

Chemisches Zentralblatt.

1925 Band II.

Nr. 18.

4. November.

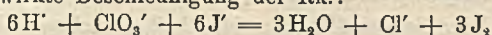
A. Allgemeine und physikalische Chemie.

G. v. Hevesy, *Über Gesetzmäßigkeiten innerhalb der seltenen Erden und der Titangruppe*. Vf. erörtert auf Grund der Quantentheorie des Atombaus das anomale Verh. des Y, das im Gegensatz zu allen anderen Elementen im natürlichen System sowohl stärker als schwächer bas. höhere Homologe hat, u. dehnt seine Überlegungen auch auf den Übergang von den seltenen Erden zur Gruppe des Ti usw. aus. Er zeigt, daß die außerordentlich große Ähnlichkeit zwischen Zr u. Hf (ähnlich auch die zwischen Nb u. Ta usw.) dem Umstand zuzuschreiben ist, daß zwischen der Kernladungszahl dieser Elemente ein Unterschied von 32 Einheiten besteht, während er bei den Elementenpaaren Y-La, Sr-Ba, Rb-Cs usw. nur 18 Einheiten beträgt. Eine so hohe Differenz in der Größe der Kernladung reicht aber hin, um zum großen Teil den Unterschied in der Bindungsstärke der Valenzelektronen auszugleichen, der dadurch entstanden ist, daß den Valenzelektronen beim Hf eine höhere Quantenzahl zukommt als beim Zr. Um ferner die Frage zu entscheiden, ob die Bindungsstärke der Valenzelektronen der Glieder der Ce-Gruppe mit steigender Ordnungszahl zunimmt, bestimmt Vf. nach der Schwebemethode die D. der Oktohydrate der *Sulfate* vom Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb u. Cp u. berechnet daraus ihr Molekularvol. Es findet stets eine Abnahme des Molekularvol., also eine stärkere Bindung der äußeren Elektronen des Ionenrestes u. wohl auch der Valenzelektronen statt, doch ist diese Zunahme abnorm klein beim Übergang vom Sm zum Eu u. bei demjenigen vom Yb zum Cp, also beim Übergang vom 5. zum 6. u. vom 13. zum 14. Glied der Gruppe. (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 147. 217—32. Kopenhagen, Univ.)

BÖTTGER.

L. Pissarszewski, *Katalyse als mechanische Wirkung der Elektronen*. (Vgl. *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* 54. 798; C. 1925. I. 201.) Da jeder chem. Rk. eine Ionisation der Reaktionsteilnehmer vorangeht, so liegt es nahe, die Katalyse durch Erhöhung dieser Ionisation zu erklären, die durch Zusammenstöße mit den Elektronen des Katalysators oder mit den von demselben emittierten Elektronen bewirkt wird. Zur Prüfung der Hypothese wurden folgende Verss. angestellt: Mit **E. Schulz**: man maß die Geschwindigkeit der Wasserbildung im Knallgas bei Ggw. von einem Pt-Blech; sie nahm zu, wenn das Blech ultraviolett Strahlen ausgesetzt wurde. Die Bestrahlung des Knallgases ohne Pt ist wirkungslos. Legt man an das Blech eine positive oder negative Spannung an, so wird die Katalyse gebremst, weil es — im ersten Falle — infolge des Fortganges der Elektronen an Sauerstoffionen mangelt, im zweiten Falle — weil sich die überschüssigen Elektronen mit H unter B. von H⁺-Ionen verbinden, die von gleichnamigen O⁻-Ionen abgestoßen werden. Hängt man im Knallgas zwei ungleiche Pt-Platten auf, so fließt zwischen ihnen ein Strom veränderlicher Richtung — ein Beweis für die Beteiligung der Elektronen an der Katalyse. — Mit **M. Bjelenki** wurde gezeigt, daß auch die Wirksamkeit von MnO₂, Al₂O₃, PbO₂ bei der Pyrolyse des KClO₃ durch ultraviolette Bestrahlung erhöht wird. — Mit **M. Poljakow** fand Vf., daß die Feuchtigkeit die Zers. von KClO₃ verlangsamt. Sie wird dagegen beschleunigt (bezw. die Zersetzungstemp. herabgesetzt) nicht nur, wenn man MnO₂ usw. zugibt, vielmehr auch, wenn man MnO₂ in einem anderen Gefäß erhitzt u. die aus der

Substanz ausgetriebenen Gase durch KClO_3 leitet; dadurch wird die Zersetzungstemp. auf ca. 100° erniedrigt. Die aus MnO_2 entweichenden Gase sind ionisiert; es gelingt auch, die Zersetzungstemp. des KClO_3 durch Einblasen von ionisierter Luft auf ca. 200° herabzusetzen. — Taucht man in eine H_2O_2 -Lsg. zwei ungleiche Pt-Elektroden ein, so tritt eine langsame Zers. des H_2O_2 ein u. fließt zwischen den Elektroden ein Strom konstanter Richtung. Seine Stärke ist ein Maß für die Konz. (vgl. ROSENBERG, Elektron in der Chemie, 1923, u. das nächste Ref.), seine zeitliche Änderung läßt die (monomolekulare) Geschwindigkeitskonstante ermitteln. — Die durch Fe'' bewirkte Beschleunigung der Rk.:

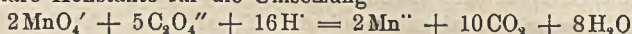


beruht darauf, daß in den Rkk.:

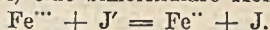


entgegengesetzt geladene Ionen zu reagieren haben, während in der obigen Rk. ein Zusammentreffen von Jod- u. Chloratanionen nötig ist; deswegen verläuft diese Rk. langsamer. — Mit F. Beresowskaja belichtete Vf. mit ultravioletten Strahlen eine in einer Saccharose- bzw. Ovalbuminlsg. befindliche Pt-Platte; es fand die Hydrolyse statt. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 1—18. Ekaterinoslaw, Berginst.) B1.

M. Rosenberg, *Bestimmung der Reaktionsordnung mit Hilfe des Reaktionsstromes*. (Vgl. vorst. Ref.). Zwei ungleich große Graphitelektroden werden ins Reaktionsgemisch eingetaucht. Solange die Rk. dauert, fließt zwischen den Elektroden ein Strom. Seine Stärke ändert sich mit der Zeit, wie die Konz. Man erhält also, wenn man die Stromstärke statt Konz. in die Formel einsetzt, eine monomolekulare Konstante für die Umsetzung



(bei Überschuß von Oxalsäure) eine bimolekulare Konstante für die Rk.:



Für die Rk. $2\text{Fe}(\text{CN})_6''' + 3\text{J}' = \text{J}_3' + 2\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ konnte keine Konstante berechnet werden (mit Pt-Elektroden). (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 19—32. Ekaterinoslaw, Berginst.)

BIKERMAN.

M. Rosenberg und M. Bjelaja, *Mechanismus der Reaktionen zwischen den komplexen Ionen und Elektronen*. (Vgl. vorst. Ref.). Muß, damit die Red. des Eisens $\text{Fe}(\text{CN})_6''' + \text{J}' \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6'''' + \text{J}$ möglich ist, das Eisenion als solches frei werden, muß also der Red. die Dissoziation $\text{Fe}(\text{CN})_6''' = \text{Fe}''' + 6\text{CN}'$ vorangehen? Die Konz. des Fe''' in einer $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ Lsg. ist so gering, daß KSCN keine Färbung erzeugt. Die Empfindlichkeit der Rk. $\text{Fe}''' + \text{J}' = \text{Fe}'' + \text{J}$ ist aber viel geringer, als die der Rhodanrk.: es findet schon in 1:15000-n. Lsg. von Fe''' keine von der Stärke nachweisbare Jodentw. statt, während man mit KSCN noch 1:300000-n. Lsgg. von Fe''' färben kann. Es wird also unmittelbar das komplexe Ion reduziert. — Besprechung des Elektronenmechanismus der Red. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 33—42.)

BIKERMAN.

F. Beresowskaja, *Elektronennatur der Isomerenumwandlungen*. (Vgl. vorst. Ref.). Manche in Ggw. von Maleinsäure verlaufende Rkk. rufen ihren Übergang in die Fumarsäure hervor (vgl. TANATAR, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1742; C. 1912. I. 1701.) Vf. meint, daß nur die Rkk. dazu befähigt sind, die durch eine intensive Elektronenwanderung in der Lsg. begleitet werden. So erfolgt die Umlagerung in einer mit Zn versetzten HCl-Lsg. Man kann aber die die Doppelbindung ausmachenden vier Elektronen auch durch konstantes elektromagnet. Feld in die stabilere Lage bringen. In der Tat nahm die Leitfähigkeit einer wss. Lsg. der Maleinsäure im Magnetfeld ab, was den Übergang in die Fumarsäure offenbart. Eine Lsg. der Fumarsäure wies unter ähnlichen Umständen gleichfalls eine Leitfähigkeitsabnahme auf; sie wird durch Verunreinigung mit Maleinsäure erklärt. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 43—64.)

BIKERMAN.

Gilbert N. Lewis und **David F. Smith**, *Die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit*. Vf. diskutiert die Theorie, daß die Geschwindigkeit einer bestimmten chem. Rk. von der Konz. der aktivierten Moll. abhängt, dabei sind aktivierte Moll. als diejenigen Moll. definiert, die mehr als ein bestimmtes Minimum an Energie besitzen, u. dieses Energieminimum ist als Aktivierungswärme definiert. Auf Grund dieser Definitionen wird gezeigt, daß die Gleichung von **ARRHENIUS** (Ztschr. f. physik. Ch. 4. 226 [1889]) für gewisse einfache Fälle genau zutrifft, u. daß sie für alle Fälle eine um so genauere Annäherung bildet, je größer die Aktivierungswärme u. je tiefer die Temp. ist. Sowohl durch Zusammenstöße als auch durch Strahlung können Moll. aktiviert werden, aber die Konz. der so entstandenen aktivierten Moll. ist viel größer als der Reaktionsgeschwindigkeit der betreffenden Rk. entspricht. Als Wirkungsradius eines Lichtquants bezeichnet Vf. die größte Entfernung eines Mol. vom Lichtquant, in welcher jenes noch die Energie der Lichtquants aufnehmen kann. Mit Hilfe dieses Wirkungsradius leitet Vf. eine Gleichung her für die Anzahl der Zusammentreffen (innerhalb dieses Radius) von Moll. u. Lichtquanten, die die zur Aktivierung erforderliche Energie besitzen. Ferner zeigt Vf. noch, daß die spezielle Theorie, daß Aktivierung durch fast monochromat. Licht erfolgt, nicht haltbar ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1508—20. Berkeley [Cal.], Univ.)

JOSEPHY.

Alfred Stock und **Werner Wustrow**, *Die Zersetzung des Kohlenoxychlorides in der Wärme*. COCl_2 erfährt beim Erhitzen außer dem bekannten Zerfall gemäß dem Schema $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$ noch einen zweiten bisher unbeachtet gebliebenen nach dem Schema $2\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CCl}_4$, u. die thermodynam. Rechnung ergibt, daß bei Atmosphärendruck im Gleichgewicht bei 400° 96%, bei 500° 83% COCl_2 nach dem 2. Schema zerfallen sein sollten. Dieser Zerfall vollzieht sich bei 400 bis 500° langsam u. ist, ähnlich dem Zerfall nach $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$, stark abhängig von katalyt. Einflüssen. Am günstigsten wirkte von den benutzten Katalysatoren (Al_2O_3 , AlCl_3 , SiO_2 , Kohle) das SiO_2 . Entgegen den Forderungen der Theorie beträgt der Zerfall noch nach stundenlangem Erhitzen höchstens einige Hundertstel. Ein Grund für diese Tatsache läßt sich mit Sicherheit zurzeit nicht angeben. Die bisherigen Messungen der Dissoziation des COCl_2 werden angesichts des geringen Betrages der 2. Dissoziation durch diese nicht entwertet, auch ist keine Aussicht vorhanden, sie zur Darst. von CCl_4 aus COCl_2 zu benutzen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 245—55. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für Chemie.)

BÖTTGER.

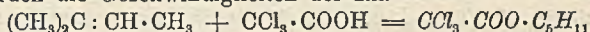
Hans v. Euler und **Thor Lövgren**, *Zur Kinetik der Oxydo-Reduktionsteilung bei Formaldehyd*. Vf. untersuchten, ob die Cannizzaroseche Rk. beim Formaldehyd durch die Salz. des sauren Substrats mit der katalysierenden Base (NaOH) vermittelt wird, ob also die Anionen des Formaldehyds als reaktionsvermittelnde Ionen auftreten. Es wurde gezeigt, daß dies der Fall ist, u. daß die Rk. bei konstant gehaltenem Alkalitätsgrad bimolekular verläuft. Ob dies nach dem Schema $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{ONa} + \text{HCHO} \rightarrow \text{HCOONa} + \text{CH}_3\text{OH}$, oder nach dem Schema $2\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{ONa} \rightarrow \text{HCOONa} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NaOH}$ geschieht, konnte noch nicht entschieden werden. Die Dissoziationskonstante des Formaldehyds bei 50° wurde zu $3,3 \cdot 10^{-13}$ bestimmt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 123—34. Stockholm, Univ.)

BÖTTGER.

G. Timofejew, *Die Reaktion zwischen Amylen und Trichloressigsäure*. 4. Mitt. Die Beständigkeit der Lösungen der Trichloressigsäure in organischen Lösungsmitteln. Die Lsgg. von $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ in Bzl. (25 u. 50°), CCl_4 , CS_2 , Aceton, Ä., Nitrobenzol u. Äthylbenzol (25°) behalten ihren Titer mehrere Monate lang; im Chlf. nimmt

der Titer gleich nach Auflsg. um ca. 2—3% ab, bleibt aber alsdann auch konstant. Die kinet. Verss. des Vfs. (vgl. TIMOFEJEW u. ANDREASSOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 838; C. 1916. I. 1015; TIMOFEJEW u. KRAWZOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 985; C. 1923. III. 831) sind also durch die Zers. der Trichloressigsäure nicht entstellt. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 102—6.) BIKERMAN.

G. Timofejew und **L. Andreassow**, *Die Reaktion zwischen dem Amylen und der Trichloressigsäure*. 5. Mitt. *Bestimmung der Reaktionsordnung*. (4. vgl. vorst. Ref.). Es wurden die Geschwindigkeiten der Rk.



bei verschiedenen Anfangskonz. gemessen; die Reaktionsordnung war in Bzl., CCl_3 , $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$, Chlf., CS_2 (25°) übereinstimmend 1,8—2,4; die Rk. ist also bimolekular. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 107—10. Charkow.)

BIKERMAN.

Xavier Waché und **Georges Chaudron**, *Einfluß thermischer und mechanischer Behandlung auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Salzsäure*. Vff. stellen fest, daß Al-Stücke gleicher chem. Zus. eine verschiedene Auflösungsgeschwindigkeit in HCl zeigen, je nachdem, in welcher Weise das Metall nach dem Schmelzen abgekühlt, wie es ausgeglüht oder gehärtet wurde. Die Messung der Auflösungsgeschwindigkeit erfolgt derart, daß würfelförmige Al-Stückchen in HCl bestimmter Konz. verbraucht u. die entwickelten Mengen von H_2 zeitlich verfolgt werden. Da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Würfeloberfläche ist,

ergibt sich die Geschwindigkeit zu $K = \frac{\sqrt[3]{V - v_1} - \sqrt[3]{V - v_2}}{t_2 - t_1}$ ($V =$ Gesamtvol.

des H_2 bei völliger Auflösung des Al-Würfels, v_1 bzw. $v_2 = \text{H}_2$ -Volumina, die nach den Zeiten t_1 bzw. t_2 entwickelt sind). Die Konstanten der Auflösungsgeschwindigkeit von verschieden vorbehandeltem Al weichen erheblich voneinander ab: so verringern sie sich wesentlich, wenn ein rohwalztes Stück einem Ausglühprozeß unterworfen wird; Rekrystallisationen u. Kornvergrößerung beeinflussen dagegen die Auflösungsfähigkeit nicht wesentlich. Härtung setzt ebenfalls die Auflösungsgeschwindigkeit herab; letztere ändert sich ferner im gleichen Sinn wie die Abkühlungsgeschwindigkeit des Metalls aus der Schmelze. Nach Ansicht der Vff. sind diese Erscheinungen darin begründet, daß die Verunreinigungen des Al (Fe, Si) je nach der Art ihrer Verteilung im Al dessen Auflösungsgeschwindigkeit modifizieren u. zwar in dem Sinne, daß letztere um so größer ist, je ungleichmäßiger die Verunreinigungen im Al verteilt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1495—97.)

FRANKENBURGER.

P. Mondain-Monval, *Über die Löslichkeit des Rohrzuckers*. Die molekulare Lösungswärme L des Rohrzuckers in gesätt. Lsg. wird nach 3 verschiedenen Methoden bestimmt. Auf dem ersten direkten Wege wird bei konstanter Temp. von 18° die Lösungswärme für verschieden konz. Lsgg. gemessen u. für die gesätt. Lsg. L zu $-1,84$ Cal. extrapoliert. Die zweite indirekte Methode, die die thermodynam. Beziehung (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 301; C. 1923. III. 520) $L = Q - D - E$ (Q anfängliche Lösungswärme, D Verdünnungswärme, E Zusatzwärme) benutzt, liefert $L = -1,76$ Cal. Bei der dritten Methode wird die Gültigkeit des Le-Chatelier-van't Hoff'schen Gesetzes: $500L \frac{dT}{T^2} + i \frac{dC}{C} = 0$ auch für konz.

Lsgg. vorausgesetzt u. daraus L berechnet. i wird aus Dampfdruckmessungen von konz. Lsgg. bei verschiedenen Temp. zu 1,79 ermittelt. Ebenso wird die Löslichkeit C des Rohrzuckers im Gebiet von 0—30° neu bestimmt. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus 3 Messungen.

Temperatur	0,9	15,8	25,6	30,5°
g Rohrzucker in 100 g H_2O .	180,5	196,0	210,5	218,0 g.

Vf. erhält mit diesen Werten $L = -1,77$ Cal. Die Abweichungen in den 3 Werten für L sind vor allem durch die Ungenauigkeit der calorimetrischen Messung verursacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 37—40.) STEINER.

H. Vixseboxse, *Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht von Isomeren*. Erwiderung auf DIMROTH (LIEBIGS Ann. 438. 58; C. 1924. II. 460). An einem Beispiel wird gezeigt, daß die van't Hoff'sche Formel leicht zu fehlerhaften Schlüssen führen kann, während die Smitsche Formel allgemein gültig ist. (LIEBIGS Ann. 442. 306—8. Gouda.) BUSCH.

F. S. Shadbolt, *Reduktion von Kohlendioxyd zu Methan*. Vf. bestätigt die Angaben von ARMSTRONG u. HILDITCH (S. 1247) betreffs TAYLORS Beobachtungen, daß bei der Red. von CO_2 zu CH_4 stets kleine, nichtsdestoweniger meßbare, Mengen von CO entstehen. (Chemistry and Ind. 44. 756.) ULMANN.

Robert S. Livingston und William C. Bray, *Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in einer sauren Chlor-Chloridlösung*. (Vgl. BRAY u. LIVINGSTON, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1253; C. 1924. I. 19.) Die Daten der freien Energien lassen erwarten, daß eine saure Chlor-Chloridlsg. die Zers. von H_2O_2 katalysiert, da für die Rkk.: $2H^+ + 2Cl^- + H_2O_2 = Cl_2 + 2H_2O$; $\Delta F_0 = -48470$ u. $Cl_2 + H_2O_2 = O_2 + 2HCl + 2H^+$; $\Delta F_0 = -32920$ die ΔF hohe negative Werte haben. Vf. untersuchen diese Katalyse des H_2O_2 (30%ig. mit Barbitursäure als Konservierungsmittel) bei 25° im Dunkeln in 0,06—4,80-n. HCl-Lsgg. u. in HCl-Lsgg., denen noch NaCl oder $HClO_4$ zugesetzt war. Zur Vermeidung einer Katalyse der Selbstzers. des H_2O_2 durch die Glaswände des Gefäßes wurden die Verss. in Wachflaschen ausgeführt, einige Messungen bei 40° wurden in Pyrexglasgefäßen unternommen. H_2O_2 wurde auch bei Ggw. konz. HCl direkt mit $KMnO_4$ titriert. In bezug auf H_2O_2 ist die Rk. genau von 1. Ordnung. Für HCl-Konz. $>0,25$ -n. wächst die Geschwindigkeitskonstante bei einer Temp.-Erhöhung von 10° auf das 3,60-fache. Bei dem „beständigen“ Zustand gilt in Lsgg. für eine Gesamtionenkonz. <1 für die Geschwindigkeit der Zers. die Gleichung:

$$-d[H_2O_2]/dt = (0,000101 \pm 0,000005) \cdot [H_2O_2][H^+][Cl^-]^2 \gamma_{HCl}$$

(γ = Aktivitätskoeffizient). In konzentrierteren Lsgg. gilt diese Gleichung nicht. Die Abweichung wird nach der Theorie von BRÖNSTED erklärt. Bei dem beständigen Zustand wurde in 4,55—5,86-n. HCl-Lsgg. die Cl_2 -Konz. bestimmt, zwischen den Konz. wurde folgende Beziehung bestätigt gefunden:

$$1,5 \times 10^{-9} = [Cl_2]/[H^+]^2[Cl^-]^2 \gamma_{HCl}^4$$

Der Mechanismus der katalyt. Zers. von H_2O_2 durch Cl_2 -Cl'-Lsgg. entspricht ganz dem durch Br_2 -Br'-Lsgg. (l. c.). Die Rk.-Geschwindigkeit von H_2O_2 mit der als Zwischenprod. auftretenden $HClO$ ist von derselben Größenordnung wie die mit $HBrO$. — Vf. diskutieren auch die Arbeit von MAASS u. HIEBERT (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 290; C. 1924. I. 2079). (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2069—82. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

L. L. Lockroy und O. S. Duffendack, *Der Niederspannungsbogen in Sauerstoff*. Eine Unters. der *Sauerstoffspektren* u. einiger Anregungspotentiale mittels des Niederspannungsbogenverf. ergab folgendes: Ionisation des Mol. beginnt bei 16,1 V. Das früher dem Atom zugeteilte Resonanzpotential bei ca. 9 V gehört dem Mol. zu. Dissoziation des Mol. u. gleichzeitige Ionisation eines Atoms tritt bei 19,5 V ein. Doppelt geladene Atomionen erscheinen in der Entladung bei ca. 50 V zum erstenmal. Ein Anfangsenergieniveau von 19,2 V wurde für die von 4870 bis etwa 2400 Å gehenden ersten negativen Banden festgestellt, das Endniveau liegt bei 16,1 Volt. Das zwischen 6583 u. 4955 Å auftretende zweite negative Bandensystem

hat das Anfangsenergieniveau von 21 V, das Endniveau ist dasselbe wie das Anfangsniveau der ersten negativen Banden. (Physical. Review. [2.] 25. 110. Linde Air Prod. Co., Univ. of Michigan.)

BEHRLE.

Oliver B. Wulf, *Mögliche Grenzen für die Dissoziationswärme des Sauerstoffs*. Vf. schließt aus den Messungen von LOCKROW u. DUFFENDACK (vorst. Ref.), daß angeregter O_2 bei Zusammenstoß mit neutralen Partikeln zwischen 16 u. 19,5 V im Sinne der Gleichung $(1) O_2 = O + O^+ + \ominus$ dissoziieren kann; die zur Dissoziation u. gleichzeitiger Ionisation verbrauchte Wärme liegt also zwischen 369 000 u. 450 000 cal/Mol. Aus dem von HOPFIELD (Nature 112. 437; C. 1923. III. 1633) gefundenen Ionisationspotential 13,56 V ergibt sich für die Ionisationswärme $(2) O = O^+ + \ominus$ der Wert 312 600 cal/Mol. Durch Subtraktion von (1) u. (2) erhält man als mögliche Grenzen der Dissoziationswärme von O_2 in 20 56 400 u. 137 400 cal/Mol. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1944—45. Cal. Inst. of Techn., Pasadena [Cal.]) KRÜ.

G. Reboul, *Untersuchung der durch Körper von hohem Widerstand bei Durchgang elektrischer Stromes emittierten Strahlung bei vermindertem Druck*. Vf. untersucht die Absorptionskoeffizienten der Strahlung, welche die von ihm beschriebenen Zellen (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 37; C. 1924. II. 2427) emittieren. Dies geschieht nach 2 Methoden. Einerseits wird der Druck des die Zelle umgebenden Gases (Luft, CO_2 , H_2) verringert u. die Änderungen des Ionisierungsvermögens der in eine Ionisierungskammer eintretenden Strahlung mit diesen Änderungen des Gasdruckes verfolgt, andererseits wird gemessen, wie sich das Ionisierungsvermögen der Strahlung bei konstantem Druck des die Zellen umgebenden Gases, jedoch bei variiert Schichtdicke desselben (= Weg von Zelle zu Ionisierungskammer) verändert. Die beiden Messungsmethoden führen zu der Ansicht, daß die von den Zellen emittierte Strahlung ein kontinuierliches Spektrum darstellt, dessen Wellenlängenbereich von einigen Hundertstel bis zu etwa einem Zwanzigstel Å sich erstreckt; mit Steigerung der an die Zellen angelegten Spannungen verschiebt sich dieser Bereich nach der Seite der kurzen Wellenlängen hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 916—19.)

FRANKENBURGER.

G. Reboul, *Über eine neue Art der Erzeugung langsamer Kathodenstrahlen*. Vf. mißt die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, welche neben kurzwelliger Strahlung aus den bereits beschriebenen Zellen großen elektr. Widerstands (vgl. vorst. Ref.) austreten. Die Geschwindigkeitsmessung erfolgt auf 2 Wegen: 1. Messung der Resonanzpotentiale, 2. mit Hilfe eines Verzögerungspotentials. Vf. schildert im einzelnen die Versuchsanordnung u. die gewonnenen Ergebnisse: es zeigt sich, daß die Elektronengeschwindigkeiten von der an die Zellen angelegten Spannung abhängig sind; so entsprechen 880 V Zellenspannung Geschwindigkeiten von 200 V, 450 V Zellenspannung solche von etwa 60 Volt. Der Geschwindigkeitsbereich der emittierten Kathodenstrahlen variiert von einigen Zehnern bis einigen Hundert Volt. Vf. vermutet in den in Umgebung der metall. Elektroden vorhandenen Räumen starken Spannungsabfalls die Quelle der emittierten kurzwelligen Strahlung u. Kathodenstrahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1735—37.) FRANKENB.

L. de Broglie und Jean Jacques Trillat, *Über eine physikalische Deutung der X-Spektren der Fettsäuren*. Die nach der Drehkrystallmethode erhaltenen X-Strahlen-Spektren der Fettsäuren (mit monochromat. K_{α} -Strahlung des Fe) stellen eine Reihe von Streifen dar, die sämtliche voneinander gleiche, der Zahl der CH_2 -Gruppen in der Kette des Mol. entsprechende Abstände aufweisen. Sie entsprechen den aufeinanderfolgenden Ordnungen der verwendeten Strahlung, wobei die Reflexionswinkel durch das Braggsche Gesetz: $2d \sin \vartheta = n\lambda$ gegeben sind. Im Gegensatz zu den bei n. Krystallen, z. B. beim Steinsalz vorliegenden Verhältnissen sind hier die ungeraden Ordnungen bedeutend intensiver als die geraden, weiterhin nehmen sowohl die geraden als auch die ungeraden Ordnungen regelmäßig an Intensität

ab, je höher die Ordnung n der Reflexion ist. Vf. geben für diese Erscheinung, daß die Phasenänderungen zwischen 2 Netzebenen statt $n\pi$ (wie bei n Krystallen) $(n + 1)\pi$ beträgt, folgende Deutung: Das Krystallgitter der Fettsäuren stellt ein Medium homogener Elektronendichte dar, welches durch parallele Ebenen durchsetzt wird, in denen aufeinanderfolgend die Elektronendichte jeweils beträchtlich größer u. jeweils geringer ist wie im „homogen besetzten“ Teil. Letzterer wird von Vf. mit dem von den CH_2 -Ketten eingenommenen Raum identifiziert, die Ebenen stärkerer Besetzung mit den von COOH -Gruppen besetzten Flächen, diejenigen schwächerer Besetzung mit den Flächen, welche die endständigen CH_3 -Gruppen benachbarter Moll. trennen. Vf. legen dar, wie bei Annahme einer derartigen Struktur des Krystallgitters der Fettsäuren die erwähnte Phasendifferenz auftreten muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1485—87.)

FRANKENBURGER.

H. Deslandres, *Ergänzende Untersuchungen über die Struktur und Verteilung der Bandenspektren*. Vf. weist auf frühere Unterss. hin, denen zufolge in einer großen Zahl von Bandenspektren (Absorptions- u. Emissionsspektren) die Frequenzzahl der maximalen Absorption bezw. Emission ein Vielfaches der „elementaren Frequenz“ $d_1 = 1062,5$ ist (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 745. 1361; C. 1920. I. 600. 601). Es wird gezeigt, daß die Formeln, welche die Feinstruktur der Bandenspektren darstellen, diese Frequenzzahl als Konstante aufnehmen. Vf. geht weiterhin auf die infraroten Absorptionsspektren ein; auch bei ihnen findet sich die elementare Frequenz bezw. ein ganzzahliges Vielfaches derselben als Grundschwingung. Eine krit. Zusammenstellung der Hauptbanden der Spektren von O_2 , CO , HCN , NH_3 , H_2O u. CH_4 ergibt die Beziehung, daß sie sich durch die Formel

$$K = q \frac{d_1}{r \times s}$$
 darstellen lassen; hierbei ist q eine ganze Zahl, $d_1 =$ elementare

Grundfrequenz, r eine ganze Zahl u. s gleich der Zahl der Atome, welche das betreffende Mol. enthält. Eine tabellar. Zusammenstellung gibt numer. Angaben für die Hauptfrequenzen der entsprechenden Bandenspektren, aus denen die Beziehung hervorgeht. Es wird eine Theorie für die angegebene Formel aufgestellt, welche darauf hinausläuft, daß die Bandenspektren sowohl von Atomen als auch von Moll. emittiert zu werden vermögen, u. daß durch das Zusammentreten von s einzelnen Atomen, deren Grundschwingungen gleich sind ($= d_1$), zu einem Mol. eine Überlagerung zu einer Gesamtschwingung d_1/s eintritt. Die harmon. Oberschwingungen besitzen dann die Frequenzen d_1/s bis $q \cdot d_1/s$ u. bei Assoziation der Moll. zu größeren, aus $1,2,3 \dots r$ einzelnen Moll. bestehenden Komplexen ergibt sich dann die gesamte Frequenz zu $\nu = q/r \times d_1/s$. Vf. erörtert diese Verhältnisse eingehend am Beispiel des Wasserdampfes, dessen gemessene Frequenzen sich befriedigend in die vom Vf. gefundene Gesetzmäßigkeit einordnen lassen. Weiterhin verweist Vf. darauf, daß die Frequenzintervalle zwischen den sekundären Maxima gewisser Absorptionsbanden gleiche, ganzzahlige Bruchteile der elementaren Grundfrequenzen darstellen. In einer theoret. Betrachtung wird die Ansicht vertreten, daß die elementare Grundfrequenz nicht dem He-Kern zuzuschreiben ist, sondern der „Abschirmungssphäre“, welche durch die den Atomkern umgebende Elektronenhülle gebildet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1454—60. 1980—86.) FRANKENB.

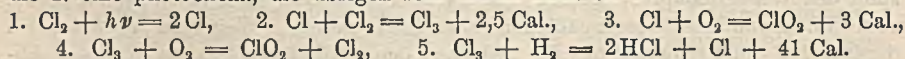
W. Kuhn, *Über die Gesamtstärke der von einem Zustande ausgehenden Absorptionslinien*. Theoret. mathemat. Ableitung eines quantentheoret. Summengesetzes, wonach die Gesamtintensität der von einem Absorptionsgebiet umfaßten Linien in Beziehung steht zu der Anzahl von Elektronen, welche mit der Gesamtheit der von ihnen wesentlich abhängigen Übergangsprozesse mit dem genannten Absorptionsgebiet verknüpft sind. (Ztschr. f. Physik 33. 408—12. Kopenhagen, Univ.) UL.

A. Perot und M. Collinet, *Änderungen der Wellenlänge der Absorptionslinien des Jods mit der Dichte*. Vf. stellt mittels einer besonders ausgearbeiteten Interferenz-

methode fest, inwieweit die Wellenlängen der Absorptionslinien des *J*-Dampfes mit dessen DD. sich ändern. Zwei zylindr. evakuierete Röhren von gleichem Durchmesser, jedoch verschiedener Länge werden mit der gleichen Menge von festem *J* beschickt u. bis zur völligen Verdampfung desselben erhitzt (auf 180°). Die Messungen zeigen, daß die Beziehung $\delta\lambda/\lambda = a \cdot \delta\rho$ gilt ($\delta\lambda$ = Verschiebung der Absorptionslinie, λ = Wellenlänge der Absorptionslinie, $\delta\rho$ = Dichteänderung). Für die DD. $\rho = 0,16 \cdot 10^{-4}$ bis $\rho = 1,96 \cdot 10^{-4}$ ergibt sich $\delta\lambda/\lambda$ zu etwa $2 \cdot 10^{-6}$; der Wert der Konstanten *a* beträgt $12 \cdot 10^3$. Es zeigt sich somit, daß mit steigenden DD. des *J*-Dampfes die Wellenlänge der Absorptionslinie ansteigt. Verss., welche unter den gleichen Bedingungen mit nicht evakuirten, also neben dem *J*-Dampf Luft enthaltenden Röhren ausgeführt werden, zeigen, daß die Wellenlängenänderungen dieselben bleiben u. somit nur der Partialdruck des *J*-Dampfes für dieselben maßgebend ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 2030—32.) FRANKENB.

S. Pina de Rubies, *Neue Linien des Lanthans im Bogenspektrum bei normalem Druck zwischen 3100 und 2200 Å*. Vf. mißt mit Hilfe eines Quarzspektrographen von starkem Auflösungsvermögen das Bogenspektrum des La im Gebiet von $\lambda < 3000 \text{ Å}$. Dauer der Aufnahmen beträgt etwa 2 Min., der Röhrenstrom 4 bis 8 Amp. Als Präparat wird das Oxyd des La benutzt, welches sehr saubere Spektren liefert. Vf. bringt eine tabellar. Zusammenstellung der gefundenen Linien sowie ihrer Intensitäten (215 Linien); einige davon wurden bereits im Funkenspektrum festgestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1478—81.) FRANKENBURGER.

J. Cathala, *Über den Mechanismus der Chlorwasserstoffsynthese im sichtbaren Teil des Spektrums*. Von COEHN u. JUNG (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 705; C. 1924. II. 1314) wurde gezeigt, daß die photochem. B. von HCl sich im sichtbaren Teil des Spektrums nur bei Ggw. von Wasserdampf mit einem Partialdruck von 10^{-5} mm Hg aufwärts vollzieht. Die von COEHN u. JUNG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 697; C. 1924. I. 12) gegebene theoret. Deutung dieser Tatsache wird von dem Vf. als unverträglich mit dem vorliegenden Vers.-Material angesehen. Er schlägt daher einen Rk.-Mechanismus vor, bei dem der Wasserdampf nicht — wie bei COEHN u. JUNG — direkt in die Rk. eingeht. Das Wassermol. besitzt ein starkes Dipolmoment u. daher in einer gewissen Umgebung, seiner Wirkungssphäre, ein starkes elektr. Feld. Der Radius dieser Wirkungssphäre wird proportional der Intensität des Lichtes angenommen. Innerhalb der Wirkungssphäre des Wasserdampfmol. soll die Rk.-Fähigkeit zwischen anderen Molekeln so erhöht werden, daß sich dort Rkk. vollziehen können, die sonst nur sehr schwer oder gar nicht stattfinden. Der gesamte Rk.-Verlauf wird durch die folgenden 5 Rkk. dargestellt, von denen nur die 1. eine photochem., die übrigen rein therm. Rkk. sind.



Von diesen Rkk. soll die 5. in der oben beschriebenen Weise durch das elektr. Feld des Wasserdampfdipols katalysiert werden. Die Existenz des Chlorozons Cl_3 scheint dem Vf. durch VENKATARAMAIAH (Journ. of Phys. Chem. 27. 74; C. 1923. III. 348) u. BODENSTEIN (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 414; C. 1924. II. 1306) sichergestellt. Die gewonnene Formel für $d[\text{HCl}]/dt$ steht in Übereinstimmung mit Verss. von CHAPMAN (Journ. Chem. Soc. London 123. 3062; C. 1924. I. 1334). Vf. berechnet die Abhängigkeit von $d[\text{HCl}]/dt$ von der Intensität *I* des absorbierten Lichtes u. findet Proportionalität mit $I^{1/2}$, die durch frühere Messungen von BALY u. BACKER (Journ. Chem. Soc. London 119. 653; C. 1921. III. 534) experimentell als erwiesen angesehen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 33—36.) STEINER.

Pierre Daure, *Bestimmung der Avogadrochen Zahl mittels der durch Äthylchlorid verursachten Zerstreuung des Lichtes*. Vf. unternimmt eine Best. der Avogadrochen Zahl mittels Messung der Lichtzerstreuung durch gasförmiges Äthyl-

chlorid. Eine kreuzförmige Glasröhre wird bei 19° u. einem Druck von 750 mm Hg mit C₂H₅Cl gefüllt u. in der Richtung des einen Schenkels von einem konvergenten, durch ein Grünfilter hindurchtretenden Strahlenbündel durchleuchtet. Mit Hilfe einer opt. Anordnung (totalreflektierendes Prisma, Lummersches Prisma, Grauscheiben u. Nicols) wird das Verhältnis der Intensität der direkt hindurchgegangenen zu derjenigen der in senkrechter Richtung zum Primärstrahl abgelenkten Strahlung gemessen. Hieraus läßt sich mit Hilfe des Einsteinschen Ansatzes, welcher die Abweichungen des zerstreuen Mediums vom idealen Gaszustand berücksichtigt, die Avogadro'sche Zahl *N* berechnen. Sie ergibt sich innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Methode zu $N = (6,5 \pm 0,65) \cdot 10^{23}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 2032—34.)

FRANKKENBURGER.

Y. Rocard, *Diffusion des Lichts in Flüssigkeiten*. Mathemat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 212—13.)

ENSZLIN.

B. de Malleman, *Elektrische Doppelbrechung des Limonens*. Vf. beschreibt Einzelmessungen betreffend die elektr. Doppelbrechung des *Limonens* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 380; C. 1924. II. 11); aus ihnen geht hervor, daß die Rotationsdoppelbrechung des *Limonens* im elektr. Feld innerhalb der Genauigkeit der Meßmethode konstant bleibt. Das Vorzeichen der elektr. Doppelbrechung des *Limonens* ist dasselbe wie für CS₂, d. h. es weist positive elektr. Doppelbrechung auf. Die Kerrkonstante ergibt sich zu $6,5 \times 10^{-8}$ ($t = 15^\circ$, $\lambda = 0,546 \mu$) u. liegt zwischen den für Bzl. u. Toluol ermittelten Werten; die des *Pinens* übersteigt sie um das Vierfache. Dies ist anscheinend auf das Vorhandensein einer Doppelbindung im Mol. außerhalb des Ringes zurückzuführen, das gegenseitige Verhältnis der Doppelbrechungen der beiden Verb. ist von der gleichen Größenordnung wie das Verhältnis der Doppelbrechungen von Campher u. Carvon, obgleich die absol. Werte für die letzteren Verb. infolge des Vorhandenseins der Ketogruppe bedeutend höher sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1483—85.)

FRANKENBURGER.

R. Lucas, *Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen*. An einer Reihe von Camphern wurde festgestellt, daß das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]$ als Funktion der Wellenlänge für 3 verschiedene Lösungsm. A, B u. C der Beziehung

$$\frac{\delta}{\Delta} = \frac{[\alpha]_A - [\alpha]_B}{[\alpha]_A - [\alpha]_C} = \text{const. genügt. Die Beziehung ist besonders gut erfüllt,}$$

wenn das Lösungsm. B ein Gemisch von A u. C ist. Als Beispiel ist $[\alpha]$ von *Campher* für 7 Wellenlängen von $\lambda = 670,8 \text{ m}\mu$ bis $\lambda = 435,8 \text{ m}\mu$ in Benzol, cyclohexan u. einem Gemisch von beiden Lösungsm. angegeben. Die Konstanz von δ/Δ ist gut erfüllt. Es wird ferner die physikal. Bedeutung der Beziehung $\delta/\Delta = \text{const.}$ diskutiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 45—47.)

STEINER.

L. Meunier und André Bonnet, *Über die Fluoreszenz des Fisetins unter der Woodschen Strahlung. Anwendungen*. Die als Gerbstoffe dienenden Vegetabilien (Eichenrinde, Mimosenrinde, Wurzelbaum- u. Kastanienrinde, Sumachholz, Galläpfel usw.) zeigen im Woodschen Licht, d. h. in der von einer Ultraviolettlampe ausgehenden, durch ein mit Ni-Oxyd gefärbtes Glas gefilterten Strahlung keine Fluoreszenz, hingegen fluoreszieren frische Schnittflächen von Quebracho Coloradoholz aus Südamerika u. Tizeraholz aus Marokko mit stark gelbem Licht. Wss. Extrakte dieser Holzarten zeigen die Fluoreszenz nicht mehr. Hingegen tritt sie wieder sehr stark auf, sobald man in diese Lsgg. geeignete Adsorbentien wie Filtrierpapier, Wolle, Baumwolle, Viscose, denitrierte Nitrocellulose- oder Acetylcelluloseside einträgt. Besonders die letztere zeigt nach Verbringen in den Extrakt eine starke, rein gelbe Fluoreszenz. Die Rk. ist so empfindlich, daß sie noch auftritt, wenn Äthylcellulose in eine Lsg. getaucht wird, welche 10 mg Quebrachohol-extrakt (mit Sulfitlsg. von 30° Bé. behandelt) auf 100 cem W. enthält. Mit Hautpulver ist die Fluoreszenzrk. schwächer u. weniger charakter. Die Metallacke, die

sich aus den entsprechenden Salzen u. den wss. Lsgg. der Holzextrakte in Ggw. von Kochsalz u. Na-Acetat bilden, zeigen keinerlei Fluoreszenzeffekte. Der Umstand, daß das Quebracho- u. Tizerahholz als einzige gerbende Vegetabilien diese Erscheinungen zeigen, wird von Vf. damit erklärt, daß in diesen neben dem n. Catechin noch eine gelbe im Fiset Holz des Gerbersumach vorhandene Substanz enthalten ist. In der Tat zeigen das Holz des Gerbersumach u. Extrakte aus demselben dieselben Fluoreszenzerscheinungen wie das Quebracho- u. Tizerahholz. Vf. zeigen, daß diese Rkk. dazu dienen können, in einem Gemisch aus Pyrogallol- u. Catechingerbstoffen Extrakte von *Quebracho-* u. *Tizerahholz* dadurch identifizieren zu können, daß ein eingebrachtes Stückchen Acetylcellulose oder Filtrierpapier im ultravioletten Licht die gelbe Fluoreszenz aufweist. Ebenso gelingt es nachzuweisen, ob ein gegerbtes Leder mit Quebracho- oder Tizerahholz behandelt wurde, was Rückschlüsse daraufhin gestattet, ob dieses Leder einer Schnellgerbung mit diesen Lsgg. oder einer Langsamgerbung mit Eichenholzextrakt unterworfen worden war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 2038—40.) FRANKENBURGER.

Erich Tiede und **Henriette Tomaschek**, *Über das aktivierende Element im leuchtenden Borstickstoff*. Geringste Mengen von Kohlenstoff bewirken die Aktivierung von *Borstickstoff*, während die bei den Oxyd- u. Sulfidphosphoren so wirksamen Metalle Bi, Cu, Mn, Sb, auf die Lumineszenzfähigkeit des Borstickstoffs keinen bestimmaren Einfluß ausüben. Ein aus reinsten Rohstoffen hergestellter Borstickstoff zeigte keinerlei Phosphoreszenz. Bei der Herst. aus Borsäure u. Harstoff wurden, wenn den Ausgangsmaterialien geringe Mengen organ. Substanzen wie Weinsäure, Zucker zugesetzt wurden, stets hoch aktive Präparate erhalten. Auch Terephtalsäure, Oxynaphtoesäure verhalten sich ähnlich. Kohlenstoff als Graphit oder Diamant bei der Herst. zugegeben übt keinen nachweisbaren Einfluß aus. Auch eine Aktivierung bereits hergestellten inaktiven Borstickstoffs durch erneutes Glühen unter Zugabe von organ. Substanzen ist möglich. Die physikal. Eigenschaften der erhaltenen Prodd. werden eingehend besprochen u. in einer Tabelle zusammengestellt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 111—122. Berlin, Univ.) FREITAG.

Robert Döpel, *Über den selektiven Photoeffekt am Strontium*. Am Sr-Spiegel (durch Niederschlagen des Dampfes auf einer Glasplatte hergestellt) wurde der selektive Photoeffekt nachgewiesen: die Elektronenmenge pro Einheit des einfallenden Lichtes nimmt mit steigender Wellenlänge stetig ab, wenn der elektr. Vektor senkrecht zur Einfallsebene schwingt, sie erfährt ein Maximum, wenn er in der Einfallsebene liegt. Das Maximum befindet sich bei ca. 340 m μ , ist aber wohl durch den untergelagerten n. Photoeffekt in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben. (Ztschr. f. Physik 33. 237—45. Göttingen, Univ.) BIKERMAN.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

J. Heyrovský, *Über die physikalische Bedeutung der elektrolytischen Lösungstension*. (Vgl. S. 894.) Vf. entwickelt einen thermodynam. Kreisprozeß, mittels dessen auf die Größe der Lösungstension bei Elektrodenvorgängen geschlossen werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1655—58.) FRANKENBURGER.

Hans Kleine, *Widerstandsänderungen eines Platin- und eines Eisendrahtes im Hochvakuum in Abhängigkeit von der Gasbeladung*. Vf. untersucht die Widerstandsänderungen eines Fe- u. eines Pt-Drahtes in Abhängigkeit vom Gasgehalt im Hochvakuum u. in der Atmosphäre. Die Messungen werden graph. wiedergegeben. Bei beiden Metallen ändert sich der Widerstand in gleichem Sinne. Einer Gasabgabe entspricht eine Widerstandsabnahme, einer Gasaufnahme eine Widerstandszunahme. Die Widerstandsänderungen erfolgen anscheinend in linearer Abhängigkeit von der Gasbeladung; u. zwar entsprechen einer Änderung von $1 \cdot 10^{-4} \Omega$ beim Fe eine

Änderung der Gasbeladung von $5 \cdot 10^{-4}$ Volumenteilen, beim Pt $2 \cdot 10^{-2}$. Der Widerstand des Pt-Drahtes nahm während einer Gesamtglühdauer von 1200 Min. um 12% in linearen Stufen ab. Beim Fe-Draht ließen sich Widerstandsänderungen bereits durch bloße Druckänderungen erzielen. Beim Pt, der vorher in H₂ geglüht war, waren Widerstandsänderungen (größere Gasabgaben) dagegen nur durch starkes Glühen in einem weitgehendst entgasten Hochvakuumraum zu erreichen. Der Temp.-Koeffizient des Pt-Drahtes wurde bei einer Temp. von 16–45° untersucht, doch lassen sich daraus keine Schlüsse über den Einfluß der Gasbeladung ziehen. (Ztschr. f. Physik 33. 391–407. Wien, Univ.)

ULMANN.

J. Bureau, *Untersuchung über die Verdrängung einiger organischer Säuren aus ihrem Natriumsalz mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen.* Nach einer von DUTOIT angegebenen Methode läßt sich der Säuregehalt von Na-Salzen schwacher Säuren mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmen. Man fügt zur wss. Lsg. des Na-Salzes nach u. nach HCl hinzu u. bestimmt nach jeder Zugabe die Leitfähigkeit. Ist alle Säure in Freiheit gesetzt, so liefert weitere Zugabe von HCl eine sehr starke Änderung der Leitfähigkeit. Vf. untersucht nach dieser Methode von einwertigen Säuren das Na-Salz der Propionsäure u. der Buttersäure, von zweiwertigen Säuren das Na-Salz der Malonsäure, Glutarsäure u. Bernsteinsäure, außerdem werden Gemische von Acetat u. Propionat u. Acetat u. Succinat untersucht. Die Versuchsfehler werden am kleinsten, wenn man die Methode abändert u. nach u. nach zur verd. HCl-Lsg. die konz. Lsg. des Na-Salzes hinzufügt. Bei einwertigen Säuren, deren Dissoziationskonstante $K \leq 10^{-5}$ ist, beträgt der Fehler bis zu Verdünnungen von $n/400$ 1%. Die Methode des Vfs. liefert für Säuren, deren $K = 10^{-4}$ ist, genaue Werte. Bei zweiwertigen Säuren mit den Konstanten $K_1 = 10^{-6}$, $K_2 = 10^{-2}$ oder 10^{-3} schwankt der Fehler zwischen 2 u. 4%. Auch hier liefert die abgeänderte Methode genaue Werte. Bei schwachen zweiwertigen Säuren mit annähernd gleichen Konstanten ($K_1 = 10^{-5}$, $K_2 = 10^{-5}$ ist der Fehler 5–6%, wenn man mit $n/100$ -Lsgg. arbeitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 42–44.)

STEINER.

L. Riéty, *Elektromotorische Filtrationspotentiale.* Vf. berichtet über Messungen der EKK., welche bei der Filtration von Lsgg. von Elektrolyten auftreten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2246; C. 1924. II. 1487). Es werden tabellar. die Potentiale angeführt, welche sich bei Filtration von Lsgg. von Fe-Salzen (10 g Salz pro 1 l Lsg.) ergeben, die in einer Glascapillare einem Druck von 25 at. unterworfen werden. Messungen der Potentialdifferenzen, die zwischen der in die Capillare eintretenden, andererseits der aus derselben austretenden Fl. bestehen, ergeben, daß — abgesehen vom Fe-Lactat die Lsgg. der Fe-Salze der einbas. Säuren (FeCl₂, FeCl₃, FeBr₃, FeJ₃, Fe(NO₃)₃) beim Austritt negative, die der 2- u. 3-bas. Säuren (FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃, glycerinphosphorsaures Fe, Fe-Ammoniumcitrat, Fe-K-Tartrat) positive Ladungen aufweisen. Dies gilt auch für das Fe-Kakodylat, -Oxalat u. Fe-Ammoniumtartrat, ebenso für die Cu-Salze; (CuSO₄, CuCl₂, CuBr₂, Cu(NO₃)₂, Cu-Acetat). Diese Erscheinungen lassen sich befriedigend mit Hilfe der Perrinchen Ansichten über die elektr. Aufladung einer nichtmetall., von einer Elektrolytlsg. umspülten Wand erklären; daneben muß die Löslichkeit des Glases im W. u. die Hydrolyse der untersuchten Salze berücksichtigt werden. Verss. des Vfs. mit zwei, nicht der Hydrolyse unterworfenen Salzen (HgCl₂ u. Hg(CN)₂) erweisen, daß die Lsgg., auch bis zu den höchsten Konz., stets positive Ladungen transportieren. Die hierbei auftretenden EKK. sind besonders groß: so liefert eine, 50 g HgCl₂ pro Liter enthaltende Lsg. unter einem Druck von 25 at. ein Potential von 2,44 V, eine solche von Hg(CN)₂ derselben Konz. bereits unter einem Druck von 4 at. ein Potential von 4,5 V. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 2026 bis 2027.)

FRANKENBURGER.

Luise Lange, *Über den Zusammenhang zwischen dem dielektrischen Verhalten und den molekularen Assoziationen einiger Flüssigkeiten.* Es wurden die DEE. der Gemische: Nitrobenzol + Bzl., + Toluol, + CS₂; Pyridin + Bzl.; Ä. + Bzl.; Propylalkohol + Bzl., + Toluol; *n*-Butylalkohol + Bzl.; *i*-Butylalkohol + Bzl.; Dimethyläthylcarbinol + Bzl. u. *i*-Amylalkohol + Bzl. bei verschiedenen Temp. (18 bis 100°) gemessen. Daraus lassen sich die Molekularpolarisationen $M(DE. - 1)/D.(DE. + 2)$, worin M das Mol.-Gew. bedeutet, u. — nach Abzug der Mol.-Refr. — die von Dipolen herrührenden Polarisationen ermitteln. Da der Dipolenanteil sich konzentrations- u. anders temperaturabhängig erweist, als es die Debyesche Theorie der Dielektrica verlangt, so muß Assoziation angenommen werden, die das Dipolmoment herabsetzen oder erhöhen kann. Die Assoziation selbst nimmt mit Verd. u. mit steigender Temp. ab. Bei Extrapolation auf die Konz. 0 findet man folgende Dipolmomente ($\times 10^{-18}$): Nitrobenzol 3,84, Pyridin 2,11, Ä. 1,22, Propylalkohol 1,53, Butylalkohol 1,65, *i*-Butylalkohol 1,72, Dimethyläthylcarbinol 1,83, *i*-Amylalkohol 1,76. (Ztschr. f. Physik 33. 169—82. Oxford, Ohio, Ver. St.) BIKERMAN.

John Bright Ferguson, *Eine magnetische Form von Ferrooxyd.* Reines FeO zeigt bei Temp. von 570—630° magnet. Eigenschaften, welche an die des Magnetits heranreichen. Über 630° verschwindet der Magnetismus wieder. Ob dieses magnet. FeO eine instabile Phase ist, kann nicht entschieden werden. (Journ. Washington Acad. of Sciences. 15. 279—80. Toronto, Univ.) ENSZLIN.

Raymond Chevallier, *Über das ferromagnetische Eisenoxyd.* Vf. findet bei einigen natürlichen Mineralien erhöhtes magnet. permanentes Moment u. stellt fest, daß dieses einem Eisenoxyd zuzuschreiben ist, welches gleichförmig in dem Mineral verteilt ist. Vf. sucht dieses Oxyd auf künstlichem Wege zu erhalten: ein im Handel befindliches schwarzes leichtes Eisenoxyd, welches nahe der Formel Fe₃O₄ entspricht (es enthält 0,65 Teile Fe₂O₃ u. 0,35 Teile FeO statt der theoret. Menge 0,69 Teile Fe₂O₃ u. 0,31 Teile FeO) wird an der Luft erhitzt. Eine sehr kleine Menge metall. Fe ist weiterhin in dem Prod. enthalten; dieses läßt sich nicht durch Gasentw. beim Auflösen des Prod. in Säure nachweisen, dagegen mittels der Ausfällung einer kleinen Menge Cu bei Berührung des Pulvers mit einer Cu-Lsg. Bei etwa 350° beginnt plötzlich die Oxydation des Pulvers unter Aufglühen der gesamten Oberfläche; dies ist auch der Fall, wenn das schwarze Eisenoxyd von freiem Eisen befreit worden ist. Es entsteht hierbei ein Fe₃O₄, welches etwas gelblicher als das übliche Präparat ist u. bei der Analyse keinen Gehalt an FeO u. Fe mehr zeigt. Ein Vergleich der magnet. Eigenschaften des ursprünglichen schwarzen Oxyds mit denen des entstandenen Fe₃O₄ zeigt, daß die bei plötzlicher Magnetisierung in Erscheinung tretenden ferromagnet. Eigenschaften sich nicht ändern, hingegen der verbleibende permanente Magnetismus für das entstandene Oxyd beträchtlich höher ist. Vf. untersucht weiterhin den Einfluß der Temp. auf die magnet. Eigenschaften des letzteren Körpers durch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen auf Temp. zwischen 400 u. 750°: zwischen 600 u. 700° verringert sich der Ferromagnetismus stark, ohne jedoch völlig zu verschwinden; bei noch höherem Erhitzen auf 900° bildet sich wieder ein stark ferromagnet. Körper, vermutlich infolge B. von Magnetit aus Fe₂O₃. Auch die Dauer des Erhitzens ist auf die schließlich erhaltenen Werte der magnet. Eigenschaften von Einfluß. Die Veränderung der magnet. Eigenschaften mit der Temp. ist anscheinend reversibel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1473—75.) FRANKENBURGER.

Marcel Peschard, *Über die Magnetisierung der Ferro-Nickelverbindungen. (Thermomagnetische Eigenschaften.)* Vf. zieht aus dem magnet. Verh., besonders aus der Reversibilität bzw. Irreversibilität der Magnetisierungskurven von Eisen-Nickellegierungen Rückschlüsse auf die physikal.-chem. Vorgänge innerhalb derselben, vor allem werden die ausgesprochen physikal. Veränderungen der Magnetisier-

barkeit („Curie-Punkte“) von den allotropen Umwandlungen, z. B. von β - in γ -Eisen zu trennen versucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1475—78.) FRANKENBURGER.

Marcel Peschard, *Über die Magnetisierung des Ferronickels (Sättigung und atomare Momente)*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Sättigungsgrenze σ der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Zus. der Legierung bei $+16$, -79 u. -188° gemessen. Der Verb. Fe_2Ni entspricht ein sehr scharfes Minimum, der Verb. Fe_3Ni_2 ein schwaches, der Verb. $FeNi_3$ ein schwacher Knick. Bei Extrapolation auf -273° mittels der Formel $\sigma_T = \sigma_0 - KT^2$ ergibt sich, daß Fe_3Ni u. Fe_3Ni_2 je 9 Magnetonen enthalten; $FeNi_2$ enthält $20/3$ Magnetonen. Zwischen Fe u. Fe_3Ni gehorcht σ der Mischungsregel nicht, was vielleicht damit im Zusammenhang steht, daß sich das Gleichgewicht in diesem Gebiet nur sehr träge einstellt. Zwischen Fe_3Ni_2 u. $FeNi_3$ sowie zwischen $FeNi_2$ u. Ni gilt für σ die Additivitätsregel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1836—38.)

BIKERMAN.

Erich Koernicke, *Bestimmung der Dissoziationswärme von Quecksilbermolekülen aus den Bandenspektren des Quecksilberdampfes*. Es wurde angenommen (vgl. FRANCK u. GROTRIAN, Ztschr. f. techn. Phys. 3. 194 [1922]), daß die Absorptionsbande des Hg-Dampfes bei $2539,4 \text{ \AA}$ von Hg_2 -Moll. herrührt u. daß die Absorption jedes einzelnen Mol. von der Temp. u. dem Druck (im untersuchten Bereich) unabhängig ist. Dann kann man aus der Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit der Absorption auf die Druck- u. Temperaturabhängigkeit der Assoziation im Hg-Dampf schließen; eine Anwendung der Reaktionsisochore liefert alsdann die Dissoziationswärme. — Die Absorptionsintensität wurde durch Aufnahmen einer Tantallampe durch Hg-Dampf hindurch u. Messung der Schwärzung ermittelt. Die Temp. betrug $205-727^\circ$, der Dampfdruck $20-66 \text{ mm Hg}$. — Ergebnis: die Dissoziationswärme $Hg_2 \rightarrow 2Hg$ ist ca. 1400 cal. (Ztschr. f. Physik 33. 219—30. Göttingen, Univ.) BIKERMAN.

Germaine Cauquil, *Thermochemisches Studium der Natriumverbindungen des cyclo-Hexanols*. Durch mehrstd. gelindes Kochen von 7 bis 8 Moll. Cyclohexanol mit 1 Mol. Na die in Nadeln kristallisierende Verb. $C_6H_{11}ONa \cdot 5C_6H_{11}OH$, die beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf $150-160^\circ$ in das *Na-cyclo-Hexanolat*, weißes Pulver, übergeht. Dieses Prod. enthält noch ca. 4% Na-Salz einer organ. Säure. — In verd. Lsgg. reagieren cyclo-Hexanol u. NaOH nicht miteinander. Die beim Vermischen von gleichen Teilen $1/4$ -n. Lsgg. auftretende Wärmetönung = $-0,054$ cal. ist gleich der Verd.-Wärme der NaOH = $-0,06$ cal. — Für die Schmelzwärme des cyclo-Hexanols (F. $24,35^\circ$) wurde auf direktem Wege gefunden $0,427$ cal., für die Lösungswärme des festen Na-cyclo-Hexanolats $13,88$ cal. Daraus folgt für den Vorgang: $C_6H_{11}OH$ (fest) + Na (fest) = H (Gas) + $C_6H_{11}ONa$ (fest) die Wärmetönung + $32,486$ cal., wovon wegen des Gehalts an fettsaurem Salz $0,494$ cal. abzuziehen sind. Die Acidität des cyclo-Hexanols wird also durch den Wert $31,992$ cal. ausgedrückt. — Die Lösungswärme der Verb. $C_6H_{11}ONa \cdot 5C_6H_{11}OH$ beträgt $7,99$ cal. Die beim Vermischen von 1 Teil $1/10$ -n. $C_6H_{11}ONa$ -Lsg. mit 2 Teilen $1/4$ -n. $C_6H_{11}OH$ -Lsg. auftretende Wärme beträgt $0,260$ cal. Daraus folgt für den Vorgang: $C_6H_{11}ONa$ (fest) + $5C_6H_{11}OH$ (fest) = $C_6H_{11}ONa \cdot 5C_6H_{11}OH$ (fest) die Wärmetönung + $17,75$ cal. — Die Wrkg. des Na auf cyclo-Hexanol (fest) liefert also eine um 2 cal. größere Wärmemenge als die von Na auf *i*-Propylalkohol. Der Ringschluß bewirkt also eine Erhöhung der Acidität des sekundären Carbinols bis zur Stufe des primären Carbinols. — Berechnet man die Rk.-Wärme des cyclo-Hexanols mit Na nach der Regel von FORCRAND, so erhält man einen um 2 cal. zu niedrigen Wert. Das gleiche gilt für Phenol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1207—10.)

OHLE.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Ellery H. Harvey, *Eine physikalisch-chemische Studie über U. S. P.-Agar*. (Vgl. S. 145.) Die Verbrennungswärme des Agars ist im Durchschnitt 4870 Calorien

per g. Durch Kochen eines 1%ig. Sols von Agar wird die Viscosität erniedrigt, von 1,16 auf 1,035 nach 30 Min., auch die Eignung zur Gel-B. zerstört. Die Wärme der Imbibition war per g 2,7 Calorien. Behandelt man je 3 g fein zerschnittenen Agar je 20 Min. mit verschiedenen Mengen $\frac{1}{2}$ -n. Eg. u. titriert je 10 cem der sauren Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, so ist die Adsorption relativ größer aus verd. Lsgg. als aus konzentrierteren. Die Aufnahme von W. durch Agar ist anfangs größer als später. Ein Agar-Gel nimmt über H_2SO_4 in den ersten 46 Stdn. an Gewicht ab, alsdann wieder etwas zu. D.²¹ ist im Durchschnitt 0,7190. (Amer. Journ. Pharm. 97. 447—56.)

DIETZE.

H. Zocher, *Über freiwillige Strukturbildung in Solen. (Eine neue Art anisotrop flüssiger Medien.)* Es wurde das Bestehen von Solen mit gebieteweiser Parallelordnung der länglichen Kolloidteilchen beim Abkühlen h. konz. Lsg. von Benzopurpurin 4B u. Chrysophenin beobachtet. In alten Vanadinpentoxyd- u. Eisenhydroxysolen sammeln sich anisotrope Kolloidteilchen in höherer Konz. unter Parallelorientierung. Die Braunsche Molekularbewegung ist in diesen Gebieten noch als lebhaft Schwingung um Gleichgewichtslagen vorhanden. Kräftiges Durchmischen bringt die Strukturen zum Verschwinden. Im Laufe der Zeit bilden sie sich wieder aus, so lange nicht Koagulation in engerem Sinne eintritt. Beim V_2O_5 stellen sich die stäbchenförmigen Teilchen in Zweiecken parallel, sich den Umgrenzungen anschmiegend u. von den Spitzen fächerförmig ausstrahlend. Beim Eisenhydroxyd lagern sich die scheibenförmigen Teilchen mit ihren Rändern ziemlich dicht zu großen Flächen zusammen. Diese Flächen haben untereinander gleichmäßige Abstände, wodurch vielfach geschichtete Systeme von der Periode einer Lichtwellenlänge entstehen, die in lebhaften Farben schillern. Die Begrenzung dieser Gebilde bilden meist Gerade parallel u. senkrecht zu der Schichtung. Im Magnetfelde werden die Schichtsysteme in der Schichtrichtung anisotrop u. reflektieren polarisiertes Licht. Das elektr. Feld ändert den Abstand der Schichtung. Mechan. Bewegung wirkt ähnlich dem Magnetfeld, Temperaturänderungen haben keinen wesentlichen Einfluß. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 91—109. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für phys. Ch.)

FREITAG.

A. Marcelin, *Die Oberflächenlösungen und das Gay-Lussacsche Gesetz.* Vf. stellt fest, daß an Grenzflächen gebildete Lsgg. von Benzylbenzoat u. Ölsäure dem Mariotteschen Gesetz gehorchen, d. h. das Prod. $p \cdot S$ variiert proportional der absol. Temp. Es zeigt sich jedoch, daß die Proportionalitätskonstante nicht gleich der Konstante R ist, welche in den Gleichungen für das Verh. der idealen Gase u. verd. Lsgg. auftritt; vielmehr läßt sich feststellen, daß diese Konstante zu der Größe R in einem gewissen, von der Natur des gel. Körpers u. des Lösungsm. abhängigen Verhältnis steht. Diese Tatsache läßt sich mit der Annahme erklären, daß die Moll. der Oberflächenlsgg. nur teilweise „gelöst“ u. teilweise in polarisierter Stellung an der Oberfläche des Lösungsm. festgehalten sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 2022—23.)

FRANKENBURGER.

René Delaplace, *Ausdehnung des Gay-Lussacschen Gesetzes auf Oberflächenlösungen.* Vf. bezieht sich auf die Feststellung von MARCELIN (vgl. vorst. Ref.), daß eine Oberflächenlsg. von Ölsäure auf W. bei isothermer Kompression bei 18° sich gemäß der Gleichung $p \cdot S = K T$ verhält, wobei die Konstante K nur gleich $\frac{1}{20}$ der Gaskonstante R beträgt. Vf. unternimmt Verss. mit Benzylbenzoat (Kp. 323°), dessen Konz. an der Wasseroberfläche durch Auflösen in absol. A., Ä., Chlf. oder Bzn. (1 mg Benzylbenzoat auf 1 cem Lsg.) variiert wird. Die Messungen erfolgen mittels eines Torsionsdrahtinstrumentes, dessen Konstruktion näher beschrieben wird. Die Konstante K ergibt sich bei den an diesem Körper ausgeführten Messungen zu etwa $\frac{1}{60} R$. Der Befund ließe sich durch eine Polymerisation zu Komplexen aus je 60 Moll. erklären, was wenig wahrscheinlich ist; anscheinend ist auch die

B. eines Kolloids nicht die Ursache der Erscheinung. Der Wert von K ergibt sich je nach der Natur des Lösungsm., in welchem das Benzylbenzoat gel. wurde als verschieden groß, er bleibt aber — selbst bei erheblichen Änderungen der Konz. — für ein bestimmtes Lösungsm. konstant. Für die verschiedenen Lösungsm. variiert der Sättigungsdruck des Benzylbenzoats von 0,220—0,225 Dyn/cm, d. h. er zeigt sich als unabhängig von der Natur dieser Lösungsm. Im Anschluß hieran schildert Vf. seine Beobachtungen über das Verschwinden der Fl.-Grenzflächen: organ. Lösungsm./W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 2024—26.) FRANKENB.

William D. Harkins und **H. M. Mc Laughlin**, *Die Struktur von Wasserfilmen auf Salzlösungen. I. Oberflächenspannung und Adsorption wässriger Lösungen von Natriumchlorid.* (Vgl. S. 1017.) W. ist weniger polar als NaCl u. wird daher auf der Oberfläche einer wss. NaCl-Lsg. positiv adsorbiert. Vff. berechnen die Dicke der adsorbierten W.-Schicht bei verschiedenen NaCl-Konz., sie beträgt 4,00 Å bei einer 0,1-mol. u. 2,3 Å bei einer 5-mol. NaCl-Lsg. Die Dicke ist also von derselben Größenordnung wie die 3. Wurzel aus dem Vol. eines Mol. H₂O (3,1 Å), u. die adsorbierte W.-Haut ist demnach monomolekular, u. die Ionen Na⁺ u. Cl⁻ befinden sich im allgemeinen unterhalb dieser adsorbierten W.-Haut. Die Abnahme der Dicke des adsorbierten Films ist zwischen 1- u. 4-mol. Lsgg. fast linear der Molarität der Lsg. Mit zunehmender Konz. zwingt der Diffusionsdruck die Ionen immer näher an die Oberfläche. Aus einer W.-Oberfläche von der Größe eines einzigen Mol. (10 Å²) diffundieren bei 20° pro sec. 7 Millionen Moll. W. in ein Vakuum, so daß beim Gleichgewicht eine ungeheure Anzahl von W.-Moll. die Oberfläche verlassen u. wieder hineingehen. Bei der Änderung der Dicke der adsorbierten Haut spielen außer diesen kinet. noch andere Faktoren mit. — Vff. haben die Oberflächenspannung von 0,1—5-mol. NaCl-Lsgg. gemessen, diese wird sowohl durch die Aktivitätskoeffizienten, als auch durch die Ladung der Ionen beeinflusst. Die Gibbssche Adsorptionsisotherme wenden Vff. in einer Form an, in der die Aktivitätskoeffizienten nicht vernachlässigt werden, u. mit der die Adsorption sowohl einer organ. Substanz, wie auch eines Salzes leicht zu berechnen ist. Nach den Ergebnissen der Vff. scheint die W.-Hülle eines an der Oberfläche befindlichen hydratisierten Ions auch nur 1 Mol. W. dick zu sein, aber die Möglichkeit, daß einige dieser Moll. vom Typus (H₂O)₃ sind, wird von Vff. auch nicht ganz ausgeschlossen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2083—89. Chicago [Ill.], Univ.) Jos.

P. Jolibois und **J. Maze-Sencier**, *Über eine starke Adsorptionserscheinung an Tricalciumphosphat.* In einer früheren Arbeit (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1095. 1161; C. 1920. II. 749. 773) wurde Ca₃(PO₄)₂ durch schnelles Mischen einer Lsg. von CaO mit einer Lsg. von H₃PO₄ hergestellt, deren Konz. den theoret. Wert P₂O₅, 3CaO hatten. Es wird nunmehr das Verhältnis der Konz. der Lsgg. von P₂O₅, 3CaO bis zu P₂O₅, 14CaO variiert. Der schnell ausfallende Nd. zeigt stets die Zus. des Ca₃(PO₄)₂. Läßt man den Nd. dagegen 48 Stdn. in Berührung mit der CaO im Überschuß enthaltenden Lsg., so findet eine starke Adsorption des CaO statt. Schüttelt man die so gewonnenen Ndd. mit einem frisch gefällten Nd. von Ca₃(PO₄)₂, so bilden sie eine stabile kolloidale Lsg., die erst nach einem Monat koaguliert u. dieselbe Zus. besitzt wie ein 48 Stdn. unter CaO-Lsg. bestimmter Konz. aufbewahrter Nd. Um zu entscheiden, ob die Adsorption nur eine Eigenschaft des gefällten Ca₃(PO₄)₂ ist, wurde bei 1000° geglühtes Ca₃(PO₄)₂ 48 Stdn. mit einer CaO-Lsg. geschüttelt. Auch bei diesem Präparat wird eine Adsorption gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 36—37.) STEINER.

Elisabeth Dingemane und **Ernst Laqueur**, *Zur Adsorption von Giften an Kohle.* II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 156. 303; C. 1925. II. 13.) Untersucht wurden die Pflanzenkohlen *Medizinal-Supra-Norit*, *Supra-Norit* u. die Tierkohlen *Carbo medicinalis Merck „Neu“*, *Carbo animalis Merck* u. *Carbo medicinalis Norgine* auf ihre

Adsorptionsfähigkeit von Giften, $HgCl_2$, *Strychnin*, *Morphin*, *Oxalsäure* u. *Methylenblau*. Medizinal-Supra-Norit wirkt in allen Fällen am stärksten adsorbierend trotz höheren Gehaltes an Asche als Supra-Norit. Auch Carbo animalis Norgine adsorbiert sehr gut. Carbo medicinalis Merck „Neu“ adsorbiert in verschiedenen Fällen besser als Carbo animalis Merck (außer bei Strychninnitrat), steht aber in Adsorptionsfähigkeit hinter den vorgenannten Kohlen zurück. Strychninnitrat wird von Supra-Norit besser adsorbiert als Morphinchlorid. Die Methylenblaumethode zur Beurteilung der Adsorptionsfähigkeit einer Kohle ist in der Form von WIECHOWSKI ungeeignet, hat dagegen in der Form von JOACHIMOGLU orientierenden Wert. Veränderung der Rk. der Kohle nach der sauren Seite durch trockenes HCl ist sehr nachteilig für die Adsorption von Morphinchlorid. — Die Adsorption von Neutralsalzen, wie *Na-Oxalat* n. *KCN*, ist sehr gering. (Biochem. Ztschr. 160. 407—16. Amsterdam, Univ.) WOLFF.

B. Anorganische Chemie.

De Forcrand, *Über ein Hydrat des Xenons*. Das Hydrat des Xenons bildet sich leicht in kristalliner Form bei 0° u. bei einem Druck von etwas 760 mm. Es werden die Dissoziationsdrucke des Hydrates bei Temp. von 1,4—23,5° bestimmt u. daraus die Bildungswärme mit flüssigem W. zu +18,266 Cal. im Mittel bestimmt. Der Dissoziationsdruck von 760 mm wird bei -1,13° erreicht. Oberhalb 24° ist das Xenonhydrat auch bei noch so hohen Drucken unbeständig. Für die Bildungswärme mit festem W. werden +8,156 Cal. angegeben, woraus sich zusammen mit dem Wert für fl. W. für die Zahl der gebundenen Wassermolekeln 6,6 errechnet. Mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit der Messungen wird daher das *Xenonhydrat* zu $X + 6H_2O$ oder $X + 7H_2O$ angegeben. Mit Rücksicht auf die Zus. der Hydrate von Ar ($Ar + 5,5H_2O$) u. Kr ($Kr + 5,08H_2O$) (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 355; C. 1923. I. 1147) schließt Vf., daß bei den Hydraten der Edelgase mit steigendem At.-Gew. des Gases auch der Wassergehalt seines Hydrates steigt. Ebenso steigt die Stabilität des Hydrates gemessen durch den Dissoziationsdruck bei 0°. Dieser beträgt für Xenonhydrat 1,15 at, Kryptonhydrat 14,5 at, Argonhydrat 98,5 at. Neonhydrat konnte selbst bei Drucken von 260 at noch nicht dargestellt werden. In den Stabilitätsverhältnissen ist das Xenonhydrat dem H_2S -Hydrat am ähnlichsten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 15—17.) STEINER.

Ralph N. Traxler und **Frank E. E. Germann**, *Die Wirkung von rotem Phosphor auf Jod in organischen Lösungsmitteln*. (Vgl. Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 609; C. 1924. II. 1668.) GORDON u. KRANTZ hatten gefunden, daß roter P aus organ. Lösungsm. J_2 absorbiert. Wenn P u. Jod zusammen in CS_2 gebracht werden, findet eine Rk. statt, wobei PJ_3 gebildet wird. Die Rk. ist vollständig, vorausgesetzt, daß genügend P vorhanden ist. Wenn Feuchtigkeit zugegen ist, reagiert das gebildete Jodid mit dem W. u. liefert HJ u. H_3PO_4 , die beide von dem zurückbleibenden P durch Waschen mit W. entfernt werden können. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 476—77. Boulder [Col.], Univ. of Colorado.) DIETZE.

R. F. Hunter, *Die Einwirkung von Halogenen auf Phosphorpentasulfid*. I. *Vorläufige Versuche über die Bromierung von Phosphorpentasulfid*. Vf. untersucht die Rk. zwischen P_2S_5 u. Br_2 in Chlf. Die Verss. deuten auf lose Verb. zwischen P_2S_5 u. Br, aber die Isolierung einer bestimmten Verb. gelang nicht. Es entstanden orangefarbene schlecht ausgebildete Krystalle, die an der Luft schnell Br abgaben u. durch SO_2 sofort reduziert wurden. Bei Anwendung eines Br_2 -Überschusses entstand eine in feuchter Luft rauchende, rote Fl., die HBr entwickelte u. im Vakuumexsiccator bei Zimmertemp. eingedampft wurde. Nähere Unters. der erhaltenen Substanz gelang wegen der geringen Ausbeute nicht. (Chem. News 131. 38—39. Highbury.) JOSEPHY.

Hawksworth Collins, *Aktiver Wasserstoff*. Vf. leitet rein rechner. aus einer großen Zahl experimentell bestimmter oder berechneter relativer Voll. u. Bildungswärmen her, daß jedes H-Atom eines Mol. fl. W. dem aktiven H einer Säure entspricht, u. daß jedes H-Atom eines Mol. Krystallwassers dem aktiven H einer Base entspricht. (Chem. News 131. 33—38. Cambridge.) JOSEPHY.

V. Anger, *Über einen neuen Typ der Alkaliborate: Die Pentaborate*. Darst. des *Kaliumpentaborats*, $K_2B_{10}O_{17} \cdot 5H_2O$ oder $K_2HB_5O_9 \cdot 2H_2O$. Aus einer Lsg., die einen großen Überschuß an B_2O_3 u. $K_2B_4O_7$ enthält, krystallisiert bei 115—120° ein Salz in mkr. Prismen aus, das der Formel $K_2B_{10}O_{17} \cdot 5H_2O$ entspricht. Das Studium seiner W.-Abgabe führt zu der um die Hälfte verringerten Formel $K_2HB_5O_9 \cdot 2H_2O$. Das Salz gibt zwischen 40 u. 110° 4 Mol. W. ab, das letzte Mol. behält es bis 400°. Bis 360° nimmt das Salz das abgegebene W. an der Luft schnell wieder auf, während nach einer Erhitzung bis 400° die Hydratisierungsfähigkeit verloren geht. — Das Pentaborat bildet sich auch leicht, wenn eine konz. $K_2B_4O_7$ -Lsg. in einem geschlossenen Rohr 10 Stdn. auf 115—120° erhitzt wird u. zur Anregung der Krystallisation vorher etwas Pentaborat hinzugefügt wird. Das Kaliumpentaborat wird selbst von w. W. wenig angegriffen. Das *Natriumpentaborat*, $Na_2HB_5O_9 \cdot 2H_2O$, kann wie das K-Salz erhalten werden. Es ist nicht gelungen, es rein darzustellen, da seine Beständigkeit bei Ggw. von W. geringer ist als die des K-Salzes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1602—04.) GRZENKOWSKI.

Wilhelm Traube, Ernst Burmeister und Richard Stahn, *Beiträge zur Chemie des zweiwertigen Chroms*. Die Gewinnung konz. ca. 30% $CrCl_2$ Lsg. aus Chromchloridlsg. durch elektrolyt. Red., ist unter erheblichem Zeitaufwand, aber unter leidlich guter Stromausbeute möglich. $CrCl_3$ -Lsgg., die keine freie Säure enthalten, werden in 2—3facher mol. Konz. quantitativ in $CrCl_2$ überführt, wenn eine Stromdichte von höchstens 0,175 Amp./qdm eingehalten wird. Als Elektroden dienten vorbehandelte Bleibleche. Die Kathodenfl., die zur Fernhaltung von Luft mit Lg. überschichtet war, befand sich in einer Tonzelle von 3,5 mm Wandstärke. Die Tonzelle wurde in die Anodenfl. (verd. H_2SO_4), eingestellt. Tabellen über Dauer u. Ausbeute der Verss. im Original. — Aus so erhaltener Chromchlorürlsg. wurde durch Elektrolyse metall. Cr hergestellt, bei gleicher Versuchsanordnung. Kathode Fe, Badspannung 2—3 Volt. Die erhaltenen Ndd. enthielten im günstigsten Falle 88% Cr. Der Rest bestand aus CrO u. Cr_2O_3 . Vorwiegend CrO wurde nachgewiesen. Aus NH_3 - u. KCN-haltigen Chromosalzlg. konnte kein metall. Cr erhalten werden. Die Abscheidung von Cr aus Chromosalzen bietet keine Vorteile.

Der Übergang von Cr^{II} in Cr^{III} erfolgt auch beim Kochen nur unvollständig, dagegen unter stürm. H_2 -Entwicklung quantitativ durch Zugabe einer Spur $PdCl_2$ -Lsg. Der entwickelte H_2 wird gemessen u. hieraus die Menge des vorhandenen Chromosalzes bestimmt. Der Gehalt des krystallinischen $Cr(HCOO)_2 + 2H_2O$ wurde auf diesem Wege zu 25,34% Cr bestimmt. Aus Chromosalzen mit der berechneten oder einem geringem Überschuß $NaOH$ gefällte Hydroxyde sind von wechselnder Zus., entsprechen jedenfalls nicht der Formel Cr_2O_4 , sondern enthalten vorwiegend CrO . Mit einem großen Überschuß 33% $NaOH$ gefälltes Hydroxyd entwickelt bei der Fällung so viel H_2 , als dem Übergang von Cr^{II} in Cr^{III} entspricht. Der Nd. besteht aus Cr_2O_3 . Durch Fällung von $CrCl_2$ u. $CrCl_3$ in molekularem Verhältnis konnte keine Verb. erhalten werden, die der Zus. Cr_2O_4 entspricht.

Folgende neue Chromosalze wurden dargestellt: *Violettes Chromoformiat*, $2Cr(COOH)_2 + H_2O$, konnte aus dem roten Chromoformiat, $Cr(COOH)_2 + 2H_2O$, erhalten werden, durch kurzes Erwärmen von 2 g des letzteren in 4 ccm luftfreiem W., das mit Lg. überschichtet war. Der nicht gel. Teil ändert seine Farbe von rot in violett. Bei diesem Punkt wurde die Lsg. rasch gekühlt u. das Salz abgesaugt. Das violette Salz verliert beim Erhitzen im N-Strom sein Krystallwasser

bei 170°. Das H₂O-freie Salz nimmt annähernd 4 Moll. NH₃ beim Überleiten auf. Die Ammoniakate zersetzen sich an der Luft. — *Chromo-pyridinformiat* [Cr(py)]·(COOH)₂, rote Tafeln, durch Fällen einer wss. Lsg. v. Chromoformiat mit Pyridin. — *Chromo-pyridinchlorid*, [Cr(py)₃]Cl₂ + 2H₂O, hellgrüne Krystalle. — *Chromoformiat-ammoniumchlorid*, Cr(COOH)₂·NH₄Cl, hellblaues, etwas grünstichiges Salz (Prismen). Aus NH₄(HCOO) u. CrCl₂. — *Chromoammoniumfluorid*, CrF₂·NH₄F·2H₂O, hellblaues Pulver, aus Chromoacetat u. Ammoniumbifluorid. — *Chromokaliumfluorid*, CrF₂·KF, hellblaues Pulver. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 50—67. Berlin, Univ.)

FREITAG.

Fritz Ephraim, *Über Kobaltiate mit mehr als sechs Molekülen Ammoniak*. Eine Anzahl von Kobaltiaten nimmt, wie Vf. gefunden hat, bei der Einw. von fl. oder gasförmigem NH₃ weitere Molekeln dieser Verb. auf, deren Zahl auf eine Kobaltiakmolekel bis zu 10 betragen kann. Am größten ist das Additionsvermögen bei den Jodiden, am kleinsten bei den Chloriden, u. die Anzahl der aufgenommenen NH₃-Molekeln ist bei den dreiwertigen Kobaltiaten (Luteo- u. Roseosalzen) am größten. Was die Art der Bindung der neu aufgenommenen NH₃-Molekeln anbelangt, so sprechen die meisten Tatsachen dafür, daß sie mit dem zentralen Co-Atom nicht in direkter Beziehung stehen, daß vielmehr der ursprüngliche Kobaltiakrest unverändert erhalten bleibt u. die neuen NH₃-Molekeln in weiterer Entfernung von ihm ihren Platz erhalten. Für diese Auffassung spricht einmal die geringe Bindungsfestigkeit der neuen NH₃-Molekeln, die bewirkt, daß die Salze in einem nur engen Temperaturintervall beständig sind, sodann das Eintreten einer verhältnismäßig nur geringen Farbenveränderung bei ihrer Aufnahme in das Kobaltiaksalz, vor allem aber der Umstand, daß das Co-Atom wegen des kleinen Atomvol. dieses Metalls — es ist unter denjenigen der Metalle am kleinsten — kaum mit einer so großen Anzahl von NH₃-Molekeln in der gleichen Sphäre in Berührung treten kann, u. die weiteren Annahmen, das NH₃ bilde Doppelmolekeln, oder sei Packungs- oder verfestigtes Solvat- oder endlich adsorbiertes NH₃ wenig wahrscheinlich sind. Allerdings kann die Anlagerung des NH₃ an den Kobaltiakrest im Hinblick auf sein großes Vol. überraschen, da gerade die kleinen Kationen besonders zur NH₃-Bindung befähigt sind. Indes muß man bei der Betrachtung der Stabilität von Komplexverb. zwei Dinge unterscheiden, die bisher nicht hinreichend auseinander gehalten worden sind: die Bindungsmöglichkeit u. die Bindungsfestigkeit. Die letztere ist um so größer, je kleiner das Zentralatom ist, die erstere hängt von der Oberflächengröße des Komplexkernes u. von dem Raumbiete ab, welches außerhalb des Komplexkerns den angelagerten Partikeln zur Verfügung steht. Ist der Kern groß, so berühren viele Neutralteile seine Oberfläche direkt, u. der Faktor, welcher die Festigkeit vermindert, vergrößert somit die Bindungsmöglichkeit. Wegen der weiteren sich aus diesem Unterschied ergebenden Folgerungen muß auf die Abhandlung verwiesen werden, da eine auszugswise Wiedergabe der Ausführungen des Vf. nicht wohl möglich ist. Bei den neu dargestellten Ammoniakaten ist wiederum der früher so oft beobachtete Einfluß der Vorgeschichte des Salzes auf die Fähigkeit, NH₃ anzulagern, bemerkbar, der so groß werden kann, daß sich die Abbaustufen ändern. Ferner ist auch hier die Gewöhnung der Substanzen an den Abbau wahrnehmbar derart, daß dieser schon bei tieferen Temp. weiter verläuft, wenn er einmal eingeleitet ist. Auch das Auftreten fester Lsgg. spielt eine wichtige Rolle. Im einzelnen ist aber der Abbau der Ammoniakate so verschieden, daß sich bestimmte Regeln nicht aufstellen lassen.

Bei der Ausführung der Verss., die bei niederer Temp. erfolgen mußte, u. durch welche die infolge der Aufnahme von NH₃ eintretende Gewichtszunahme, die zu der jeweiligen Zus. gehörige Dissoziationstemp. u. durch Wägung der noch in der Substanz vorhandene NH₃-Gehalt festgestellt wurde, aus dem sich ihre

Bruttozus. ergab, diente ein einfacher, aus einem Glasrohr hergestellter App., der in der Abhandlung näher beschrieben ist. Die folgenden Ammine wurden dargestellt: 1. Luteosalze. Vom *Luteokobaltchlorid*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$, das *Hexammin*, welches bei -23° in das *Triammin* zerfällt. Dieses ergibt zwischen -12 u. -6° in einer Reihe fester Lsgg. das *Diammin*, aus dem bei -6° ziemlich scharf das bei $+24,5^\circ$ zerfallende *Monammin* entsteht. *Luteokobaltbromid*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$. Die Existenz des *Hexammins* ist nicht ganz sicher. Bei -20° zerfällt das höhere Ammoniakat in das *Triammin*, das noch $\frac{1}{2}$ Mol NH_3 zurückhält u. bis 0° abgibt. Aus ihm entsteht bei 0° das zwischen $4,5$ u. 10° völlig zerfallende *Monammin*. *Luteokobaltjodid*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{J}_3$, addiert bei -21° 10 Mol NH_3 , wobei das goldgelbe Jodid rötlichgelb wird. Bei $-15,5^\circ$ (bisweilen auch erst bei $-12,5^\circ$) entsteht aus diesem *Dekammin* das *Triammin* von noch mehr rötlicher Farbe, welches bei $+14^\circ$ (nach vorherigem Erhitzen auf 17°) in das wieder goldgelb gefärbte *Monammin* übergeht. Aus dieser Verb. entweicht zwischen $+18$ u. 21° eine kleine Menge NH_3 , die Hauptmenge aber ($\frac{1}{4}$ Mol) scharf erst bei $45,5^\circ$ (nach vorheriger Überhitzung auf 51°). Das Auftreten fester Lsgg. ist bei diesen Verbh. nicht bemerkbar. 2. Purpureosalze. Nur das *Purpureojodid*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{J}_2$ nimmt bei tiefer Temp. aus dem gasförmigen NH_3 6 Mol auf u. bildet ein *Hexammin*, welches das NH_3 bei -8° fast vollständig, vielleicht bis zur Entstehung eines *Monammins*, wieder verliert. Bei der Anwendung von fl. NH_3 treten andere Erscheinungen auf (vgl. die Abhandlung). 3. Roseosalze. *Roseokobaltchlorid*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$. Das zinnoberrote Salz nimmt bei -21° 6 Mol NH_3 auf u. wandelt sich in das leuchtend purpurorote *Hexammin* um, welches bei -12° NH_3 verliert u. bei $-8,5^\circ$ in das weniger blau gefärbte *Triammin* übergeht. Dieses wird über eine ausgedehnte gleichmäßig verlaufende Reihe fester Lsgg. hinweg, die bei $38,5^\circ$ die Zus. des *Diammins* erreichen, abgebaut; dieses geht dann abermals durch einen stufenweisen Zerfall in das dem *Triammin* nahezu gleich gefärbte *Monammin* über, welches bei 66° NH_3 zu verlieren beginnt. Enthält es nur noch $\frac{1}{2}$ Mol. davon, so mischt sich dem NH_3 infolge Zers. des Roseosalzes etwas W. bei. *Roseokobaltbromid*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3$. Bei -21° werden unter beträchtlicher Vermehrung des Vol 10,7 Mol NH_3 aufgenommen, von denen bis $+21^\circ$ 7,7 Mol in einer Reihe fester Lsgg. entweichen, bis das *Triammin* zurückbleibt. Die Reihe ist vielleicht in 2 Teile zu zerlegen, deren erster bis -2° reichender mit dem *Oktammin* endet. *Roseokobaltjodid*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{J}_3$. Bei -18° werden nahezu 10 Mol NH_3 aufgenommen. Der Abbau des *Dekammins* erfolgt im wesentlichen über feste Lsgg. u. macht die Existenz eines *Hexammins* u. eines *Triammins* wahrscheinlich. Die genaue Erkenntnis wird dadurch erschwert, daß sich durch Eintritt von J in den Kern Luteosalz bildet u. dem Roseosalz beimischt. Das am meisten NH_3 enthaltende Prod. ist etwas feucht. 4. Croccosalze. Nur das *Croccokobaltbromid*, $\text{trans-}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br}$, nimmt bei -21° unter Vermehrung des Vol. NH_3 auf, wobei sich das bräunlichgelbe Salz hell citronengelb färbt. Die Addition beträgt etwas mehr als 1,5 Mol, von denen der Überschuß über 1 Mol in einer regelmäßigen Reihe fester Lsgg. bis $+11^\circ$ abgegeben wird. Bei dieser Temp. findet eine stärkere Entw. statt, die zu einem Gehalte von nur noch 0,3 g NH_3 führt. 5. Flavosalz. Das *Flavokobaltbromid*, $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br}$ bildet bei -21° ein *Triammin*, welches bei -14° in das Ammin mit nur $\frac{1}{2}$ Mol. NH_3 übergeht. Dieses ist bis $+9^\circ$ beständig, verliert dann alles NH_3 u. ist bei $+16^\circ$ frei von NH_3 . Das *Flavokobaltjodid*, $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{J}$ bildet bei -21° ein *Diammin*. Von dem NH_3 entweichen 1,5 Mol zwischen $-0,5$ u. 4° , der Rest entweicht wenige Grad höher in einer kurzen Reihe fester Lsgg. 6. *Tetra-nitrodiamminokobaltisaures Kalium*, $[(\text{NO}_2)_4\text{Co}(\text{NH}_3)_2]\text{K}$, bildet bei der Einw. von NH_3 -Gas bei -21° ein *Diammin*, dessen NH_3 bei -8° restlos austreibbar ist. Aus fl. NH_3 werden bei -21° 2,5 Mol aufgenommen, von denen der Überschuß über

2 Mol bei -16° ausgetrieben wird. Bei -7° beginnt die Gasentw. wieder, bei 0° sind aber noch 0,5 Mol NH_3 vorhanden u. erst bei 16° ist das gesamte NH_3 entwichen. — Einige Verss. wurden mit LiClO_4 ausgeführt. Schon bei Zimmertemp. wird LiClO_4 durch NH_3 in eine in der Kälte leicht bewegliche Fl. übergeführt. In der Kältemischung werden mehr als 6 Mol NH_3 aufgenommen, von denen beim Erwärmen auf $40,5^{\circ}$ der größere Teil entweicht, so daß nur noch 2 Mol gebunden bleiben, wobei sich gleichzeitig Krystalle ausscheiden. Die NH_3 -Entw. läßt sich dann bis $39,5^{\circ}$ zurückverfolgen, u. diese Temp. ist wie beim NH_4NO_3 ein Tripelpunkt, bei dem die gesätt. Lsg. von LiClO_4 in fl. NH_3 Atmosphärendruck besitzt. Der Gehalt von 2 Mol NH_3 entspricht also keiner Verb. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 24—41. Bern, Univ.) BÖTTGER.

D. Organische Chemie.

A. E. Wood, *Herstellung von Alkylsulfiden*. Die Entfernung von Mercaptanen aus den Alkylsulfiden durch Schütteln mit NaOH ist nicht vollständig, so gereinigte Sulfide enthalten immer noch nennenswerte Mengen derselben. Eine vollständige Reinigung wird erreicht, wenn das Sulfid im Vakuum über fein verteiltes Cu dest. wird. Bei Temp. bis 125° bleibt Cu -Mercaptid im Rückstand, bei höheren Temp. zersetzt es sich unter B. von Kupfersulfid u. dem entsprechenden Alkylsulfid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2062. Mississippi, Coll. Clinton.) TAUBE.

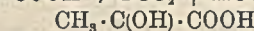
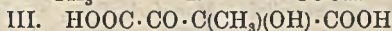
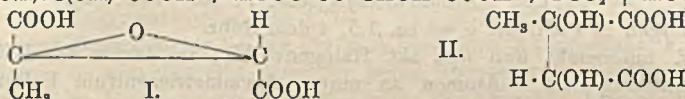
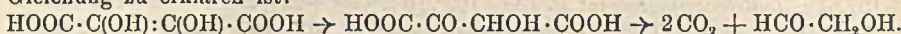
P. Pischtschimuka, *Die Mercaptanbildung nach Kekulé*. Die in manchen Lehrbüchern angeführte Rk.: $5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{P}_2\text{S}_5 = \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ kann unter keinen Umständen verwirklicht werden. Bei der Rk. des A. mit krystallin. P_2S_5 entsteht hauptsächlich die *Diäthyläthiophosphorsäure*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\cdot\text{SH})\text{:S}$, die auch bei Hydrolyse kein Mercaptan liefert, daneben H_2S , W. , S , Polythionsäuren usw. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 87—89. Charkow, Landwirtsch. Inst.) BIKERMAN.

Waldo L. Semon und **V. Richard Damerell**, *Einfache Herstellungsweise von Dimethylglyoxim*. (Vgl. SEMON u. DAMERELL, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1290; C. 1924. II. 651.) Systemat. Unterss. über die B. von *Diacetylmonoxim* u. *Dimethylglyoxim* lassen folgende Herstellungsweise als die einfachste u. ergibigste erscheinen. *Methyläthylketon* wird mit konz. HCl bei $40-55^{\circ}$ mit Äthylnitrit versetzt u. der sich bildende A. abgedampft, bis die Temp. in der Fl. 90° erreicht. Das *Diacetylmonoxim* kann mit Wasserdampf destilliert werden, zur Weiterverarbeitung auf *Dimethylglyoxim* ist diese Reinigung jedoch nicht nötig. Die Lsg. von *Diacetylmonoxim* wird mit einer Lsg. von hydroxylaminsulfonsaurem Na einige Stdn. bei 70° behandelt, es fällt *Dimethylglyoxim*, F. $235-240^{\circ}$, aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2033—39. Chem. Lab. Univ. Washington, Seattle.) TAUBE.

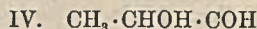
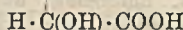
G. Gabel, *Einige Umwandlungen der 2,3-Hypogäasäure*. *2,3-Hypogäasäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$, aus α -Brompalmitinsäure nach PONZIO (Gazz. chim. ital. 35. II. 132; C. 1905. II. 755) dargestellt, addiert N_2O_4 nicht, Brom nur sehr träge, gehört also zur stabilen Reihe der ungesätt. Säuren (analog der Elaidinsäure). F. des mit Brom in Chlf. entstandenen *Dibromids*: $65,5^{\circ}$. Die Erwärmung ($50-60^{\circ}$) des *Dibromids* mit 25%ig. alkoh. KOH u. Behandlung des Reaktionsprod. mit CO_2 führt zu einem bei 86° schm. Prod., unl. in W. , l. in A. , Bzl. — Der übrige Inhalt der Mitteilung wurde schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 579; C. 1925. I. 1974) referiert. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 81—86. Charkow, Inst. f. Volksbildung.) BIKERMAN.

Walther F. Goebel, *Derivate der Citraconsäure*. I. *Die Synthese der Methylweinsäure und die Zersetzung der Dioxymaleinsäure*. Unter geeigneten Bedingungen läßt sich *Oxycitraconsäure* (I.) zu *Methylweinsäure* (II.) hydrolysieren. Vf. nimmt für die *Oxycitraconsäure* die *trans*-Formel an, weil es nicht gelingt, ein Anhydrid

davon herzustellen. Die Oxydation der Methylweinsäure nach FENTON mit H_2O_2 u. Fe liefert *Oxyketomethylbernsteinsäure* (III.) u. diese unter CO_2 -Verlust *Milchsäurealdehyd* (IV.). Aus seinen Verss. schließt Vf., daß die B. des Glykolaldehyds nach FENTON (Journ. Chem. Soc. London 87. 818; C. 1905. II. 456) durch folgende Gleichung zu erklären ist:



II.



Citraconsaures Na liefert mit freier Hypochlorsäure *Chlorcitramalsäure*, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_6\text{Cl}$, als Ba-Salz + $4\text{H}_2\text{O}$, isoliert. Verss., Chlorcitramalsäure direkt zur Methylweinsäure zu hydrolysieren, schlugen fehl, mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ entsteht *Oxycitraconsäure*, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6$, als Ba-Salz + $4\text{H}_2\text{O}$ isoliert. Die Hydratation mit verd. H_2SO_4 liefert *Methylweinsäure*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6$, F. 100° Zers., ll. in W., A., Aceton u. Methylalkohol, unl. in Ä., Chlf., Bzl. u. PAe. Mit H_2O u. Fe-Sulfat oxydiert, liefert diese eine Lsg., welche beim Erwärmen CO_2 entwickelt u. Fehlingsche Lsg. reduziert. Diese Lsg. wird bis zum Verschwinden von CO_2 auf 60° erwärmt u. mit Phenylhydrazinacetat das *Osazon des Milchsäurealdehyds*, aus 60% A. u. Bzl., F. $145\text{--}146^\circ$, gefällt. Die *Oxyketomethylbernsteinsäure* als Hydrazon oder Ba-Salz zu isolieren, gelang nicht, es konnte lediglich das *Osazon der Diketobuttersäure* vom F. 210° isoliert werden, welche Säure durch Verlust von 1 Mol. CO_2 aus III. entsteht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1990—98. ROCKEFELLER Inst. New York.) TAUBE.

Marcel Frèrejacque, *Über die Struktur der Phenylhydrazone der Glucose*. Die Mutarotation der beiden Phenylhydrazone der Glucose wird durch Spuren von Säure stark beschleunigt, dagegen durch NH_3 aufgehoben. Die Hydrazone werden bereits durch schwache Säuren rasch zerlegt, so von Oxalsäure u. sogar schon von Pikrinsäure. Hydrolysiert man nun das α -Phenylhydrazon mit Oxalsäure, filtriert, fügt NH_3 hinzu, so beobachtet man einen Abfall der Drehung. Es muß also α -Glucose bei der Hydrolyse entstanden sein. Das α -Phenylhydrazon entspricht daher der α -Glucose. Bei der gleichen Behandlung des β -Phenylhydrazons beobachtet man auch einen Abfall der Drehung, also muß auch hier bei der Hydrolyse α -Glucose entstanden sein. Das β -Phenylhydrazon kann also nicht der β -Glucose entsprechen. Vermutlich liegt es als echtes Phenylhydrazon, nicht in der Cyclohalbacetalform, vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1210—12.) OHLE.

D. H. Brauns, *Optische Rotation und Atomdimension*. IV. u. V. Mitt. IV. (III. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1484; C. 1924. II. 1175.) Vf. vergleicht die spezif. Drehungen der Monohalogenacetylderiv. der *d-Glucose*, *d-Fructose*, *d-Xylose* u. *l-Arabinose* u. findet, daß die Drehungsdifferenzen: Cl-Deriv.-F-Deriv. konstant sind, wenn man sie auf Grund der Bragg'schen Atomdimensionenwerte reduziert. Das gleiche gilt für die Differenz Br-Deriv.-Cl-Deriv. Und zwar sind diese Differenzen Cl-F bzw. Br-Cl proportional den entsprechenden Differenzen der Bragg'schen Atomdurchmesser. Von Jodderiv. sind bisher nur die Jodtetracetylglucose u. die Jodtriacetyl-l-arabinose mit $[\alpha]_D^{20} = +339,1^\circ$ bekannt. Unter der Annahme, daß die obige Konstanz auch für die Differenz J-Br gilt, ergibt sich für die *Jodtriacetyl-l-arabinose* eine um 4° höhere spezif. Drehung. Die obige Beziehung zwischen Drehungsdifferenz J-Br u. der Differenz der Atomdurchmesser ist aber bei den J-Verbb. nicht mehr erfüllt. Vf. führt diese Abweichung darauf zurück, daß die Atomdurchmesser an organ. Verb. bestimmt worden sind, die Atome aber in diesen Verb., speziell als Anionen, mehr oder weniger starke Deformationen erleiden. Von diesem Fehler werden die organ. Jodverb. nicht

betroffen. Sie dürften daher die zuverlässigeren Werte liefern. Daraus würde folgen, daß die Deformierbarkeit der Atome in der Reihenfolge Fl, Cl, Br, J ansteigt. — Die spezif. Drehungen einiger Halogenacetylzucker wurden neu bestimmt. *Chlortetracetylglucose*; F. 75—76°, $[\alpha]_D^{20} = +166,15^\circ$; *Bromtetracetylglucose*: $[\alpha]_D^{20} = +197,84^\circ$; *Jodtetracetylglucose*: F. 108—109°, $[\alpha]_D^{20} = +237,43^\circ$; *Chlortriacetylxylose*: F. 105°, $[\alpha]_D^{20} = +171,23^\circ$; *Bromtriacetylxylose*: F. 101—102°, $[\alpha]_D^{20} = +211,91^\circ$. Alle Drehungen in Chlf. bei $c = \text{ca. } 1,5, 4$ dem-Rohr.

V. Vf. untersucht nun opt. akt. Halogenverbb., in denen das Halogenatom durch Vermittlung von C-Atomen an einem Asymmetriezentrum haftet u. zwar 1. die Reihe: *Salicin*, *Monochlorsalicin*, *Monobromsalicin*, *Monojodsalicin*, sowie ihre *Pentacetyl*deriv., 2. die Reihe: α -*Pentacetylglucose*, α -*Fluoracetyltetracetylglucose*, α -*Chloracetyltetracetylglucose*, α -*Bromacetyltetracetylglucose*. Diese Verbb. verhalten sich prinzipiell anders als die in der vorst. Arbeit untersuchten. Hier sind nicht die Differenzen der spezif. Drehungen, sondern die der Mol.-Drehungen proportional den Differenzen der Atomdurchmesser der Halogenatome. In der ersten Klasse (vgl. IV) wirkt also jede Verb. auf den polarisierten Lichtstrahl nach Maßgabe seines Gew. mit bestimmten Aktivitätsquanten, welche proportional den Atomdimensionen steigen. In der jetzt untersuchten 2. Klasse wirkt dagegen jedes Molekül als Einheit, deren Aktivität proportional den Atomdurchmessern der Halogenatome wächst.

Versuche. *Salicin*, F. 201°, $[\alpha]_D^{20} = -45,60^\circ$ (abs. A.; $c = \text{ca. } 0,6$). Die Darst. seiner Deriv. geschah nach bekannten Verf. *Monochlorsalicin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, F. (wasserfrei) 164°, $[\alpha]_D^{20} = -52,66^\circ$ (abs. A., $c = 0,6$). *Monobromsalicin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, F. (wasserfrei) 171°, $[\alpha]_D^{20} = -49,77^\circ$ (abs. A., $c = 0,8$). Gibt bei 100° beide Moll. Krystallw. ab, wie die Cl- u. J-Verb. *Monojodsalicin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{J} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, F. (wasserfrei) 191°, $[\alpha]_D^{20} = -47,95^\circ$ (abs. A., $c = \text{ca. } 0,6$). — Die daraus durch Einw. von sd. Acetanhydrid (2 Stdn. genügt) entstehenden Acetylderiv. sind Pentacetyl-, nicht Tetracetylverbb. Sie werden erst durch 5-stdg. Kochen mit $\frac{1}{4}$ -n. H_2SO_4 vollständig verseift. Ihre Drehungen wurden durchweg in Chlf. bei $c = 8$ bestimmt. — *Pentacetylsalicin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$, F. 131—132°, $[\alpha]_D^{20} = -18,34^\circ$. *Pentacetylchlorsalicin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_{12}\text{Cl}$, F. 157°, $[\alpha]_D^{20} = -22,31^\circ$. *Pentacetylbromsalicin*, F. 146°, $[\alpha]_D^{20} = -21,96^\circ$. *Pentacetyljodsalicin*, F. 122°, $[\alpha]_D^{20} = -21,65^\circ$. — Die Halogenacetylderiv. der Tetracetylglucose wurden durch Einw. der Halogenacetanhydride auf Tetracetylglucose in Ggw. von ZnCl_2 dargestellt. *Fluoracetanhydrid* wurde durch Dest. von Fluoressigsäure mit P_2O_5 bei 2—3 mm dargestellt u. nach nochmaliger Dest. verwendet. — α -*Fluoracetyltetracetyl-d-glucose*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_{11}\text{F}$, aus Ä. Nadeln vom F. 119°, $[\alpha]_D^{20} = +92,65^\circ$ (Chlf.; $c = \text{ca. } 3,6$). α -*Chloracetyltetracetyl-d-glucose*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_{11}\text{Cl}$, aus A. lange Nadeln vom F. 128°, $[\alpha]_D^{20} = +100,82^\circ$ (Chlf.; $c = \text{ca. } 3,3$). α -*Bromacetyltetracetyl-d-glucose*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_{11}\text{Br}$, aus A., F. 116°, $[\alpha]_D^{20} = +94,81^\circ$ (Chlf.; $c = \text{ca. } 3,2$). (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1280—84. 1285—98. Washington, Bureau of Chem.) OHLE.

J. M. Nelson und Oscar Bodansky, *Die Mutarotation als ein Faktor in der Kinetik der Invertasewirkung*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 62. 139; C. 1925. I. 851.) Um die Größenordnung der durch die B. von Invertzucker bedingten Verzögerung bei der Hydrolyse von Rohrzucker durch Invertase zu ermitteln, bedienen sich Vf. des folgenden Verf.: Sie bestimmen die Anfangsgeschwindigkeiten bei der Hydrolyse von Lsgg., die 1, 2, 3 usw. bis 12 g Rohrzucker auf 100 ccm enthalten, u. fügen diese Werte — auf die höchste Geschwindigkeit = 1000 umgerechnet — zu einer Kurve zusammen, die sie als die Kurve der idealen Hydrolyse bezeichnen. Diese Kurve würde also den Verlauf der Geschwindigkeitsänderungen ausdrücken, wenn der bei der Hydrolyse entstehende Invertzucker sofort u. kontinuierlich entfernt würde. Für den tatsächlichen Verlauf der Hydrolyse wurde nun früher die empir. Beziehung:

$$(R) t = 1/n \left(\log \frac{100}{100 - p} + 0,002642 p - 0,000008860 p^2 - 0,0000001034 p^3 \right)$$

abgeleitet, woraus sich durch Differentiation die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten berechnen lassen. Auch diese Werte, auf die Höchstgeschwindigkeit = 1000 bezogen, werden zu einer Kurve (Prozente hydrolysierten Rohrzuckers als Abszisse) zusammengestellt. Derartige Kurven (aktuelle Kurven) werden für die Hydrolyse von Lsgg. entworfen, die 8, 10 u. 12 g Rohrzucker in 100 cem enthalten. Die Ordinatendifferenz dieser beiden für eine bestimmte Anfangskonz. konstruierten Kurven (ideale — aktuelle) gibt dann für jeden Kurvenpunkt die Verzögerung an, die die in diesem Punkt vorliegende Menge an Invertzucker hervorruft. Bei der Fermenthydrolyse einer Lsg., die 10 g Rohrzucker in 100 cem enthält, beträgt in dem Zeitpunkt, wo 80% des Rohrzuckers umgesetzt sind, die ideale Hydrolysegeschwindigkeit 836 Einheiten, die aktuelle 333 Einheiten. Die Verzögerung von 503 Einheiten entspricht also der Wrkg. von 8,421 g Invertzucker. Fügt man nun zu einer Lsg. von 2 g Rohrzucker in 100 cem W. 8,421 g Invertzucker, dessen Mutarotation abgeklungen ist, u. bestimmt die Anfangsgeschwindigkeit bei der Hydrolyse dieser Lsg., so findet man nicht eine Reaktionsgeschwindigkeit von 333 Einheiten, sondern eine von 387 Einheiten. Der Gleichgewichtsinvertzucker beeinflußt also die Hydrolysegeschwindigkeit in anderer Weise wie der nascierende Invertzucker. Nach der oben angegebenen Methode konstruieren nun Vff. die Kurven für den hypothet. Hydrolysenverlauf in Ggw. von Gleichgewichtsinvertzucker. Diese *M*-Kurven fallen nicht mit den aktuellen Kurven zusammen, sondern liegen anfangs unterhalb, am Schluß oberhalb der aktuellen Kurve. Die *M*-Kurve schneidet die aktuelle Kurve stets bei derjenigen Rohrzuckerkonz. (4–5 g pro 100 cem), bei der die ideale Kurve gerade zu fallen beginnt. Bis zu diesem Punkt verläuft die *M*-Kurve als gerade Linie. Daraus folgt, daß die Verzögerung, die durch den Gleichgewichtsinvertzucker bedingt wird, der Menge desselben proportional ist. Jenseits dieses Punktes läßt sich diese Beziehung nicht mehr erkennen. Vff. zeigen ferner, daß die Verzögerung der Hydrolysen verschieden ist, je nachdem ob man α -, β - oder Gleichgewichtsglucose zusetzt. Dasselbe gilt für die verschiedenen Fructoseformen. Für höher konz. Rohrzuckerlsgg. als 12%ig. gelten diese Beziehungen nicht mehr. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1624–38. New York, Columbia Univ.)

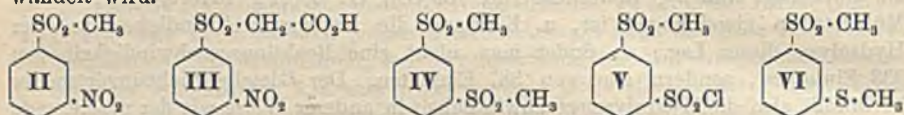
OHLE.

Allan Winter Rowe und Bertha S. Wiener, *Das relative Reduktionsvermögen einiger gewöhnlicher Zucker*. Im Anschluß an klinische Arbeiten über den Blutzuckerspiegel nach Eingabe von Zuckern prüfen Vff. das Red.-Vermögen verschiedener Zucker an Hand der Methoden von FOLIN u. WU, sowie von LEWIS u. BENEDICT. Es ergaben sich folgende Verhältniszahlen (für Glucose = 100): 1. Nach FOLIN-WU. *Lävulose* 90, *Galaktose* 77, *Mannose* 55, *Lactose* 45 (86), *Maltose* 40 (76). Die Zahlen in () sind auf äquimolare Mengen bezogen. 2. Nach LEWIS u. BENEDIKT: *Mannose* 100, *Lävulose* 99, *Galaktose* 85, *Maltose* 82, *Lactose* 76. Die Red.-Kraft von Gemischen dieser Zucker mit Glucose ist dem Mengenverhältnis proportional. Auffällig ist das Verh. der *Mannose* bei den beiden Methoden. Der nach FOLIN-WU erhaltene niedrige Wert ist in erster Linie auf die kürzere Kochdauer zurückzuführen. Dehnt man sie auch bei dieser Methode bis zu 12 Min. aus, so steigen die Verhältniszahlen alle, insbesondere bei der *Mannose*, stark an. Diese Ergebnisse sind auch gültig für Blutserum u. -plasma. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1698–1701. Boston [Mass.], EVANS Memorial Hosp.)

OHLE.

Richard Francis Twist und Samuel Smiles, *Der dirigierende Einfluß der Methansulfonylgruppe*. Nitrierung, Sulfierung u. Bromierung des *Methylphenylsulfons* (I) führen nur zu *m*-Derivv. Ein nach *p*-Stellung lenkender Einfluß der Methansulfonylgruppe konnte nicht festgestellt werden. — *Methyl-[nitro-3-phenyl]-*

sulfon, $C_7H_7O_4NS$ (II), farblose Nadeln F. 146° (aus h. W.) aus I durch Nitrierung mit KNO_3 u. H_2SO_4 (1 Stde., 90°). Auch aus Nitro-3-benzolsulfinsäure wurde das Sulfon II erhalten durch Behandlung des Ag-Salzes mit Jodmethyl. Zum Vergleich wurden das Nitro-2- u. Nitro-4-deriv. dargestellt u. ihre FF. 106 bzw. 141° bestätigt. — [Nitro-3-phenyl]-sulfonessigsäure (III), F. ca. 62° aus h. W., wird dargestellt durch Nitrierung der Phenylsulfonessigsäure. Bei 150° geht rasch CO_2 verloren; es hinterbleibt II. — m-Phenylendimethylsulfon, $C_8H_{10}O_4S_2$ (IV), farblose Prismen aus h. Eg. F. 196° . Darst.: 1. aus Benzol-m-disulfonylchlorid durch Überführen in das Ag-Salz u. Behandlung mit Jodmethyl (in $CH_3\cdot OH$); 2. aus I, das mit dem vierfachen Gewicht an Chlorsulfonsäure 1 Stde. bei 110 — 120° erhitzt wurde. Zunächst entsteht Methyl-[m-chlorsulfonylphenyl]-sulfon, $C_7H_7O_4ClS_2$ (V), in farblosen Blättchen vom F. 94° . Das Sulfonylchlorid V wird zum Mercaptan mit Sn u. HCl reduziert, das bei 69° schm. u. in den Methylthioäther Methyl-[m-methylmercaptophenyl]-sulfon, $C_8H_{10}O_2S_2$ (VII), farblose Blättchen aus PAc., F. 53° , verwandelt wird.



Zu obigem Mercaptan (F. 69°) gelangt man auch von der Lsg. des Sulfons V aus durch Behandlung mit wss. Na_2SO_3 , wodurch die Sulfinsäure in Lsg. entsteht, die durch wenig HJ in das Disulfoxyd: Methylphenylsulfon-m-disulfoxyd, $(CH_3\cdot SO_2\cdot C_6H_4)_2\cdot S_2O_2$, farblose Nadeln F. 200° , übergeführt wird. Das Disulfoxyd wird von h. wss. KOH rasch angegriffen unter B. des Methylphenylsulfon-m-disulfids, $(CH_3\cdot SO_2\cdot C_6H_4)_2S_2$, schwach gelbe Nadeln (aus Aceton-W.) F. 120° , welches durch Hydrolyse das Mercaptan ergibt. — Die Oxydation des Thioäthers VI mit H_2O_2 in Eg. führt zu IV. — Methyl-[brom-3-phenyl]-sulfon, $C_7H_7O_2BrS$, F. 103° , wird dargestellt durch Bromieren von I oder aus Brom-3-benzolsulfinsäure (F. 73°) durch Behandlung mit Dimethylsulfat. — Methyl-[brom-4-phenyl]-sulfon, $C_7H_7O_2BrS$, wurde dargestellt aus dem Na-Salz der Brom-4-benzolsulfinsäure mit Methyljodid. Es schm. ebenfalls bei 103° (Misch-F. mit dem Brom-3-isomeren ca. 70°). (Journ. Chem. Soc. London 127. 1248—52. London, King's Coll.) Horst.

A. Proskuriakow und George W. Raiziss, Quecksilberderivate von Azofarbstoffen. Eine Reihe von mercurierten Azofarbstoffen wird durch direkte Mercurierung mit Hg-Acetat hergestellt. Die chemotherapeut. Unters. zeigt, daß die tox. Wrkg. derartiger Verbb. geringer ist als von anorgan. Hg-Verbb., andererseits ist aber auch die antisept. Wrkg. geringer. Das K-Salz des Chrysoins (aus p-Diazobenzolsulfosäure u. Resorcin), mit Hg-Acetat mercuriert liefert Dioxymercuridioxiazobenzolsulfosäures-K, $C_{12}H_8O_7N_2Hg_2SK = KSO_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3\cdot (OH)_2(4,6)\cdot (HgOH)_2(3,5)$, amorphes Pulver, unl. in organ. Lösungsm., l. in verd. NaOH. Das Na-Salz des Orange II (aus p-Diazobenzolsulfosäure u. β -Naphthol) mit Hg-Acetat mercuriert liefert Dioxymercuriazonaphtholbenzolsulfosäure, $C_{16}H_{12}O_6N_2SHg_2$, swl. in W., l. in verd. NaOH. Freie β -Naphtholazobenzolsulfosäure (Orange II) wie oben mercuriert liefert Mercuri-bis-(oxymercuri- β -naphtholazobenzolsulfosäure), $C_{32}H_{22}O_{10}N_4S_2Hg_3 = C_{10}H_2OH(HgOH)N:N\cdot C_6H_4SO_3\cdot Hg\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot (HgOH)\cdot OH\cdot C_{10}H_6$, rotes, amorphes Pulver, unl. in organ. Lösungsm., l. in verd. NaOH. Das Na-Salz des Tropacolins Y (Oxyazobenzolsulfosäure) liefert wie oben mercuriert Dioxymercurioxyazobenzolsulfosäure, $C_{12}H_{10}O_6SN_2Hg_2 = HSO_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2OH\cdot (HgOH)_2$, unl. in organ. Lösungsm., l. in verd. NaOH, Na-Salz, l. in W. Alizarin-gelb R (Nitrobenzolzosalicylsäure) liefert wie oben mercuriert Mercuri-bis-[nitrobenzolzosalicylsäure], $C_{28}H_{16}O_{10}N_6Hg_2$, ll. in verd. NaOH u. Na_2CO_3 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1974—79. Dermatolog. Lab. Philadelphia.) Taube.

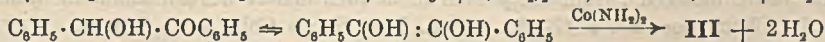
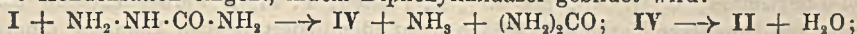
Morris S. Kharasch und Mildred Watkins Grafflin, *Herstellung und Zersetzung von unsymmetrischen mercuriorganischen Verbindungen. Eine Methode zur Feststellung der relativen Negativität organischer Radikale.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1211; C. 1924. II. 629.) Werden unsymm. organ. Mercuriverbb. mit HCl umgesetzt, so tritt folgende Rk. ein: $\text{RHgR}_1 + \text{HCl} \rightarrow \text{RHgCl} + \text{R}_1\text{H}$. Je negativer ein am Hg haftendes Radikal ist, um so leichter wird obige Rk. eintreten, man kann also durch Variation von R u. R_1 die Radikale nach ihrer relativen Negativität ordnen. Im Falle der vorliegenden Unters. zeigt sich, daß TolyI u. Phenyl negativer sind als 2,4,6-Trinitrophenyl. Die untersuchten Verb. werden durch Elimination von CO_2 aus den Hg-Salzen RCOOHgR_1 einiger Carbonsäuren hergestellt, welche ihrerseits aus dem Ag-Salz der Carbonsäure u. ClHgR_1 erhalten werden. — 2,4,6-Trinitrobenzoesäuremethylmercurisalz, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_3\text{Hg} = (\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOHgCH}_3$, aus trinitrobenzoesaurem Ag u. Methylmercurichlorid in Bzl., F. 165° (Zers.), l. in h. Bzl., ll. in Aceton, wl. in A. u. Ä. Im Hochvakuum auf 160–162° erhitzt, verliert die Verb. CO_2 u. liefert Hexanitromercuridiphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{12}\text{N}_6\text{Hg}$, Sinterung bei 200°, halbf. bei 210–217°, F. 245°, l. in h. Bzl. u. Aceton, unl. in A. u. Ä. — Trinitrobenzoesaures Ag u. Phenylmercurichlorid liefern in Bzl. 2,4,6-Trinitrobenzoesaures Phenylmercurisalz, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3\text{Hg}$, F. 228°, ll. in h. Bzl., Aceton, unl. in A. u. Ä. Im Hochvakuum bei 222–228° liefert die Verb. Phenylmercuri-2,4,6-trinitrophenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3\text{Hg} = (\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 227,5°, l. in h. Bzl. u. Aceton, wl. in A. u. Ä. Phenylmercuri-2,4,6-trinitrophenyl in A. mit Mercurichlorid liefert Phenylmercurichlorid u. Trinitrophenylmercurichlorid, F. 200°, nach der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{HgC}_6\text{H}_5 + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl} + (\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{HgCl}$. — Trinitrobenzoesaures Ag liefert mit Tolymercurichlorid in Bzl. 2,4,6-Trinitrobenzoesaures p-Tolymercurisalz, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3\text{Hg}$, F. 234–237°, ll. in h. Bzl., l. in Aceton, unl. in k. A. u. Ä. Im Hochvakuum, bei 200–232° liefert die Verb. p-Tolymercuri-2,4,6-trinitrophenyl, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3\text{Hg}$, F. 203°, mit Mercurichlorid entsteht in A. Tolymercurichlorid u. 2,4,6-Trinitrophenylmercurichlorid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1948–54. Univ. Maryland, Coll. Park.)

TAUBE.

E. R. Littmann, *Die Herstellung von 3-Nitrophthalsäure.* Durch Nitrierung von Phthalsäureanhydrid mit Nitriergemisch entsteht unter geeigneten Bedingungen in Ausbeuten von 85–90% der Theorie 3-Nitrophthalsäure, aus Eg. F. 206°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1980–81. Terre Haute, Indiana.)

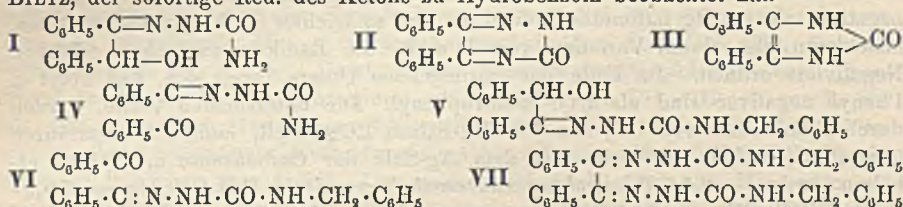
TAUBE.

Isaac Vance Hopper, *Semicarbazone des Benzoin.* I. Vf. kann bei der Darst. des Benzoinsemicarbazons (I) aus Benzoin u. Semicarbazidhydrochlorid in wss.-alkoh. Lsg. die Befunde von BILTZ u. Mitarbeitern (vgl. LIEBIGS Ann. 339. 243 [1905]) bestätigen, wonach sich als Nebenprodd. Diphenyloxytriazin (II, Ketoform) u. Diphenylimidazol (III) bilden. Zur Erklärung dieses Reaktionsverlaufs nimmt Vf. an, daß Benzoin mit Semicarbazid nach Art eines α -Oxyketons mit Phenylhydrazin reagieren kann, indem es ein Deriv. des entsprechenden Diketons liefert, wobei die Oxydation der sek. Alkoholgruppe durch Semicarbazid bewirkt, das hierbei zu NH_3 u. Harnstoff reduziert wird u. letzterer mit unverändertem Benzoin eine Kondensation eingeht, indem Diphenylimidazol gebildet wird:



Benzoin reagiert in wss.-alkoh. Lsg. mit δ -Benzylsemicarbazid unter B. (nicht von Oxytriazin) von Benzildibenzylsemicarbazon (VII) als Hauptprod. u. wenig Benzilmonobenzylsemicarbazon (VI) u. Benzoinbenzylsemicarbazon (V). Benzoin- δ -benzylsemicarbazon u. δ -Benzylsemicarbazidhydrochlorid geben in alkoh. Lsg. Benzildi- δ -benzylsemicarbazon (unl.). Ähnlich reagiert δ -Phenylsemicarbazid. Die Theorie von BILTZ (l. c.), daß III durch Austritt von Hydroxylamin aus Benzoinsemicarbazon

entstanden sei, wird vom Vf. verworfen. Außerdem fand Vf., daß die Kondensation von Benzoin mit Semicarbazid in Lsg. von Pyridin ausgezeichnete Ausbeuten an Semicarbazonen ergibt. Die Hydrolyse der hier beschriebenen Semicarbazone mit A. u. HCl führt nach kurzer Zeit zu Benzoin im Gegensatz zu den Angaben von BILTZ, der sofortige Red. des Ketons zu Hydrobenzoin beobachtet hat.



Versuche. Vf. verfährt zur Darst. des *Benzoinsemicarbazons* (I) wie folgt: Semicarbazidhydrochlorid (in W.) u. Benzoin (in Pyridin) werden kalt gemischt, 6 Tage belassen u. in viel k. W. gegossen. Der Nd. besteht fast ausschließlich aus I (α -Form F. 205—206°). Die β -Form aus den Filtraten bildet farblose kub. Krystalle (aus A.) F. 186—187° (Zers.). Durch Hydrolyse entsteht aus beiden Formen Benzoin. — *Benzildi- δ -benzylsemicarbazon*, $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_6$, kleine unregelmäßige Schuppen, F. 239—240° aus Eg.-A. — *Benzilmono- δ -benzylsemicarbazon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_6$, sechsheitige Platten, F. 198°. — *Benzoin- δ -benzylsemicarbazon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_6$, entsteht aus den Komponenten a) in alkoh. Lsg. durch 9-tägiges Stehen bei Zimmertemp., bis die Abscheidung von Benzildi- δ -benzylsemicarbazon aufhört. Man verdünnt das Filtrat mit W., u. nach 1 Stde. scheidet sich aus der nochmals filtrierten Lsg. das Benzoin- δ -benzylsemicarbazon aus; b) in Pyridinlsg. ist die Ausbeute (5 Tage) besser. Man krystallisiert die mit W. ausgefallte Verb. zweimal aus A.: lange Nadeln F. 115°. — *Benzoin- δ -phenylsemicarbazon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_6$, α -Form nach der A.-Methode: Nadeln F. 198° (Zers.) aus A. — Nach der Pyridinmethode erhält man die α - u. β -Form (Nadeln F. 169°). — *Benzildi- δ -phenylsemicarbazon*, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_6$, rhomb. Platten aus Eg. F. 253° (Zers.), aus Benzil in h. A. mit δ -Phenylsemicarbazidhydrochlorid in wenig h. W. durch 3-std. Erhitzen unter Rückfluß. Ebenso entsteht diese Verb. beim 2-std. Erhitzen (Rückfluß) von Benzoin- δ -phenylsemicarbazon (in h. A.) mit δ -Phenylsemicarbazidhydrochlorid oder von Benzoin (in h. A.) mit δ -Phenylsemicarbazidhydrochlorid (3 Stdn.). (Journ. Chem. Soc. London 127. 1282—88. Glasgow, Roy. Techn. Coll.)

HORST.

Henry Gilman, Nathaniel J. Beaber und Charles H. Myers, Die Reaktion zwischen Arylsulfonaten und Organomagnesiumhalogeniden. (Vgl. GILMAN u. BEABER, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 518; C. 1925. I. 1705.) Arylester der p-Toluolsulfonsäure liefern mit Arylmagnesiumhalogeniden in Toluol Sulfone u. als Nebenprod. Phenole. p-Toluolsulfochlorid liefert mit 4,4'-Dioxydiphenyl, 4,4'-Dioxydiphenyl-p-toluolsulfonat, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ aus Bzl. F. 189—190°. Nach obiger Rk. werden hergestellt *Phenyl-p-tolylsulfon*, *Di-p-tolylsulfon*, *p-Anisyl-p-tolylsulfon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$, aus A. u. Bzl., F. 159°, α -Naphthyl-p-tolylsulfon, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$, aus 95% A. Platten, F. 119°. Ferner entsteht eine Reihe von S-haltigen Verbb. die jedoch nicht identifiziert werden konnten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2047—52. Chem. Lab. Staats Coll. Iowa, Ames.) TAUBE.

K. Krassuski, Über die Einwirkung des Dimethylamins auf Trimethyläthylenoxyd. Je 1 Mol. Dimethylamin (in 33%ig. wss. Lsg.) u. Trimethyläthylenoxyd werden vermisch, 3 Tage lang im Rohr stehen gelassen u. darauf 4 Stdn. lang bei 100° erhitzt. Zwei Schichten. Die untere wird mit K_2CO_3 ausgesalzen u. zusammen mit der oberen fraktioniert: 2-Methyl-3-dimethylaminobutanol-(2), $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ON}$, Kp. 155 bis 156,5°, D.⁰ 0,8817, D.²⁰ 0,8657. Hydrochlorid hygroskop. *Pikrat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$,

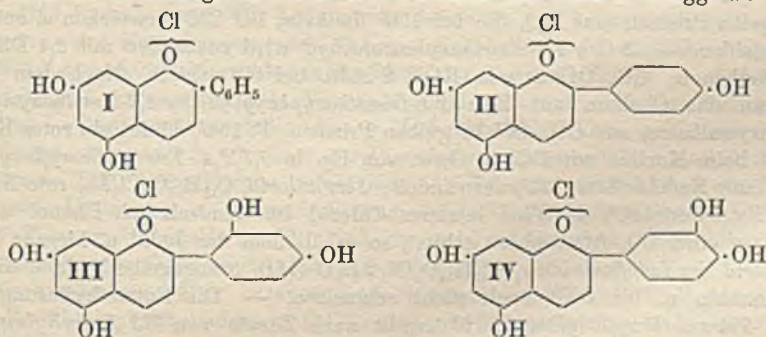
orange-farbene Tafeln (aus A.), F. 159—160°. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 65—67. Charkow, Inst. f. Volksbildung.) BIKERMAN.

K. Krassuski und A. Kiprijanow, *Über die Einwirkung des Diäthylamins auf das Oxyd des Trimethyläthylens*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach demselben Verf. wurde

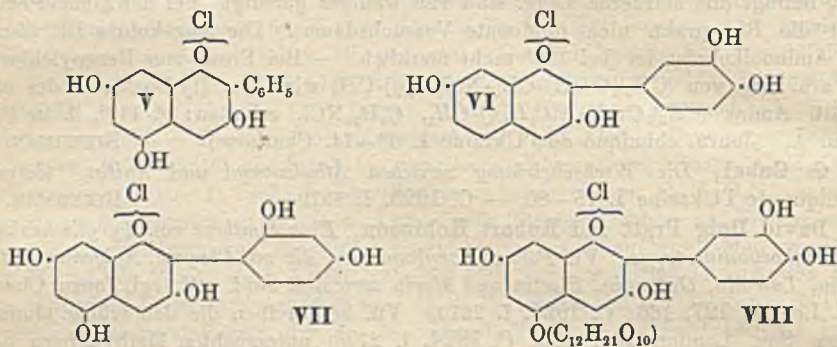
aus Diäthylamin u. Trimethyläthylenoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, 2-Methyl-3-diäthylaminobutanol-(2), $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{ON}$, dargestellt: Kp.₇₄₇ 182—184°, D.²⁰ 0,8721, D.²⁰ 0,8564, wl. in W. (namentlich in h. W.), ll. in A. u. Ä. Hydrochlorid ist so hygroskop., daß eine Analyse nicht möglich war. Chloroplatinat, $2\text{C}_9\text{H}_{21}\text{ON} + \text{H}_2\text{PtCl}_6$, orange-rote rhomb. Krystalle (aus W.), F. 175° (Zers.). Pikrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_4$, gelbe Schuppen (aus W.), F. 86,5°, wl. in h. W., ll. in h. W. u. A. — Die Ausbeute an 2-Methyl-3-diäthylaminobutanol-(2) nimmt zu, wenn die relative Menge des Diäthylamins steigt (bis 3 Mol. auf 1 Mol. Oxyd), wenn die Konz. der wss. Diäthylaminlg. ca. 33% beträgt (die stärkeren Lsgg. sind viel weniger günstig). Bei der Zimmertemp. geht die Rk. prakt. nicht (5 Monate Versuchsdauer). Die umgekehrte Rk. (Zers. des Aminoalkohols) ist bei 100° nicht merklich. — Bei Einw. von Benzoylchlorid auf äth. Lsg. von $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \cdot \text{CH}_3$ wird das Hydrochlorid des ungesätt. Amins $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \cdot \text{CH}_3$, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NCl}$, erhalten: F. 149°, ll. in W., A. u. Ä. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 68—74. Charkow.) BIKERMAN.

G. Gabel, *Die Wechselwirkung zwischen Äthylenoxyd und Anilin*. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 75—80. — C. 1925. I. 1979.) BIKERMAN.

David Doig Pratt und Robert Robinson, *Eine Synthese von Pyryliumsalzen des Anthocyanidintypus*. VI. *Polyoxyflavilyumsalze, die mit Chrysin, Apigenin, Luteolin, Galangin, Fisetin und Morin verwandt sind*. (V. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 166; C. 1925. I. 2310.) Vff. beschreiben die den früher (Journ. Chem. Soc. London 125. 200; C. 1924. I. 2708) untersuchten Methyläthern des Chrysinidins, Apigenidins, Luteolinidins entsprechenden Phenole, die durch Entmethylierung der betreffenden Salze erhalten werden. 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd wird in Ggw. von KOH kondensiert mit Acetophenon, Methoxy-4-acetophenon, Acetoveratron u. 2,4-Dimethoxyacetophenon zu verwandten Chalkonderivv., die durch gelindes Erhitzen mit Mineralsäuren in Pyryliumsalze übergeführt werden. Durch Entmethylierung mit HJ u. darauffolgende Zers. der Jodide mit AgCl werden die Chloride von Chrysinidin (I), Apigenidin (II), Luteolinidin (III) u. Luteolinidin (IV) erhalten. — Morinidinchloridpentamethyläther wird durch Kondensation von 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd mit ω -2,4-Trimethoxyacetophenon durch HCl in äth. Lsg. erhalten. Nach den bekannten Methoden wurden dann weiterhin dargestellt: Galanginidinchlorid (V), Fisetinidinchlorid (VI) u. Morinidinchlorid (VII). Nur IV u. VI geben die intensive FeCl_3 -Rk. charakterist. für Cyanidine. I, II, III u. IV zeigen keine Neigung zur B. von Pseudobasen, hingegen werden V, VI u. VII rasch in verd. Lsg. entfärbt. Die Farbrkk. mit verd. Sodalsgg. werfen ein



Licht auf die Konst. — Fisetinidin u. Luteolinidin sind ein Cyanidin mit einer fehlenden OH-Gruppe. Die gleichförmigen Rkk. ersterer Verb. mit Cyanidin deuten darauf, daß die einflußlose Hydroxylgruppe in Stellung 5 sitzt. Cyaninchlorid hat demnach Konst VIII, doch bleiben noch einige Möglichkeiten diskutabel für die Angliederung des Zuckerrestes. — Morinidinchlorid kann nicht durch Ansäuern aus der entfärbten Lsg. wieder hergestellt werden. Die Pseudobase unterliegt offenbar weiterer Veränderung. Bei der Red. mit Zn-Staub in verd. HCl entsteht eine farblose Lsg., die an der Luft nur wenig gefärbt wird. Durch Ä. erhält man eine farblose Substanz (in Lsg. von verd. Alkalien blau bis gelbbraun). *Cyanomaclurin*, $C_{15}H_{12}O_6$, zeigt ähnliche Eigenschaften. Vff. vermuten, daß das Red.-Prod. von Morinidinchlorid vielleicht ident. ist mit einem Umwandlungsprod. von Cyanomaclurin unter dem Einfluß von Alkali. — 5,7,3',4'-Tetramethoxyflavyliumbromid ist nicht ident. mit der Verb. gleicher Zus. aus Catechintetramethyläther.

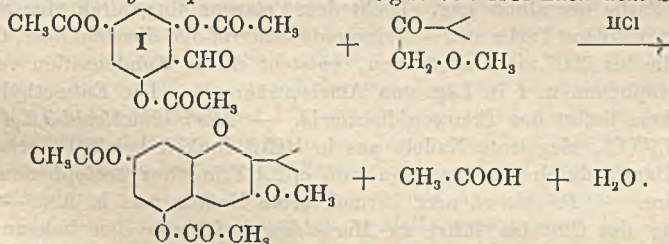


Versuchsteil. Die Mischung von 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd, Acetophenon (in $CH_3 \cdot OH$) u. wss. KOH (8 g in 12 ccm W.) wird 12 Stdn. bei 60° erwärmt. Es wird zunächst *Phenyl-2-oxy-4,6-dimethoxystyrylketon* in gelben Blättchen vom F. 136° erhalten. Beim Erhitzen mit konz. HCl erhält man eine klare Lsg., aus der Dimethylehrysinidinchlorid in orangefarbenen Nadeln ausgeschieden wird. Das trockene Chlorid wird mit Phenol u. HJ (50 ccm, D. 1,7) 20 Min. in neutraler Atmosphäre erhitzt. Beim Erkalten (Zusatz von Ä. u. W.): *Chrysinidinjodid* in prächtigroten Nadeln, das wiederum mit AgCl in verd. HCl das Chlorid, $C_{15}H_{11}O_3Cl, 2H_2O$ (I), orangefarbene Nadeln, gibt. Das Salz dunkelt bei 130° , aber schm. nicht bis 300° . — *Perchlorat*, orangefarbene Nadeln (aus Eg.), die bei 178° dunkeln u. bei ca. 185° unter Zers. schmelzen. — 5,7,4'-Trimethoxyflavyliumchlorid u. Phenol werden mit HJ (1,7) 25 Min. in neutraler Atmosphäre erhitzt. Das ausgeschiedene entmethylerte Jodid wird mit AgCl in das *Apigenidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_4Cl, 2HO$ (II), rote Nadeln, die bei 180° dunkeln, bis 300° nicht schmelzen, übergeführt. — *Perchlorat*, orangefarbene Prismen (aus Eg.), die bei 190° dunkeln, bei 220° erweichen u. bei 222° Zers. erleiden. — 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd wird zusammen mit 2,4-Dimethoxyacetophenon, $CH_3 \cdot OH$ u. wss. KOH 8 Stdn. bei 60° erhitzt. Nach dem Verd. fällt man das Chalkon mit Eg.: 2,4-Dimethoxyphenyl-[2-oxy-4,6-dimethoxystyryl]keton, krystallisiert aus $CH_3 \cdot OH$ in gelben Prismen, F. 154° , bildet ein rotes K-Salz u. wird beim Kochen mit HCl in Ggw. von Eg. in 5,7,2',4'-Tetramethoxyflavyliumchlorid, rote Nadeln (Zers. 134°) verwandelt; *Ferrichlorid*, $C_{16}H_{19}O_2Cl_4Fe$, rote Nadeln aus h. Eg., Zers. 180° . — Wird letzteres Chlorid im Gemisch mit Phenol u. HJ 30 Min. in einer CO_2 -Atmosphäre erhitzt, so erhält man das Jodid u. hieraus leicht das Chlorid des *Luteolinidins*, $C_{15}H_{11}O_3Cl, 2H_2O$ (III), orangefarbene Nadeln, die bei 190° dunkeln u. bis 300° noch nicht schmelzen. — Die Entmethylierung von 5,7,3',4'-Tetramethoxyflavyliumchlorid ergibt nach Zusatz von HJ *Luteolinidinjodid*

in roten Nadeln, das wie üblich in das *Luteolinidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_5Cl, 2H_2O$ (IV), rotbraune Prismen, übergeführt wird, das bei 200° dunkelt, aber bis 300° nicht schmilzt. — Eine Mischung von *3,5,7-Trimethoxyflavylumchlorid*, Phenol u. HJ wird 15 Min. in neutraler Atmosphäre gekocht. Durch Zusatz von Ä. wird das *Galanginidinjodid*, $C_{15}H_{11}O_4J, HJ, 3H_2O$, in goldbraunen Platten, F. 145° , ausgeschieden. Das entsprechende *Galanginidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_4Cl, 2H_2O$ (V), kristallisiert aus verd. HCl in roten Nadeln, die bei 160° dunkeln, aber bis 300° nicht schmelzen. — Durch Entmethylierung von *7-Oxy-3,3',4'-trimethoxyflavylumchlorid* (durch kochendes Gemisch von Phenol + HJ, 30 Min.) wird über das Jodid das *Fisetinidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_6Cl, 0,5H_2O$ (VI), in rotbraunen, prismat. Kristallen erhalten, die beim Erhitzen dunkeln, aber nicht schmelzen. Fisetinidinchlorid reduziert Fehlingsche Lsg. in der Kälte. Von Cyanidin unterschieden ist es dadurch, daß es 1. eingetaucht in ein Bad bis 220° nicht schmilzt, 2. die Lsgg. der violetten Farbbase roter sind als diejenigen von Cyanidin, 3. die blaue Farbe mit $FeCl_3$ beim Fisetinidin rascher verblaßt, 4. die gelborangen Lsgg. der Fisetinidinsalze in H_2SO_4 apfelgrüne Fluorescenz zeigen, die beim Stehen weiterdunkelt, 5. die blauen alkal. Lsgg. des Fisetindins unbeständiger sind als jene des Cyanidins. — *3,5,7,2',4'-Pentamethoxyflavylumsalze* werden erhalten, indem man durch eine Lsg. von ω -2,4-Trimethoxyacetophenon u. 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd in reinem Ä. $1\frac{1}{2}$ Stde. lang HCl leitet. Das Chlorid zers. sich bei 155° , kristallisiert aus h. HCl in Nadeln mit grünem Schimmer. — *Ferrichlorid*, $C_{20}H_{21}O_6Cl, Fe$, rote Nadeln (Zers. 194°). — Wenn *3,5,7,2',4'-Pentamethoxyflavylumchlorid* mit Phenol u. HJ 20 Min. in neutraler Atmosphäre erhitzt wird, erhält man schließlich das *Morinidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_6Cl, 2H_2O$ (VII), Nadeln, die bei 100° dunkeln u. bis 300° nicht geschmolzen sind. Auf den Dichroismus der alkal. Lsg. u. das interessante Verh. bei der Red. sei hingewiesen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1128—38.)

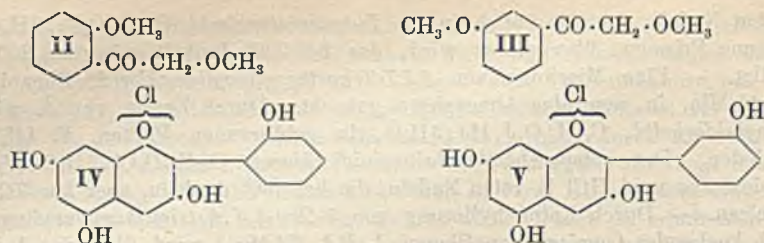
HORST.

David Doig Pratt und Robert Robinson, *Eine Synthese von Pyryliumsalzen des Anthocyanidintypus*. VII. Die Darstellung des Anthocyanidins mit Hilfe des 2,4,6-Triacetoxybenzaldehyds. (VI. vgl. vorst. Ref.) 2,4,6-Triacetoxybenzaldehyd (I) reagiert mit ω -Methoxyacetophenonderiv. in Ggw. von HCl nach dem Schema:



Die mit Ä. aus dem Reaktionsgemisch ausscheidbaren Salze werden mit wss. alkoh. HCl hydrolysiert. Vff. konnten so darstellen aus 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd u. der Ketonkomponente: *Pelargonidinchlorid-3,4-dimethyläther*, *Cyanidinchlorid-3,3',4'-trimethyläther*, *Morinidinchlorid-3,2',4'-trimethyläther* u. *Delphinidinchlorid-3,3',4',5'-tetramethyläther*. Von Pelargonidin wurden zwei neue Isomere synthetisiert. *o*-Methoxybenzoylchlorid u. *m*-Methoxybenzoylchlorid geben mit *Na- α , γ -Dimethoxyacetessigester* in äth. Lsg. ω -2-Dimethoxyacetophenon (II) u. ω -3-Dimethoxyacetophenon (III). Diese Ketone liefern mit 2,4,6-Triacetoxybenzaldehyd durch Kondensation, Hydrolyse u. Entmethylierung *3,5,7,2'-Tetraoxyflavylumchlorid* (IV) u. *3,5,7,3'-Tetraoxyflavylumchlorid* (V). Ersteres steht in Beziehung zum Datisctin u. wird demnach als *Datisctinidinchlorid* bezeichnet.

Versuchsteil. Man bereitet 2,4,6-Triacetoxybenzaldehyd, $C_{15}H_{11}O_7$ (I), wie folgt: Zu Phloroglucinaldehyd u. K_2CO_3 gibt man Essigsäureanhydrid, rührt 1 Stde.

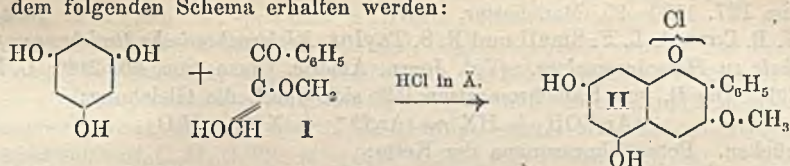


u. gibt dann W. zu. Mit $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ extrahiert man hexagonale, farblose Prismen, F. 151° . — ω -2-Dimethoxyacetophenon, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, stellt man dar durch Erhitzen eines Gemisches der Na-Verb. des α,γ -Dimethoxyacetessigesters in äth. Lsg. mit *o*-Methoxybenzoylchlorid 4 Stdn. auf dem Wasserbad. Das neutrale Prod. wird mit wss. KOH hydrolysiert (zunächst 12 Stdn. in der Kälte, dann 4 Stdn. beim Kp.). Nach Erkalten mit K_2CO_3 sättigen u. mit Ä. das Keton, Kp.₁₆ 165° , extrahieren; *Semicarbazon*, Nadeln aus W., F. 137° . — Auf gleiche Weise entsteht aus α,γ -Dimethoxyacetessigester u. *m*-Methoxybenzoylchlorid ein gelbes Öl: ω -3-Dimethoxyacetophenon (III), Kp.₁₈ 155° , *Semicarbazon*, F. 128° , Nadeln aus verd. A. — Leitet man HCl während 2 Stdn. durch ein Gemisch aus I u. II u. Ameisensäure u. läßt 12 Stdn. stehen, so kristallisiert als prächtige rote Substanz (Nadeln) *Datisctinidinchlorid-3,3'-dimethyläther*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Cl}$, dunkelt bei 250° , aber schmilzt nicht bis 280° . Die Reinigung geschieht durch mehrfaches Umlösen aus alkoh. HCl. — Durch Entmethylierung erhält man das *Datisctinidinchlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (IV), rote Nadeln, die bei 240° dunkeln. Die Farbe der alkoh. Lsgg. ist rot. Vergleiche mit anderen Pyryliumsalzen werden angestellt. — *5,7-Dioxy-3,3'-dimethoxyflavyliumchlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, braunrote Nadeln, wird dargestellt durch Kondensation von III mit I in Ameisensäure durch HCl (3 Stdn.). Das Salz dunkelt bei 195° u. zers. sich bei 225° . Die alkoh. Lsg. ist kirschrot u. wird beim Verdünnen mit W. rasch entfärbt. — Durch Entmethylierung mit HJ in Ggw. von Phenol (30 Min.) entsteht *3,5,7,3'-Tetraoxyflavyliumchlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (V), prismat. Nadeln (Zers. 200°). Die Farbe der alkoh. Lsg. gleicht dem Pelargonidin; durch eine Spur NaOH tritt dichroit. rotblaue Farbe auf. — *Pelargonidinchlorid-3,3'-dimethyläther*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Cl}$, Prismen, die bis 300° nicht schmelzen, entsteht durch Kondensation von ω -4-Dimethoxyacetophenon u. I in Lsg. von Ameisensäure. — Die Entmethylierung des Dimethyläthers liefert das *Pelargonidinchlorid*. — *Morinidinchlorid-3,3',4'-trimethyläther*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Cl}$, ziegelrote Nadeln aus h. HCl, dunkelt bei 250° , schmilzt nicht bis 300° . Darst. durch Kondensation von ω -2,4-Trimethoxyacetophenon mit I in Ameisensäure. — *Perchlorat*, mkr. carmoisinrote Nadeln (aus h. A.). — Die Entmethylierung des Chlorids führt zu *Morinidinchlorid* von den bekannten Eigenschaften (vgl. vorst. Ref.). — *Cyanidinchlorid-3,3',4'-trimethyläther*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Cl}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, Nadeln (Zers. 208°), entsteht aus ω -Methoxyacetoveratron nach den bekannten Methoden u. wird mit Phenol u. h. HJ entmethyliert zu *Cyanidinchlorid*. — *Delphinidinchlorid-3,3',4',5'-tetramethyläther*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht aus ω -3,4,5-Tetramethoxyacetophenon u. I in Ameisensäure ($2\frac{1}{2}$ Stdn.) durch Einleiten von HCl, Nadeln aus verd. HCl, die bis 250° nicht geschmolzen sind. Durch Entmethylierung wird auf bekannte Weise das *Delphinidinchlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, flache Prismen, erhalten. — In jedem einzelnen Fall wurden umfangreiche Unters. über die Farbrkk. angestellt, auf die hier nur hingewiesen sei. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1182—90.)

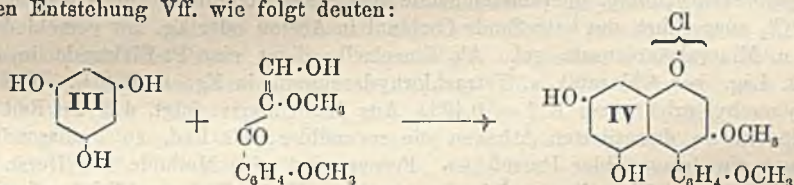
HORST.

Thomas Malkin und Robert Robinson, *Eine Synthese von Pyryliumsalzen des Anthocyanidintypus*. VIII. *Eine neue Synthese von Pelargonidinchlorid und von Galangininidinchlorid*. (VII. vgl. vorst. Ref.) *Galangininidinchlorid-3-methyläther* kann

entweder aus 2,4,6-Triacetoxybenzaldehyd (Methode vgl. vorst. Ref.), oder auch nach dem folgenden Schema erhalten werden:



Das Oxymethylderiv. (I) des ω -Methoxyacetophenons ist eine krystalline enol. Substanz, die leicht als Na-Salz durch Kondensation des Ketons mit Ameisensäureäthylester in Ggw. von Na-Äthylat erhalten wird. — Wird ω -4-Dimethoxyacetophenon mit Ameisensäureäthylester kondensiert, so entsteht ein öliges Oxymethylderiv., das, mit Phloroglucin durch HCl kondensiert, einen *Pelargonidinchloriddimethyläther* gibt, der dem aus 2,4,6-Triacetoxybenzaldehyd u. ω -4-Dimethoxyacetophenon sehr ähnlich war (vgl. vorst. Ref.), aber ohne $1\text{H}_2\text{O}$ krystallisierte. Die Verb. wird wohl mit etwas *epi-Pelargonidindimethyläther* (IV) vermischt sein, dessen Entstehung Vff. wie folgt deuten:

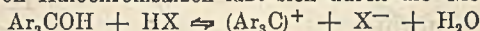


Durch Entmethylierung u. Überführung in das Chlorid, erhielten Vff. ein Prod., das im wesentlichen den Eigenschaften des Pelargonidinchlorids entsprach, aber nur wenig des reinen Chlorids enthielt. Die Reinigung gestaltet sich sehr mühsam, so daß Vff. im Hinblick auf den Nachteil, daß Gemische leicht gebildet werden, diese von BÜLOW stammende Methode der Anthocyanidinsynthese nicht besonders empfehlen können.

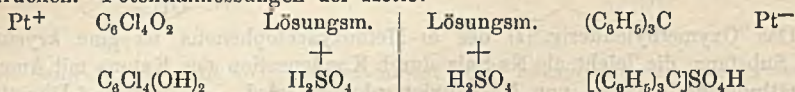
Versuchsteil. *Phenyl-[\beta-oxy-\alpha-methoxyvinyl]-keton*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (I), stellt man dar aus ω -Methoxyacetophenon u. Ameisensäureäthylester, die beide im Gemisch (Eiskühlung) zu einer Suspension von Na-Äthylat in trockenem Ä. langsam zugegeben werden. Das orangefarbene Na-Salz scheidet sich nach 12 Stdn. aus, wird mit Ä. gewaschen u. in W. von 0° gel. u. mit der wss. Lsg. von Cu-Acetat gemischt. Das Cu-Deriv. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Cu}$ schmilzt bei 178° u. wird mit verd. H_2SO_4 in Ggw. von Ä. zers. Das Keton krystallisiert aus Ä. in fast farblosen, länglichen Prismen, F. 112° ; in alkoh. Lsg. braunrote Färbung mit Ferrichlorid. — Die Darst. von *Galanginidinchlorid-3-methyläther*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), geschieht nach 2 Methoden. Durch eine Lsg. von 2,4,6-Triacetoxybenzaldehyd u. ω -Methoxyacetophenon in Ameisensäure leitet man während 3 Stdn. HCl. Nach 12 Stdn. wird mit Ä. das Oxoniumsalz ausgeschieden u. in bekannter Weise in das Chlorid übergeführt. Bei der zweiten Methode leitet man HCl während 1 Stde. durch eine Lsg. von I u. Phloroglucin in trockenem Ä. Das Perchlorat von II krystallisiert aus Eg. in tiefbraunen Prismen u. schmilzt nicht unter 300° , verkohlt jedoch leicht bei $255\text{--}260^\circ$. — Durch Entmethylierung: *Galanginidinchlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, längliche Prismen. — Aus ω -4-Dimethoxyacetophenon u. Ameisensäureäthylester in trockenem Ä. mit Na-Äthylat entsteht *Anisyl-[\beta-oxy-\alpha-methoxyvinyl]-keton* (III). Die isolierte Cu-Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Cu}$ bildet blaßgrüne mkr. Nadeln, Sinterung 163° , F. 170° . Das freie Enol krystallisiert nicht. — Die Kondensation mit Phloroglucin führt zu unreinem *Pelargonidinchlorid-3,4'-dimethyläther*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, der durch Entmethylierung in *Pelargonidinchlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, verwandelt wird, dessen Reindarst. trotz vielfacher Umkrystallisationen nur recht unvollständig gelang, wie Vergleiche dartun

mit einem früher (vgl. vorst. Ref.) dargestellten Präparat. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1190—95. Manchester, Univ.) HORST.

J. B. Conant, L. F. Small und B. S. Taylor, *Elektrochemische Beziehungen freier Radikale zu Halochromsalzen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2466; C. 1924. I. 1536.) Die B. von Halochromsalzen läßt sich durch die Gleichung:

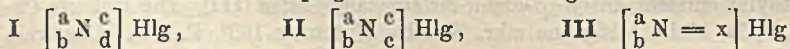


ausdrücken. Potentialmessungen der Kette:



ergeben für *Chloranil-Triphenylmethyl* bei 23° ± 1 E⁰, berechnet aus der maximalen EMK. = 0,583, E⁰, extrapoliert = 0,593. Das Lösungsm. besteht aus 100 ccm Eg., 26 ccm Brombz. u. 15 ccm 98% H₂SO₄. Aus den Verss. folgt, daß Gemische von Triphenylmethyl u. Triphenylmethylsulfat reproduzierbare Potentiale liefern. Nach der Titrationsmethode erhält man ebenfalls für Triphenylmethyl, *Phenylxanthyl* u. *Phenyldimethoxyxanthyl* übereinstimmende Werte des Potentials. Die Titration wird mit VCl₂ ausgeführt, das betreffende Carbinol in Aceton oder Eg. mit verschiedenem W.- u. Mineralsäurezusatz gel. Als Einzelzelle dient eine Pt-Elektrode in einer gesätt. Lsg. von Chloranil u. Tetrachlorhydrochinon in Eg. u. H₂SO₄. Für Triphenylmethyl erhält man E⁰ = 0,493. Aus den Unterss. folgt, daß die Red. von Carbinolen zu dissoziierten Äthanen ein reversibler, die Red. zu undissoziierten Äthanen ein irreversibler Prozeß ist. Ferner wird eine Methode zur Herst. von dissoziierten u. undissoziierten Äthanen gegeben. Durch Red. von *Triphenylcarbinol* mit salzsaurem VCl₂ entsteht in Ausbeuten von 86% *Triphenylmethyl (Hexaphenyläthan)*. (Die Ausbeuten werden indirekt durch die O₂-Absorption bestimmt.) — *α-Naphthylidiphenylcarbinol*, in Eg. + H₂SO₄ mit VSO₄ reduziert, liefert *Di-α-naphthyltetraphenyläthan* in Ausbeuten von 85%. — *9-Phenyl-3,6-dimethoxyxanthylchlorid*, mit verd. VCl₂ reduziert, liefert bei sehr schneller Aufarbeitung 44% an *9-Phenyl-3,6-dimethoxyxanthyl*, desgleichen *9-Phenyl-(11-carbonsäuremethylester)-3,6-dimethoxyxanthylechlorid* 51—54% an *9-Phenyl-(11-carbonsäuremethylester)-3,6-dimethoxyxanthyl*. — *Diphenylcarbinol*, in HCl + Aceton mit VCl₂ reduziert, liefert *Tetraphenyläthan*, F. 200—203°, desgleichen aus Anisyl-*α-naphthylcarbinol* *Di-α-naphthylidiamisyläthan*, C₃₀H₃₀O₂ = (C₁₀H₇)(CH₂OC₆H₅)CH·CH(C₁₀H₇)(C₆H₅OCH₂), aus Aceton, bei langsamem Erhitzen F. 226°, bei schnellem 180°, u. nach dem Wiedererstarren F. 226°. Aus Xanthydrol in Aceton + HCl mit VCl₂ entsteht *Dixanthyl*, F. 204—205°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1959—74. Chem. Lab. HARVARD Univ.) TAUBE.

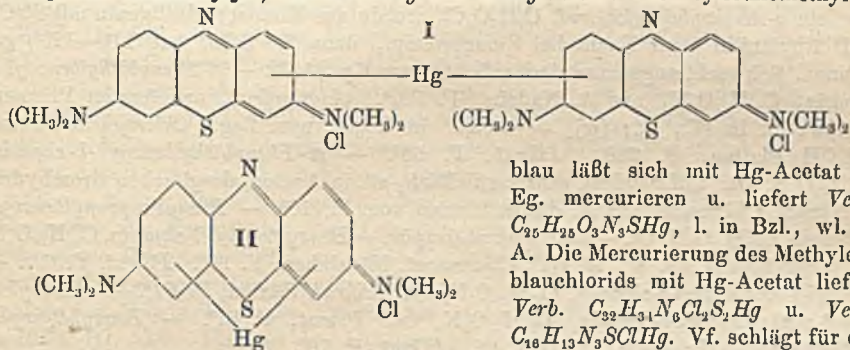
E. Wedekind, *Das Aktivierungsproblem bei quartären Ammoniumbasen mit einer Doppelbindung am Stickstoff*. (53. Mitt. über das asymmetrische Stickstoffatom.) (52. vgl. WEDEKIND u. UTHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 470; C. 1925. I. 2162.) Nach vorliegenden u. früheren (vgl. BUCKNEY u. JONES, Journ. Chem. Soc. London 91. 1821; C. 1908. I. 263) Verss. bestehen keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein eines asymm. Zentrums in quarternären NH₄-Salzen mit N-Doppelbindung. Der N wird demnach erst asymm., wenn sämtliche Valenzen durch unter sich verschiedene Radikale besetzt sind entsprechend Formel I, während NH₄-Salze entsprechend II u. III nicht zur Spiegelbildisomerie befähigt sind.



Versuche. *Triphenyltetrazolium-d-campfersulfonat*, C₂₉H₃₀N₄O₄S, wl. in sd. Aceton; Nadeln, aus Chlf., färbt sich am Licht gelb, dann rot. Bei der fraktionierten Krystallisation zeigten sämtliche Fraktionen (in wss. Lsg.) Mol.-Refr., die nicht wesentlich von denen des d-Campfersulfosäureions abweichen; die durch Fällung

mit KBr zurückverwandelten Fraktionen sind inaktiv. $[\alpha]_D = 11,18^\circ$; $[M]_D = 59,25^\circ$ (0,9080 g in 15 ccm W. + 5 ccm A.); nach Umkrystallisieren etc. ähnlich. — *Triphenyltetrazolium-d-bromcamphersulfonat*, $C_{20}H_{26}N_4O_2BrS$; wurde aus Essigester fraktioniert krystallisiert; $[\alpha]_D = 41,97^\circ$; $[M]_D = 255,6^\circ$ (0,4146 g in 10 ccm A.-W.) etc. — *Benzophenonphenylimidjodmethylat* gibt mit Silbercamphersulfonat das d-Camphersulfonat, das sich aber in W. hydrolyt. spaltet unter B. von *Methylanilind-camphersulfonat*, $C_{17}H_{26}O_2NS$; $\alpha = 0,44^\circ$ (0,2956 g in 10 ccm W.); $[M]_D = 50,46^\circ$. — *i-Chinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester*, $C_{21}H_{28}O_3NJ$; gelbe Krystalle, aus sd. A., F. 164—166° (Zers.); der Schmelzfluß ist hellrot; l. farblos in viel h. W., daraus gelbe Krystalle, sintert bei 120°, F. 159—162°. — *i-Chinoliniumchloridessigsäure-l-menthylester*, $C_{21}H_{28}O_2NCl$, farblose Krystalle, aus A. + Ä., ll. in k. W.; zers. sich bei 147—150° teilweise, schm. bei 189°. — *i-Chinoliniumnitratessigsäure-l-menthylester*, $C_{21}H_{28}O_5N_2$, Nadeln, aus A. u. Ä., F. 178°. — Das Chlorid zeigte $[\alpha]_D = -38,47^\circ$ (0,4263 g in 10 ccm 50%ig. A.), das Nitrat $[\alpha]_D = -46,18^\circ$ (0,2252 g in 10 ccm CH_3OH); eine Trennung in Komponenten gelang nicht. — *i-Chinolinium-d-camphersulfonatessigsäure-l-menthylester*, Krystalle, aus Essigester, F. 151—152°; ist inaktiv. — Ebenso negativ verliefen Trennungsverss. mit dem nachstehenden Bornylester u. dem zugehörigen opt.-inakt. d-Camphersulfonat. — *i-Chinoliniumjodidessigsäure-l-bornylester*, $C_{21}H_{26}O_3NJ$; gelbe Krystalle, aus sd. A., F. 203—206°. — Nitrat $C_{21}H_{26}O_5N_2$, aus A. + Ä., F. 116—118°; $[\alpha]_D = -21,46^\circ$ (0,2283 g in 10 ccm A.). — *i-Chinolinium-d-camphersulfonatessigsäure-l-bornylester*, unl. in W., F. 119—121°. (LIEBIGS Ann. 442. 119—29. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.; Straßburg i. E., Chem. Inst. der ehemaligen Dtsch. Univ.) BUSCH.

Lyman Chalkley jr., Mercurierung von Methylenblau. Benzoylleukomethylen-



blau läßt sich mit Hg-Acetat in Eg. mercurieren u. liefert Verb. $C_{25}H_{25}O_3N_3SHg$, l. in Bzl., wl. in A. Die Mercurierung des Methyleneblauchlorids mit Hg-Acetat liefert Verb. $C_{32}H_{31}N_6Cl_2S_2Hg$ u. Verb. $C_{16}H_{13}N_3SCHg$. Vf. schlägt für die beiden letzten Verbb. die Formeln

I u. II vor. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2055—61. Chicago, Illinois.) TAUBE.

E. Wedekind und H. Uthe, Die Rolle der Solvat-Bildung beim Zerfall asymmetrischer Amin-ammoniumsalsze. (54. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.) (53. vgl. S. 1680.) Das d-Methyl-phenyl-benzyl- $[\beta$ -(methyl-phenyl-amino)-äthyl]-ammoniumnitrat zeigt in Anilin u. anderen Basen beschleunigte Zers. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 470; C. 1925. I. 2162). Wird das Nitrat in Anilin gel. u. das Lösungsm. bei erhöhter Temp. im Hochvakuum verjagt, so macht die Gewichtsabnahme der Lsg. nicht bei der angewandten Menge des Nitrats halt, sondern setzt sich gleichmäßig fort, ohne daß das Anilin ganz verschwindet, somit tritt eine Zers. des Nitrats im Solvatzustande ein. Analoge Verss. mit Chlf. bei Zimmertemp. u. Wasserstrahlvakuum ergeben, daß die Gewichtsabnahme bei einem Verhältnis 1 Mol. Nitrat zu 1 Mol. Chlf. halt macht u. der Rückstand krystallin. Unterss. des Drehungsvermögens des Nitrats ergeben eine auffallende Steigerung der spez. Drehung in Chlf., Anilin u. N-Methylanilin, auf die B. von

Solvaten zurückzuführen. Auch Änderung der Konz. in Chlf. gibt einen starken Abfall der Drehung. Der beschleunigte Zerfall des Nitrats in Anilin ist somit darauf zurückzuführen, daß das Anilinat wesentlich unbeständiger ist, als das freie Nitrat u. als Vorstufe des Zerfalles auftritt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1303—7. Hann.-Münden, Forst.-Hochschule).

TAUBE.

William Herbert Gray, *Aromatische Ester von Acylekgoninen*. Die Ester des Benzoyl-l-ekgonins wurden im allgemeinen durch 7-std. Erhitzen mit 1 Mol. NaOH, 3 Moll. Aralkylchlorid u. etwas Pyridin auf 90—120° dargestellt. Zu den Estern der anderen Acylekgonine gelangte Vf. durch Alkylierung von l-Ekgonin oder d-*ψ*-Ekgonin u. darauffolgende Acylierung. — *Benzylbenzoyl-l-ekgonin*, C₂₃H₂₅O₃N, dickes Öl von tropinartigem Geruch. *Chlorhydrat*, aus trockenem Aceton, F. 171°, sll. in W., ll. in A. $[\alpha]_D^{20} = -18,62^{\circ}$ (2%ig. wss. Lsg.). *Nitrat*, aus Aceton Nadelchen, F. 163° (Zers.). *Sulfat*, aus A. Platten, F. 206—208°, unl. in Aceton. *Chloraurat*, aus CH₃OH glitzernde Platten, F. 111°, unl. in W., A., PAc., ll. in Chlf. oder Aceton. *Chloroplatinat*, Nadelchen, F. 210° mit 2 Moll. Krystallw. *Pikrat*, aus h. A. Öl, das allmählich in Nadeln krystallisiert, F. 80°. — *p-Nitrobenzylbenzoyl-l-ekgonin*, C₂₃H₂₄O₃N₂, Sirup. *Chlorhydrat*, aus Aceton Blättchen, F. 178,5°, l. in 40 Tln. W. von 15°, ll. in Chlf., wl. in A. oder Aceton. $[\alpha]_D^{20} = +17,98^{\circ}$ in 2%ig. wss. Lsg. *Nitrat*, seidige Nadeln, F. 187°, fast unl. in W. *Sulfat*, aus A. Nadeln, F. 195°. *Chloraurat*, aus CH₃OH, Prismen, F. 154°. *Chloroplatinat*, aus W. Platten mit 2½ H₂O, F. 204—205° (Zers.), unl. in CH₃OH, A. *Pikrat*, aus A. Nadelbüschel, F. 84°. — Die Red. zur entsprechenden Aminoverb. schlug fehl. — *o-Oxybenzylbenzoyl-l-ekgonin*, C₂₃H₂₅O₃N, aus Benzoylekgonin u. o-Acetoxybenzylchlorid, Sirup. *Chlorhydrat*, Sirup. *Pikrat* krystallisiert. — Das zur Darst. der vorst. Verb. verwendete *o-Acetoxybenzylchlorid*, C₉H₉O₂Cl, wurde aus Monoacetylsaligenin mit SOCl₂ in Diäthylanilin (über Nacht bei Zimmertemp., dann 8,5 Stdn. bei 110—120°) gewonnen. Schwach, angenehm riechendes Öl vom Kp.₁₄ 135°. — *β-Phenyläthylbenzoyl-l-ekgonin*, C₂₄H₂₇O₃N, aus A. Nadeln, F. 100°. *Chlorhydrat*, aus Aceton Prismen, F. 190°, ll. in W., A.; $[\alpha]_D^{20} = -39,2^{\circ}$ in 2%ig. wss. Lsg. *Chloroplatinat*, aus CH₃OH Platten, F. 216°. *Pikrat*, F. 66°. — *α-Phenyläthylbenzoyl-l-ekgonin*, C₂₄H₂₇O₃N, Öl. *Chlorhydrat*, sehr zerfließlich, sll. in Aceton, desgleichen Bromhydrat u. Nitrat. *Chloraurat* aus A. dünne Platten vom F. 170°. — *Phenyl-n-propylbenzoyl-l-ekgonin*, C₂₃H₂₉O₃N, Öl. — *Chlorhydrat* sirupös. — *Benzyltropoyl-l-ekgonin*, C₂₅H₂₉O₃N, Öl. *Chlorhydrat*, Öl, wl. in W. *Chloraurat*, Nadelchen, F. 90°. *Pikrat*, F. 65°. — *Benzyl-o-oxybenzoyl-l-ekgonin*, C₂₃H₂₅O₃N, Öl. *Pikrat*, Säulen, F. 67°. — *Benzyl-2-oxy-3-methylbenzoyl-l-ekgonin*, C₂₄H₂₇O₃N, Öl. *Pikrat*, F. 67°. — *Benzyl-2-oxy-4-methylbenzoyl-l-ekgonin*, C₂₄H₂₇O₃N, Öl. *Pikrat*, F. 70°.

	Minimal wirksame Konz.		Dosis letalis
	Corneal	Subcutan	
Benzylbenzoyl-d- <i>ψ</i> -ekgonin	0,05—0,025%	0,01—0,005 %	39 mg/kg
β-Phenyläthylbenzoyl-d- <i>ψ</i> -ekgonin	0,1—0,05 "	0,005—0,0025 "	18 "
α-Phenyläthylbenzoyl-l-ekgonin . . .	0,1—0,05 "	0,005—0,0025 "	18 "
β-Phenyläthylbenzoyl-l-ekgonin . . .	0,1—0,05 "	0,01—0,005 "	16,5 "
Benzylbenzoyl-l-ekgonin	0,1—0,05 "	0,01—0,005 "	33 "
Benzylsalicyloyl-l-ekgonin	0,1—0,05 "	0,1—0,05 "	ca. 90 "
γ-Phenyl-n-propylbenzoyl-l-ekgonin	0,1 "	0,1—0,05 "	45,5 "
o-Oxybenzylbenzoyl-l-ekgonin	>0,1 "	>0,1 "	50 "
Methylbenzoyl-l-ekgonin (Cocain) . .	0,2—0,1 "	0,04 "	25 "
Benzyl-2-oxy-3-methylbenzoyl-l-ekgonin	>0,2 "	0,2—0,1 "	ca. 50 "
p-Nitrobenzylbenzoyl-l-ekgonin	>0,5 "	0,1—0,05 "	50 "
Benzyltropoyl-l-ekgonin	1,0—0,5 "	0,05—0,025 "	40 "

Benzylbenzoyl-d-ψ-ekgonin, $C_{23}H_{25}O_4N$, aus Benzyl-d-ψ-ekgonin, Öl, mit Benzoc Säureanhydrid in sd. Bzl. (6 Stdn.) Öl. *Chlorhydrat*, aus W. Plättchen, F. 213° fast unl. in Aceton. *Nitrat* aus verd. A. Platten, F. 168°. *Neutrales Tartrat* aus W. Nadeln, F. 155°, ll. in A. *Schleimsaures Salz*, aus W. verfilzte Nadeln, F. 142 bis 143°. *Pikrat*, F. 80°. — *β-Phenyläthylbenzoyl-d-ψ-ekgonin*, $C_{31}H_{37}O_4N$, Platten, F. 63°. *Chlorhydrat*, aus Aceton seidige Nadeln, F. 197°, mäßig l. in W.

Aus den in der umstehenden Tabelle angeführten pharmakolog. wirksamen Dosen geht hervor, daß die mit der COOH-Gruppe des Ekgonins veresterte Alkoholkomponente einen deutlichen Einfluß auf die pharmakolog. Wirksamkeit ausübt. (Jourh. Chem. Soc. London 127. 1150—58. London, Wellcome Chem. Res. Lab.) OHLE.

Maurice Nicloux und Jean Roche, *Über den Gehalt des Methämoglobins an Sauerstoff*. Vf. findet, daß *Methämoglobin* (I) die Hälfte des Oxyhämoglobin- O_2 enthält. Überschüssiges I wurde mit Na-Hydrosulfit, das einer bekannten Menge O_2 entsprach, zu Hämoglobin reduziert u. dieses in CO-Hämoglobin umgewandelt. Das Verhältnis $CO : O_2$ war innerhalb der Versuchsfehler genau 2. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1968—70.) LOHMANN.

L. Thivolle und J. Roche, *Darstellung von kristallisiertem Oxyhämoglobin durch Ultrafiltration*. Gewaschene rote Blutkörperchen werden in möglichst wenig W. gelöst; nach dem Abzentrifugieren des Stromas u. der spontanen Red. des Oxyhämoglobins zu Hämoglobin wird durch 10%ig. Eg.-Kollodium Membranen filtriert. Durch den auf $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ eingeeengten Rückstand wird nach DUDLEY u. EVANS (Biochemical Journ. 15. 487; C. 1921. III. 1283) O_2 geleitet, bis nach wenigen Min. Oxyhämoglobin ausfällt. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 753—54.) LOHMANN.

Wilhelm Eller, *Studien über Huminsäuren*. VII. *Einige Eigenschaften und Reaktionen der Huminsäuren und Humine*. (VI. vgl. LIEBIGS Ann. 431. 177; C. 1923. III. 242.) *Darst. von Huminen* (bearbeitet von G. Helmrich), aus Braunkohle aus der Grube „Maria Antonia“ bei Karbitz in Böhmen durch Trocknen bei 60—70°, Extrahieren mit sd. Bzl., Trocknen bei 60—70°, Schütteln mit 2%ig. NaOH zur Entfernung der in Alkali l. Huminsäuren; Zus.: C 36,76, H 3,95, N 1,98, S 1,44, Asche 16,79. — Aus Hydrochinon-Huminsäure bei 140—150°, wobei ein großer Teil in Alkali unl. u. demnach in Humin übergegangen war; Zus.: C 60,77, H 2,28. — Außer diesen Huminen werden der Kalischmelze unterworfen: *natürliche Huminsäure* aus Humuskohle (vgl. LIEBIGS Ann. 431. 159; C. 1923. III. 238), reine *Hydrochinon-Huminsäure* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1473; C. 1920. III. 636), unreine Hydrochinon-Huminsäure, N-haltige Hydrochinon-Huminsäure u. unreine Kohlehydrat-Huminsäure aus Rohrzucker (vgl. LIEBIGS Ann. 431. 146. Anm. 1; C. 1923. III. 238). Die aus den Huminen so gewonnenen „Huminsäuren“ zeigten bei weitgehender äußerer Ähnlichkeit sehr starke Unterschiede in der Zus. gegenüber den bekannten Huminsäuren. Alle aus der KOH-Schmelze erhaltenen Prodd. zeigten einen wesentlich höheren C-Gehalt als die verwendeten Ausgangsmaterialien. Der Aschengehalt der Naturprodd. wird durch die Schmelze sehr stark verringert, der N-Gehalt zwar verringert, aber keineswegs eliminiert. Daß der N der Huminsäuren erhalten bleibt, spricht für seine überwiegend konstitutive Bindung. Die Behauptung, daß die Humine bei der KOH-Schmelze in Huminsäuren übergehen, kann nicht aufrecht erhalten werden; sie haben wegen ihres gegenüber den echten Huminsäuren um ca. 10% erhöhten C-Gehaltes eine Sonderstellung, sind aber nicht den *Hymatomelansäuren* zuzurechnen (vgl. HOPPE-SEYLER, Ztschr. f. physiol. Ch. 13. 66).

Die alte Anschauung von VAN BEMMELEN, daß das NH_3 an die Humusstoffe adsorbiert wird, ist höchstens für einen Bruchteil des gebundenen N gültig; der Hauptteil ist konstitutiv gebunden. — Die Zus. der bei der Oxydation aus *p*-, *o*- u. *m*-Aminophenol erhältlichen Huminsäuren (bearbeitet von D. Klemm) änderte

sich mit dem Oxydationsmittel (Kaliumpersulfat, Luft-O, H₂O₂ u. anod. O) u. mit der Konz. des Alkalis. Es wurden so Huminsäuren mit erheblichem N-Gehalt erhalten, nur ein Teil des N wird als NH₃ abgespalten; sie zeigten ähnliche Eigenschaften wie die früher (l. c.) beschriebenen Phenolhuminsäuren; sl. in Alkali, dispergieren in W., A. u. CH₃OH, unl. in anderen Lösungsm.; bei 100° Zers. unter Abspaltung von W. u. CO₂; nehmen nach der Befeuchtung mit Alkali O aus der Luft auf, geben Cl-Prodd.; Br-Lauge baut zu Bromoform u. CBr₄ ab; aus Phenylhydrazincarbat wird durch die Huminsäuren N entwickelt, besonders bei 80–110°. Weiter wurden N-haltige Huminsäuren aus Hydrochinon durch Oxydation mit Kaliumpersulfat in ammoniak. Lsg. erhalten u. aus Huminsäuren aus Milchezucker u. anderer Herkunft durch nachträgliche Behandlung mit NH₃; natürliche Huminsäure aus Humuskohle wies beim Umlösen aus NH₃ keine Erhöhung des N-Gehaltes auf. Bei dem Vers., den adsorbierten Anteil der an Huminsäure angelagerten NH₃ durch intensive Dialyse zu entfernen, trat keine Verminderung des N-Gehaltes ein. Bei der Dest. der verschiedenen Huminsäuren mit starker KOH wurde nur ein Bruchteil (8–32%) des gesamten N abgespalten, der Hauptteil war fest gebunden; nur bei der natürlichen Humussäure wurde überhaupt kein N abgespalten, während hier sonst eine teilweise Abspaltung die Regel ist. — Danach muß zwischen Huminsäuren u. NH₃ eine chem. Rk. vor sich gehen, die Adsorption des NH₃ nur eine untergeordnete Rolle spielen u. höchstens $\frac{1}{3}$ des Gesamt-N umfassen. — Bei der Red. der Huminsäuren durch HJ u. P, im Rohr bei 250° (bearbeitet von E. Haubold), wurden Prodd. erhalten, die denen sehr ähnlich waren, die WILLSTÄTTER u. KALB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2637; C. 1922. III. 1288) aus Ligninen u. Kohlehydraten gewonnen haben. Die Zus. der einzelnen Fraktionen, gleichviel aus welcher Klasse von Huminsäuren, ist ziemlich konstant, das Atomverhältnis CH_x schwankt zwischen CH_{1,53} u. CH_{1,00}, im Mittel CH_{1,58}; ein Vergleich der Rk.-Prodd. ergab große Ähnlichkeit in allen Einzelheiten. Eine grundsätzliche Verschiedenheit zwischen den Reduktionsprodd. aus Huminsäuren u. denen aus Lignin oder Kohlehydraten ist nicht anzunehmen; es ist aber fraglich, ob daraus auf strukturelle Ähnlichkeit der Ausgangsmaterialien geschlossen werden kann. — Die trockene Dest. der Huminsäuren (bearbeitet von A. Schöppach) ergab, in Übereinstimmung mit SCHNEIDER (Abh. Kohle 3. 325; C. 1920. II. 99) u. ERDMANN (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 309; C. 1921. IV. 535), daß aus den Humusstoffen nur sehr geringe Mengen an Teer zu erhalten waren, u. diese somit nur in sehr beschränktem Umfange als Teerbildner bei der Verschwelung von Kohle anzusehen sind. Aus Hydrochinon-Huminsäure resultierten 0,2%, aus Kohlehydrat-Huminsäuren 0,4% u. aus natürlicher Huminsäure 1,6% Teer, wobei in letzterer Zahl noch ein Teil Teer aus dem nie ganz zu entfernenden Bitumen der Braunkohle mit enthalten ist. Die erhaltenen Teere bestanden zu ca. $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ aus sauren Bestandteilen, vielleicht phenolartigen Charakters. (LIEBIGS Ann. 442. 160 bis 180. Jena, Univ.)

BUSCH.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

John Brownlee, *Über die Methoden, die Gleichung von Michaelis über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Enzymwirkung an die Tatsachen anzupassen: mit Erörterung der Ergebnisse.* Die Gleichung von MICHAELIS für den

Dissoziationswert eines Ampholyten¹⁾
$$p = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H]} + \frac{K_b}{K_w} [H]}$$
 gestattet

¹⁾ Es werden hier die von MICHAELIS gewählten Buchstaben benutzt, während der Vf. andere Buchstaben wählt. Der Ref.

die Konstruktion der Dissoziationsrestkurve (ρ -Kurve) eines Ampholyten, wenn man den Ampholyten einmal als Säure mit den Dissoziationskonstanten K_a u. einmal als Base mit der Konstanten K_b betrachtet u. die beiden ρ -Kurven vereinigt. Es wird eine Formel für die Dissoziationsrestkurve eines Ampholyten abgeleitet, der gleichzeitig zweibas. Säure u. zweisäurige Base ist. Eine entsprechende Formel wird für die elektrolyt. Dissoziation amphoterer Molekularkomplexe (grouped molecules) entwickelt. Diese Gleichungen wendet Vf. an auf die p_{H} -Kurve der enzymat. Raffinosespaltung (KURIYAMA u. MENDEL, Journ. Biol. Chem. 31. 127; C. 1921. III. 187) sowie auf die Hitzezerstörung von Staphylolysin u. Diphtherietoxin bei wechselndem p_{H} (WALBUM, Biochem. Ztschr. 129. 393; C. 1922. III. 390). In einem Anhang, der die Berechnungsweisen eingehend schildert, wird u. a. eine Zahlentabelle zur Berechnung der am häufigsten vorkommenden Funktionen mitgeteilt. (Biochemical Journ. 19. 377—84. Mt. Vernon [Hampstead].) HESSE.

A. Blagowjeschtschenski und N. Sossiedow, *Die spezifische Wirkung von pflanzlichen Fermenten I. Die spezifischen Wirkungsbedingungen von Saccharasen aus Blättern.* Die Unters. der Saccharasen der Blätter verschiedener Pflanzen ergab, daß die Saccharasen voneinander deutlich verschiedene Optima ihrer Wrkg. haben. Untersucht wurden wss. Extrakte von gepulverten Blättern. Die Optima der Wrkg. sind: Prangos pabularia (eine Umbellifere) 6,6; Ungernia Severzovii 5,0; Juglans fallax Dode 5,9; Vitis vinifera L. 5,0; Gossypium herbaceum L. 5,6; Gossypium hirsutum L. 5,0; Glycyrrhiza glabra L. 4,5; Platanus orientalis L. 4,5; Pyrus communis L. 6,2; Pyrus malus L. 5,6; Quercus pedunculata L. 6,5; Syringa vulgaris L. 6,2; Fraxinus sp. 6,2; Salicornia herbacea L. 6,2. (Biochemical Journ. 19. 350—54.) HESSE.

A. Blagowjeschtschenski und A. Bielozerski, *Die spezifische Wirkung von pflanzlichen Fermenten II. Die spezifischen Wirkungsbedingungen von Peptasen aus Blättern.* (I. vgl. vorst. Ref.) Auch für Peptasen wurden die Optima der Wrkg. für verschiedene Pflanzen verschieden gefunden. Gefunden wurde für Astragalus Sieversianus 7,7; bei den in der vorigen Arbeit untersuchten Pflanzen ergab sich bzgl.: 6,7; 8,0; 6,7; 7,7; 5,8; 5,8; 6,3; 4,5; 5,8; 4,5; 4,5; 7,7; 5,8; (Salicornia nicht untersucht). (Biochemical Journ. 19. 355—56. Taschkent, Univ.) HESSE.

Muriel Wheldale Onslow und Muriel Elaine Robinson, *Oxydationsenzyme. VIII. Die Oxydation gewisser p-Oxyverbindungen durch pflanzliche Enzyme und ihre Beziehung zur Tyrosinase.* (VII. vgl. Biochemical Journ. 18. 549; C. 1924. II. 1472.) Wie schon früher gezeigt wurde, enthält die Kartoffel ein Oxydationssystem, bestehend aus Oxygenase, Peroxydase u. einer Substanz vom Typus des Brenzcatechins. Unter der Wrkg. der Oxygenase kann diese arom. Substanz zu einem Peroxyd oxydiert werden, dessen O mittels der Peroxydase auf eine oxydierbare Substanz (Guajak) übertragen wird. Mit Phenolen, die eine vom Brenzcatechin abweichende Gruppierung haben, konnte die Rk. nicht erhalten werden. Eine Ausnahme macht p-Kresol. Aus Verss. mit p-Kresol u. Tyrosol (p-Oxyphenyläthylalkohol) ziehen Vff. den Schluß, daß diese Körper durch die Oxygenase zu 3,4-Dioxytoluol bzw. 3,4-Dioxyphenyläthylalkohol oxydiert werden. Diese Verb. können dann O₂ in der gleichen Weise aktivieren, wie es durch die Brenzcatechinverb. geschieht. (Biochemical Journ. 19. 420—23. Cambridge, Biochem. Lab.) HESSE.

James Murray Luck und Trilok Nath Seth, *Die Physiologie der Magen-urease.* (Vgl. S. 45.) Unter gewöhnlichen physiol. Bedingungen diffundiert der Harnstoff in diejenigen Zellen der Magenschleimhaut, welche Urease enthalten. Bei durch Ä. narkotisierten Hunden wird eine gesteigerte Diffusion des Harnstoffs beobachtet, die von einem Ansteigen des NH₃-Gehaltes im Blute der Magenvenen begleitet ist. — Die Aufnahme von NH₃-Salzen durch den Magen hat nicht ein Steigen des Harnstoffgehaltes im venösen Blut zur Folge. — Die Urease hat nur

lokale Wrkg. — Aufgefangenes Blut von Hunden, das bei -2 bis 0° aufbewahrt wurde, zeigt in 24 Stdn. keine Änderung des NH_3 -Gehaltes, während unter gleichen Bedingungen in Rattenblut der NH_3 -Gehalt wächst. (Biochemical Journ. 19. 357 bis 365. Cambridge.) HESSE.

Malcolm Dixon, *Studien über Xanthinoxydase. V. Die Tätigkeit der Katalase.* (IV. vgl. THURLOW, S. 406.) Bei Oxydation von Purinen in Ggw. von Xanthinoxydase unterliegt das Enzym im Laufe der Rk. einer Zerstörung. Die Messung des aufgenommenen O_2 ist also kein Maß für die vorhandene Enzymmenge. Es wird gezeigt, daß die Zerstörung durch bei der Rk. gebildetes H_2O_2 bewirkt wird. Man kann daher die Schädigung des Enzyms durch Zusatz von Katalase verhindern; Katalase wirkt hier also im Sinne von LOEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2487 [1902]). (Biochemical Journ. 19. 507—12. Cambridge.) HESSE.

Henry Borsook und Hardolph Wasteneys, *Die enzymatische Synthese von Eiweiß. IV. Der Einfluß der Konzentration auf die peptische Synthese.* (III. vgl. Journ. Biol. Chem. 62. 675; C. 1925. I. 2011.) In einer genügend verdünnten Lsg. peptischer Hydrolysenprodd. aus Albumin ist die synthet. Wrkg. von Pepsin der Verd. umgekehrt proportional. Dies gilt nicht für konz. Lsgg., in denen die Synthese langsamer verläuft. Bei Änderung der Konz. des Enzyms zwischen 4 u. 0,05% schreitet bei 38° die Synthese bis zur B. von etwa 8% Eiweiß vor. — Für die Möglichkeit, daß während der Synthese Enzym verschwindet, konnten keine Anhaltspunkte gewonnen werden. — Zugabe von bereits synthetisiertem Eiweiß oder genuinem Eiweiß zu der Lsg. von Abbauprodd. + Pepsin hemmt die Synthese. (Journ. Biol. Chem. 63. 563—74.) HESSE.

Hardolph Wasteneys und Henry Borsook, *Die enzymatische Synthese von Eiweiß V. Notiz über die synthetisierende Wirkung von Trypsin.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Das Optimum für trypt. Synthese liegt bei pH 5,7. Bei neutraler oder alkal. Rk. findet neben der Synthese auch Hydrolyse statt. (Journ. Biol. Chem. 63. 575 bis 578. Toronto, Univ.) HESSE.

E. Lagrange, *Die Enzyme des B. sinicus.* Das Filtrat der Bouillonkultur des *B. sinicus* enthält *proteolyt.* Fermente (Hydrolyse von Gelatine), *Labferment* (Milch als Substrat); Eiweiß wird nicht koaguliert; Monobutyryn wird nicht gespalten. Eigelb wird koaguliert; das hierbei wirksame Ferment, welches *Vitellase* (vitellus = Eidotter) genannt wird, wird bei Zimmertemp. in 20 Tagen, bei 56° in 1 Stde., bei 100° in 5 Min. zerstört. (C. r. soc. de biologie 93. 484—86. Paris, Institut. PASTEUR.) HESSE.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Charles E. T. Mann, *Der Antagonismus zwischen Farben und anorganischen Salzen in ihrer Absorption durch Speichergewebe.* Adsorptionsverss. an Scheiben von Rüben (*Beta vulgaris*) mit *Methylenblau*, *Neutralrot*, *Orange G.* u. Salzlsgg. (AlCl_3 , MgCl_2 , NH_4Cl) verschiedener Konz. Nach Best. der Aufnahme aus reinen Lsgg. wird mit Mischungen von Farben u. Salzen, beide einfach wie mehrfach, gearbeitet u. die Ergebnisse mit den kolloidchem. Theorien über die Plasmamembran erörtert. (Ann. of botany 38. 753—77. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 544. Ref. GLEISBERG.) OPP.

Baoul Combes, *Übt das Licht eine direkt zersetzende Wirkung auf das Chlorophyll der Blätter im Herbst aus?* (Vgl. S. 1176.) Vf. widerlegt durch zwei Versuchsreihen die Hypothese von WIESNER, welcher annahm, daß durch das Licht ständig Chlorophyll zerstört wird u. in der warmen Jahreszeit ebenso ständig von der Pflanze nachgebildet wird. Es ergab sich, daß das Gelbwerden der Blätter völlig unabhängig von dem darauffallenden Lichte war, es erfolgte stets von den untersten Blättern anfangend bis zu den höchsten Blättern fortschreitend. Die heller gefärbten Blätter wurden schneller gelb gefärbt als die dunkleren,

was von den Nahrungsbedingungen abhängig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 129—30.) HAASE.

L. Rubentschik, *Zur Frage der Beziehungen der Urobakterien zu organischen Verbindungen.* (Vgl. S. 476.) Aus W. u. schwarzem Schlamm des Chadjibeylimans wurden im Jahre 1920 7 Arten Urobakterien isoliert, von denen eine sich als ident. mit *Urococcus ureae* (COHN) BEIJER. erwies, die anderen als *Urobacillus psychrocarcticus* u. *hesmogenes*, *Urobacterium amylovorum*, *citrophilum* u. *aerophilum* u. *Urosarcina psychrocarctica* benannt wurden. Sie können auf eiweißlosen Medien wachsen u. Harnstoffgärung hervorrufen, wenn als N-Quelle Harnstoff, als C-Quellen verschiedene N-freie organ. Verbb. vorhanden sind, doch ist die Energie des Wachstums auf eiweißfreien Nährböden sehr gering. Zwischen ihrer Vermehrungsenergie u. der Energie der Harnstoffgärung besteht ein Parallelismus, so ist auch die letzte weit bedeutender in eiweißhaltigen als in eiweißfreien Nährböden. Nur der Beijerincksche *Urococcus* vermag Harnstoff als C-Quelle zu verwerten, nur *Urobact. amylovorum* Stärke u. Dextrin. Jede Art hat ihre bevorzugte C-Quelle, u. es läßt sich hierdurch Anhäufung der einzelnen Arten erreichen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 65. 1—15. Odessa [Ukraine], Wissenschaftl. Forsch.-Inst.) SPIEGEL.

G. Ruschmann und W. Bavendamm, *Die Flachsröste mit Plectridium pectinovorum (Bac. amylobacter A. M. et Bredemann) und Bacillus felsineus Carbone.* (Vgl. S. 1052.) Die Bedeutung der beiden Rösterreger wird eingehend besprochen, u. es wird neues Beweismaterial dafür erbracht, daß der Carbonesche *Bacillus* bei Ausführung der Carboneröste nach den bestehenden Vorschriften in Deutschland an der Pektingärung nicht beteiligt sei, vielmehr selbst, wenn er in Reinkultur hinzugebracht werde, der Konkurrenz der Amylobakterien unterliege. Die möglichen Ursachen dieser Verschiedenheit zwischen deutschen u. italien. Rösten werden erörtert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 65. 43—58.) SPIEGEL.

W. Ruhland, *Beiträge zur Physiologie der Knallgasbakterien.* Der Einfluß verschiedener p_{H_2} , die Bedeutung des Fe im Nährmedium, der autotrophen u. heterotrophen Ernährung für die H_2 -Gas oxydierenden Bakterien wird studiert u. die Frage der typ. Atmung vom energet. Standpunkt aus diskutiert. (Jahrb. f. wiss. Botanik 63. 321—89. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 305. Ref. SÜPFLE.) OPP.

Ph. Joyet-Lavergne, *Über die Entwicklung der Lipide und die Geschlechtsbildung des Cytoplasmas bei den Sporozoarien.* Weitere Beobachtungen, die für den vermuteten Zusammenhang (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 335; C. 1925. I. 1753) sprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1074—76.) SPIEGEL.

Hermann Fischer, *Die bakterielle Schwefeloxydation in Teichböden und ihre praktische Bedeutung.* (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 54. 481; C. 1922. I. 110.) Die Sulfatbildung (Sulfurikation) spielt sich in Teichböden in ähnlicher Weise wie die Nitrifikation ab. Auch dort wirken vorzüglich autotrophe Mikroorganismen, welche durch die Alkalinität von Boden u. W. in ihrer Tätigkeit gefördert, durch Acidität dieser Medien u. durch organ. Substanzen gehemmt werden. Das tritt klar hervor, wenn man auf Erhaltung der Bodenrk. Rücksicht nimmt, bei Zugabe von S u. H_2S , dessen saure Eigenschaften durch die Pufferwrkg. der Bodencarbonate in ihrer Wrkg. auf die Bodenrk. stark gehemmt sind. Prakt. ist zu erwarten, daß durch die gebildeten SO_4 -Ionen beträchtliche Mengen der für die Fischproduktion wichtigen H_3PO_4 aus den Bodenphosphaten in Lsg. gebracht werden. Auch für die bei Teichdüngungsverss. beobachtete Wirksamkeit von $(NH_4)_2SO_4$, Kainit, Kieserit usw. kann die aufschließende Wrkg. der SO_4 -Ionen in Betracht kommen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 65. 35—42. München.) SPIEGEL.

T. Ssacharowa, *Die Abhängigkeit der Denitrifikationsgeschwindigkeit von der Reaktion des Mediums*. Die durch die Bakterien von VAN ITERSON u. durch B. Stutzeri bedingten Denitrifikationsprozesse stehen in strenger Abhängigkeit von der Rk. des Mediums. Rkk. bis $p_{\text{H}} = 5,8$ hemmen stark, von 6,1 an läßt sich Beschleunigung des Vorganges feststellen, das Optimum für Zers. von HNO_3 fand sich bei den Itersonbakterien bei 7,0—8,2, beim Stutzerschen bei 7,6, für Zers. von Nitraten bei 7,9—8,2. Weitere Steigerung hemmt die Denitrifikation, bei 9,6—9,8 kommt sie zum Stillstand. Die Zers. der Nitrite erfolgt am schnellsten unter gleichen Bedingungen wie diejenige der Nitrate. Nur tritt jene bei den Itersonbakterien, namentlich bei $p_{\text{H}} = 7,3$, etwas zurück. In $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. erfolgt die Zers. der HNO_3 schneller als in KNO_3 -Lsgg. Vf. erklärt dies im Zusammenhange mit der Tatsache, daß mit steigender Zers. von Cellulose in Lsgg. mit KNO_3 nach wiederholter Zugabe des Nitrats der hemmende Grad von Alkalinität sehr viel früher erreicht wird als in solchen mit $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, wo wl. Carbonate ausfallen. — Die Ergebnisse sind von Bedeutung für die Beurteilung der Gefahr, die in Überschreitung des Neutralpunktes bei Kalkdüngung liegt, ferner für die Ermittlung der einzelnen Bakteriengruppen bei Keimzählung im Boden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 65. 15—35. Moskau, Univ.) SPIEGEL.

Geoffrey Lewis Peskett, *Studien über das Wachstum der Hefe*. I. u. II. Mitt. *Der Einfluß des angewandten Volumens des Kulturmediums*. (Vgl. Biochemical Journ. 18. 866; C. 1925. I. 241.) In Abwesenheit von „Bios“ konnte kein Einfluß des Vol. auf das Wachstum der Hefe beobachtet werden. In Ggw. von Bios wurde häufig im größten Vol. das beste Wachstum beobachtet; jedoch wurde keine einfache Beziehung zwischen Vol. u. Wachstum ermittelt. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu ROBERTSONS Theorie eines extracellulären Autokatalysators für das Wachstum. — Berechnungen des Vfs. zeigen, daß zwischen den Verss. von PASTEUR u. LIEBIG nur der Unterschied besteht, daß LIEBIG im gleichen Vol. nur $\frac{1}{10}$ der von PASTEUR angewandten Menge Hefe hatte. Die vom Vf. erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß dieser Umstand nicht für die verschiedenartigen Ergebnisse der beiden Autoren verantwortlich ist. Wahrscheinlich beruhen die Unterschiede auf Ggw: verschiedener Mengen „Bios“. — II. *Eine weitere Notiz über Allelokatalyse*. Entgegen der Ansicht von ROBERTSON (Biochemical Journ. 18. 1240 [1924]) wird gezeigt, daß auch in gewaschener Hefe die Erscheinung der Allelokatalyse nicht auftritt. (Biochemical Journ. 19. 464—73. 474—76. Oxford, Biochem. Lab.) HESSE.

Arthur Harden, *Gärung durch Präparate von getrockneter Hefe*. Im Gegensatz zu ABDERHALDEN u. FODOR (Fermentforschung 5. 138; C. 1922. I. 646) bzw. SOBOTKA (Ztschr. f. physiol. Ch. 134. 1; C. 1924. I. 2786), welche die Gärung durch Trockenhefe nur auf die lebenden Zellen zurückführen, zeigt Vf., daß lufttrockene Hefe eine bestimmte fermentative Kraft hat, die unabhängig von der Zahl der lebenden Zellen ist. — Lufttrockene Hefe oder mit Aceton entwässerte Hefe (Zymin) verursachen in kleinem Vol. sofort eine lebhafte Gärung, während in größerem Vol. eine starke Verzögerung der Gärung erfolgt. Zusatz von Hefeextrakt oder von Salzen (Acetate, Bicarbonate) veranlassen auch in größerem Vol. ein sofortiges Einsetzen der Gärung. (Biochemical Journ. 19. 477—83. Chelsea, LISTER-Inst.) HESSE.

E_g. Tierphysiologie.

Bela Purjesz jr., *Ist es möglich, durch Bitterstoffe (Amara) die Sekretion des Magens zu beeinflussen?* Verss. am Menschen mit Tinct. amara, T. chinæ comp. T. Nuc. vomic., Extr. Gentianæ u. einigen anderen Drogen ergeben, daß durch die Bitterstoffe eine Anrogung der Magensekretion nicht erfolgt. (Arch. f. Verdauungskrht. 34. 385—91. 1925; Ber. ges. Physiol. 31. 573—74. Ref. SCHEUNERT.) OPP.

A. Adam, *Über Insulinwirkung bei Spasmophilie des Säuglings*. Durch gleichzeitige Gabe von Traubenzucker u. Injektion von Insulin können Spasmophilie-symptome zum Verschwinden gebracht werden. (Klin. Wchschr. 4. 1551—52. Hamburg, Kinderklinik.) MEIER.

A. Desgrez, H. Bierry und F. Rathery, *Anorganische Phosphate und Insulinhypoglykämie*. Durch Injektion passender Mengen einer Lsg. von $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. KH_2PO_4 von $\text{pH} = 7,4$, also annähernd gleich dem des Blutes, konnte beim Hunde die durch Insulin herbeigeführte Hypoglykämie verstärkt u. verlängert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1554—57.) SPIEGEL.

D. A. Scott, *Die Einwirkung von Trypsin auf Insulin*. (Vgl. EPSTEIN u. ROSENTHAL, Amer. Journ. Physiol. 71. 316; C. 1925. I. 1760). Insulin wird in vitro von Trypsin geschädigt oder bei längerer Einw. auch ganz zerstört. Völlige Zerstörung erfolgt in 12 Std. bei $\text{pH} 7,5$ u. 40° . Unter den gleichen Bedingungen wurde bei 0° nur ein geringer Teil der Wrkg. zerstört. Bei den teilweisen durch Trypsin geschädigten Insulinpräparaten konnte durch halbstündiges Erwärmen des Gemisches auf 80° bei $\text{pH} 1,5$ 80% der ursprünglichen Wrkg. wiederhergestellt werden. Diese Wiederherstellung der Wrkg. wird auch durch sauren Alkohol ($\text{pH} 1,5$) bei Zimmertemp. oder durch Na-Benzolat bewirkt. — Trypsin wirkt auf Insulin zunächst adsorbierend u. dann erst zerstörend. — Bei getrennter Injektion von Trypsin u. Insulin in Mengenverhältnissen, die in vitro schädigen, erfolgt in vivo keine Beeinträchtigung der Wrkg. von Insulin. (Journ. Biol. Chem. 63. 641 bis 651. Toronto, Univ.) HESSE.

KI. Gollwitzer-Meier, *Über einige Beziehungen zwischen der Reaktion und dem gesamten Ionengleichgewicht im Blut*. Alle Veränderungen der $[\text{H}^+]$ erweisen sich von Verschiebungen im Gleichgewicht der übrigen Ionen begleitet, die aber nicht durchaus gleichartig zu sein brauchen. (Biochem. Ztschr. 160. 433—41. Greifswald, Univ.) WOLFF.

A. Foerster und A. Forster, *Blutzuckerspiegel und Carcinom*. Das nach J. FRIEDENWALD u. G. GROOE für Carcinom charakterist., langsame Absinken der durch Zufuhr von 100 g Traubenzucker erzeugten Hyperglykämie findet sich zwar bei fast allen Carcinomfällen (Ausnahme: Ca mammae), ist aber auch bei Cholelithiasis, im Alter, u. bei Kachexie vorhanden. (Klin. Wchschr. 4. 1540 bis 1543.) MEIER.

A. Stasiak, *Über die Wirkung des Santonins auf den Blutzucker*. Wird Kaninchen wiederholt *Na santoninicum cryst.* in Dosen von 0,20—0,40 g per os zugeführt, so treten charakterist. Folgen auf: Hypoglykämie, Hypotonie, geringe Paresen der hinteren Extremitäten. Dextrose subcutan führt zu schneller Erholung. Die Leber wird degenerativ verändert. (Biochem. Ztschr. 160. 298—306. Budapest, PETER-PÁZMÁNY-Univ.) WOLFF.

Max Kahn und Robert S. Postmontier, *Über den Nichteiweißschwefel des Blutes*. Best. des Nichteiweißschwefels (Trichloressigsäurefällung) u. der Sulfat-schwefelsäure bei chirurg. Erkrankungen. N. Werte: 2—4 mg-% Nichteiweiß-S u. 1—3 mg-% Sulfat-S. Bei Carcinom, Nierenleiden usw. wesentlich höhere Werte. (Journ. of laborat. a. clin. med. 10. 317—20. 1925. New York, Dep. of laborat. Beth. Israel hosp.; Ber. ges. Physiol. 31. 266. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

L. Bandoin und A. Michaux, *Änderungen des Harnstoffgehaltes im Blute des Meerschweinchens unter dem Einflusse einer durch Mangel an dem antiskorbutischen Faktor aus dem Gleichgewichte gebrachten Kost*. Dieser Gehalt wurde beim n., in natürlicher Weise ernährten Tiere zu durchschnittlich ca. 0,36 g für 1000 ccm Plasma ermittelt, bei künstlicher Ernährung mit einem Gemisch, das alle Grundnährstoffe außer dem Faktor C enthält, unter Zugabe dieses Faktors in Form von täglich 2 ccm Citronensaft fast ebenso, im Durchschnitt zu 0,33 g. Wurde der

Citronensaft aus der künstlichen Nahrung fortgelassen, so läßt sich eine Abweichung im Harnstoffgehalt des Blutes gegen den 12. Tag erkennen, wo auch die verschiedenen Krankheitssymptome einsetzen. Jener erreicht durchschnittlich 0,50 g am 11. bis 16. Tage, 0,80 am 16. bis 22. Tage, scheint dann etwas zu sinken u. hält sich bis zum Ende der Krankheit auf ca. 0,75 g. Vff. sehen in dieser Steigerung, von der noch festzustellen bleibt, ob sie auf einer Störung in der B. oder in der Ausscheidung beruht, jedenfalls nur einen Ausdruck sekundärer Störungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1063—66.) SPIEGEL.

G. H. Whipple und F. S. Robscheit-Robbins, *Blutregeneration bei schweren Anämien*. I. Die Grundnahrung mit Brot und experimentelle Methodik. II. Günstiger Einfluß von Leber, Herz und Skelettmuskel in der Diät. III. Günstige Reaktion des Eisens, Unwirksamkeit des Arsens und Germaniumdioxids. IV. Fütterung mit grünen Pflanzen. Ausgedehnte, gründliche Vorarbeiten erforderlich machende Verss. mit Hunden, bei denen durch Blutabnahme verschiedene Grade von kurzdauernden oder chronischen Anämien erzeugt wurden. Es stellte sich heraus, daß reine Brot-nahrung die Blutbildung nicht beeinflußt, daß Leber, weniger ausgesprochen Herz u. Muskeln in der Nahrung als die besten Blutbildner anzusprechen sind, daß Fe-Medikation nur bei chron. Formen der Anämie wirksam ist, von As oder Ge nicht viel Günstiges zu erwarten ist, daß schließlich von allen Sorten grüner Gemüse nur der Spinat einen blutbildenden Effekt auszuüben scheint. Chlorophyll allein kann vom Hund zum Aufbau des Hämoglobinmoleküls nur in sehr beschränktem Umfang benutzt werden. (Amer. Journ. Physiol. 72. 395—435. Rochester, School of Med. a. Dentest.) OPPENHEIMER.

Kantaro Onohara, *Der Einfluß von Änderungen im Kochsalz- und Wassergehalt der Kost auf das Blut und den Flüssigkeits- und Salzaustausch zwischen Gewebe und Blut*. Beim Versuchshund sinkt im Zustand des salz- u. wasserreichen Organismus der NaCl-%-Gehalt des Blutes ein wenig ab, steigt nach Entziehung des NaCl, deutlich namentlich nach Entziehung von NaCl u. W. Blut u. Gewebe ändern ihren W.- u. NaCl-Gehalt jeweilig im entgegengesetzten Sinne. (Biochem. Ztschr. 160. 426—32. Berlin, Charité.) WOLFF.

Joseph T. King, *Der Einfluß des Sekretins auf das blutbildende Gewebe*. Nach Injektion eines sauren Extraktes aus der Darmschleimhaut wird eine Vermehrung der Blutzellen gefunden, die wahrscheinlich aber nur relativ ist (Verminderung des Blutplasmas). (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 21. 342. 1924. Minneapolis, Laborat. of physiol. chem. univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 31. 258. Ref. BORGER.) OPPENHEIMER.

J. Förster und F. Kiss, *Untersuchungen über die fördernde Wirkung des anämischen Blutes auf die Blutkörperchenbildung*. Blut anäm. Tiere hat eine hämopoiet. Wrkg., die durch häufige Blutentnahmen gesteigert werden kann. (Biochem. Ztschr. 160. 442—47. Budapest, PÁZMÁNY-PÉTER-Univ.) WOLFF.

L. Emmett Holt jr., Victor K. La Mer und H. Bruce Chown, *Das Löslichkeitsprodukt des tertiären Calciumphosphats und seine Bedeutung in biologischen Flüssigkeiten*. Best. des Löslichkeitsprod. von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in einem System von Ca-Salz u. Na_3PO_4 durch Analyse der über dem Bodenkörper stehenden Fl. auf Ca u. P nach Gleichgewichtseintritt. Für $[\text{PO}_4^{'''}]$ -Menge galt die Gleichung:

$$[\text{PO}_4^{'''}] = \frac{[\text{P}]}{[\text{H}]^3 + [\text{H}]^2 \cdot K_1 + [\text{H}] \cdot K_1 K_2 + K_1 K_2 \cdot K_3}$$

($K_1, K_2, K_3 =$ die 3 Dissoz.-Konstst. der Phosphorsäure.) Für $[\text{Ca}^{++}]$ analyt. ermittelte, l. Ca-Menge eingesetzt. Die auf diese Weise erhaltene „stöchiometr. Konst.“ ist weitgehend vom Salzgehalt des Systems abhängig. Wenn nur Ca-Salze u. Na_3PO_4 vorhanden sind, variiert K von $3 \cdot 10^{-80}$ bis $3 \cdot 10^{-32}$ (38°). Bei anderen

Salzen gestaltet sich der negative Logarithm.: $\frac{1}{8}$ m NaCl-Zusatz 29,61, $\frac{1}{8}$ m Na_2SO_4 28,33, $\frac{1}{10}$ m MgSO_4 25,22, ohne Zusatz 32,0. Im Serum ergab sich 26,0. Gewöhnliches Serum ist also bzgl. des Ionenprod. $[\text{Ca}^{++}]_3 \cdot [\text{PO}_4^{'''}]_2$ stark übersättigt. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 22. 283—87. 1925. Baltimore, Dep. of pediatr. JOHNS HOPKINS univ.; Ber. ges. Physiol. 31. 486—87. Ref. BEHRENDT.) OPFENHEIMER.

Robert Meyer-Bisch und **Franz Günther**, *Untersuchungen an der Brustgang-lymphe des Hundes*. I. Mitteilung. *Über die Injektionswirkung von Pepton bei wechselnder Dosierung auf die Zusammensetzung der Lymphe*. — II. Mitteilung. *Über die Wirkung intravenös gegebener Dextrose und Lävulose auf die Zusammensetzung der Lymphe bei wechselnder Dosierung und verschiedener Infusionsgeschwindigkeit*. — III. Mitteilung. *Über die Wirkung von Kochsalz und Natriumsulfat auf die Zusammensetzung der Lymphe bei wechselnder Dosierung*. I. Injektion kleinster Peptonmengen (5 ccm einer 1%ig. Lsg.) bewirkt eine Abnahme der Ausflußgeschwindigkeit der Lymphe, eine Verminderung ihres Gehaltes an Eiweiß, Zucker u. Cl; der Ca-Gehalt nimmt dabei zu, bisweilen auch das K. Dieses Ergebnis bestätigt die schon früher geäußerte Auffassung (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 381; C. 1921. III. 1211), daß bei Verwendung kleinster Mengen der Unterschied zwischen *Lymphagoga* I. u. II. Ordnung in wesentlichen Punkten verschwindet. Injektion von 10—30 ccm einer 1%ig. Peptonlsg. bewirkt ohne wesentliche Steigerung des Lymphflusses eine z. T. sehr wesentliche Zunahme des Eiweiß- u. eine Abnahme des Ca- u. Cl-Gehaltes; Zuckergehalt unverändert. Bei großen Peptonmengen nimmt der Lymphfluß wesentlich zu; die Veränderungen im Eiweiß-, Cl- u. Ca-Gehalt sind die gleichen, der Zuckergehalt nimmt deutlich ab, der K-Gehalt zu.

II. Nach Lävulose ist zumeist der Lymphkalk gesteigert, nach Dextrose vermindert. Alle übrigen Veränderungen in der Zus. der Lymphe verlaufen bei beiden Zuckern gleichsinnig, deutlich abhängig von der Menge der injizierten Substanz u. der Einlaufgeschwindigkeit der Lsg. Bei großen Zuckermengen nimmt der Eiweißgehalt der Lymphe häufig ab, nach kleinen Mengen zu. Der Cl-Gehalt nimmt unabhängig von Dosierung u. Einlaufgeschwindigkeit zumeist ab.

III. Injektion kleiner NaCl-Mengen bewirkt Abnahme von Ausflußgeschwindigkeit u. Eiweißgehalt der Lymphe, eine Zunahme von K u. Ca. Bei großen NaCl-Mengen nimmt Ca ganz gesetzmäßig ab. Kleine Mengen von Na_2SO_4 wirken wie gleiche NaCl-Mengen, große bewirken zumeist eine Steigerung des Lymphflusses, Abnahme des Cl u. Ca sowie des Zuckers. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 209. 81—91. 92—106. 107—19. Göttingen, Med. Klinik.) WOLFF.

Hans Schreiber und **Franz Herrmann**, *Über den Einfluß löslicher Campherpräparate auf das Gallensystem*. Beitrag zur Beeinflussung der Gallengangsmotilität. Mit der Duodenalsonde läßt sich eine cholagoge Wrkg. des Pfefferminzöls, aber nicht des Thymianöls nachweisen. 50%ig. Campherlsgg. in äth. Ölen (Pfefferminzöl, Fenchelöl) lähmen lange die Gallenwege ohne nachfolgende Polycholie. 20%ig. Campherlsg. in Pfefferminzöl führt zu kürzerer Lähmung der Gallenwege, gefolgt von deutlicher Polycholie. (Ztschr. f. klin. Med. 101. 529—39. Frankfurt a. M., Univ.) WOLFF.

Justus Schneider, *Untersuchungen über die Viscosität menschlicher Synovia*. Die Viscosität wechselte bei wahllos gewonnenen Proben zwischen 3,9 u. 1490. (Biochem. Ztschr. 160. 325—32. Würzburg, Univ.) WOLFF.

G. Davis Buckner, **J. Holmes Martin** und **A. M. Peter**, *Die Wirkung von Calciumcarbonatzusatz zu Nahrung von Hennen auf Gewicht, Eiweiß- und Calciumgehalt des Dotter und des Weißen ihrer Eier*. (Vgl. S. 737.) Die günstige Wrkg. des in Form gepulverter Austerschalen gebotenen CaCO_3 auf die genannten Faktoren (außerdem noch auf die Zahl der gelegten Eier) läßt sich zahlenmäßig durch

Variation der Versuchsbedingungen zeigen. (Amer. Journ. Physiol. **72**. 458—63. Kentucky, Agricult. Exp. Station.) OPPENHEIMER.

Gabriel Bertrand und **Hiroshi Nakamura**, *Untersuchungen über die physiologische Bedeutung des Eisens und Zinks im Vergleich*. In ähnlicher Weise wie früher (vgl. BERTRAND u. BENZON, Ann. Inst. Pasteur **38**. 405; C. 1924. II. 489) für Zn wird die Bedeutung kleiner Mengen von Fe in der Nahrung von Mäusen jetzt nachgewiesen. Sie macht sich hier aber in geringerem Grade u. nur bei Tieren, die am 26. Lebenstage isoliert wurden, geltend. (Ann. Inst. Pasteur **39**. 698—707.) SPIEGEL.

I. N. Kugelmass und **I. Mc Quarrie**, *Der Russeleffekt, nicht ultraviolettes Licht ist verantwortlich für die Veränderungen, welche antirachitische Substanzen auf der photographischen Platte hervorbringen*. Die Ansicht der Vff., daß die Rachitis heilenden Stoffe ultraviolette Strahlen aussenden (Science **60**. 272; C. 1925. I. 539) wird aufgegeben; es zeigte sich bei genau kontrollierter Versuchstechnik, daß reduzierende Dämpfe, nicht Strahlung, auf die photograph. Platten einwirkten. (Science **62**. 87—88. Yale Univers.) HÜCKEL.

Bernard Fantus, *Neues Licht über Lebertran*. Lebertran ist besonders wertvoll bei Rachitis. Vitamin D u. ultraviolette Strahlen heilen Rachitis; ultraviolette Strahlen produzieren Vitamin D. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **14**. 592—95.) DIE.

G. Katō und **S. Shirai**, *Die Lokalisation der Vitaminwirkung*. Die Frage, wo die Wrkg. eines vitaminhaltigen Reiskleieextrakts angreife, wenn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Nervenregung, die bei Beriberi vermindert ist, nach kürzester Frist bei einmaliger Injektion auf den n. Wert gebracht wird, wird mit Tauben am in situ präparierten Nervus ischiadicus, der in Reiskleieextrakt-Ringerlsg. gebadet wird, dahingehend entschieden, daß der Angriffspunkt peripher zu suchen ist. (Journ. of biophysics. **1**. XXIX—XXXI. 1924. Tokio, Gen. meet. physiol. soc. 1923; Ber. ges. Physiol. **31**. 550. Ref. WIELAND.) OPPENHEIMER.

Giuseppe Vercellana, *Über den Gehalt an Anti-Beri-Beri- und Anti-Skorbut-Vitamin (B u. C) frischer und konservierter Tomaten*. Verss. an Tauben u. Meerschweinchen. Fleisch u. Saft von Tomaten sind reich an Vitamin B. Schale u. Kerne (diese am Meerschweinchen tox. wirkend) enthalten wahrscheinlich keine Vitamine. Tomatenkonserven, mit Ausnahme eines von unreifen Früchten im Vakuum hergestellten Präparats, haben so gut wie kein Vitamin B mehr. Vitamin C am reichlichsten im Fleisch u. Saft, weniger in der Schale, gar nicht in den Kernen u. Konservenpräparaten. (Giorn. di clin. med. **5**. 456—64. 1924. Parma, Ist. di patol. gen.; Ber. ges. Physiol. **31**. 239. Ref. LAQUER.) OPPENHEIMER.

Arthur M. Yudkin, *Versuche über Augenerkrankungen bei ohne Vitamin A ernährten Ratten*. (Arch. of ophthal. **53**. 416—25. 1924. New Haven, Yale univ. Dep. of pathol. u. bacteriol.; Ber. ges. Physiol. **31**. 551—52. Ref. ASCHER.) OPP.

C. E. Bloch, *Weitere klinische Untersuchungen über Krankheiten im Anschluß an Vitamin-A-Mangel*. Störungen der Fettverdauung können, trotz reichlicher Zufuhr von Vitamin A, zu einer Verarmung des Körpers am fettlöslichen Faktor führen. (Am. Journ. of dis. of childr. **28**. 659—67. 1924. Kopenhagen, rigshosp.; Ber. ges. Physiol. **31**. 551. Ref. GYORGY.) OPPENHEIMER.

Paul Wels, *Der Einfluß der Tiergröße auf die Oxydationsgeschwindigkeit im überlebenden Gewebe*. Im überlebenden Warmblütergewebe nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit mit zunehmender Tiergröße ab. Das überlebende Gewebe junger Tiere zeigt eine höhere Oxydationsgeschwindigkeit als das ausgewachsener Tiere, Vögel eine höhere als Säugetiere gleicher Größenordnung. Demnach gehört eine bestimmte, vom Nervensystem unabhängige Energiewechselgröße des Gewebes zu den fundamentalen Arteigenschaften. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **209**. 32—48. Kiel, Univ.) WOLFF.

Orla-Jensen und Bernhard Spur, *Über die Verdaulichkeit frischer und angesäuert Milch*. Frische sterilisierte Milch, mit 0—1,5% Milchsäure u. 0—0,3% HCl angesäuert, wird mit Pepsin (0,2%) bei 37° gehalten. Best. von p_H u. nach 3 bis 24 Stdn. des Verhältnisses von im Filtrat gel. N zu Gesamt-N. Verdauung hängt nicht nur von p_H, sondern von der spezif. Natur der Säureradikale ab. (Lait 4. 845—47. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 237. Ref. MANCKE.) OPPENHEIMER.

C. F. Monroe, *Der Calcium-, Magnesium-, Phosphor- und Schwefelstoffwechsel bei Milchkühen, die hohe und niedrige Proteinrationen erhielten*. 8 Stoffwechselferss. Bei reichlicher Nahrung mit hohem Proteingehalt Ca-Ansatz, bei niedriger Ration trotz höherem P- u. Ca-Gehalt negative Ca-Bilanz. (Journ. of dairy science 7. 58—73. 1924. Wooster Dairy husbandry dep. Ohio agricult. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 31. 237. Ref. KRZYWANEK.) OPPENHEIMER.

Angelo Kyrilow, *Über das Vorkommen und die Bedeutung von Lipoiden im Thymus*. Mit dem Alter nehmen Cholesterinester u. Cholesterinfettsäuregemische im intrathymischen Fettgewebe zu. (Zeitschr. f. d. ges. Anat. Abt. 2. Zeitschr. f. Konstitutionslehre 10. 460—81. 1924. Frankfurt a. M., Seuckenber. pathol. Inst.; Ber. ges. Physiol. 31. 276. Ref. BORGER.) OPPENHEIMER.

Tschudi St. Madsen, *Untersuchungen über die Verteilung des Reststickstoffs und Harnstoffs im Organismus*. In den Organen ist zu unterscheiden der n. Organ-N (Extraktiv-N) u. der Retentions-N. In der Norm ist der Retentions-N in den Organen höher als im Blut. Zwischen Extrakt-N u. Blut-N besteht in gewissen pathol. Fällen ein konstantes Verhältnis, so daß die Best. des Rest-N zwar keine direkte Aufklärung über die Gesamtretention gibt, aber ein ungefähres Bild entwirft. (Med. rev. 40. 370—80. 1923. Bergen, Med. Abt. Kommunalkrankenh.; Ber. ges. Physiol. 31. 267. Ref. SCHOLZ.) OPPENHEIMER.

Angelo Lavermicocca, *Das Verhalten von Fett und Glykogen in den Knorpeln im Anschluß an die Durchschneidung der Nerven*. Nach Nervendurchschneidung kommt es zu einem Schwund von Fett u. Glykogen im Knorpel. (Arch. di ortop. 40. 411—97. 1924. Mailand, Istit. rachitic e clin. ortop.; Ber. ges. Physiol. 31. 561 bis 62. Ref. LAQUER.) OPPENHEIMER.

A. H. Roffo und L. M. Correa, *Über die Elektrolytenadsorption durch normales und pathologisches Gewebe in vitro*. Fein zerriebenes Gewebe durch Gaze gepreßt u. in 5 cem einer Cu-Lsg. (1‰) eingetragen, u. bei 37,5° aufbewahrt. Alle 10 Min. durchschüttelt, nach ½—12—24 Stdn. zentrifugiert u. im aliquoten Teil der Lsg. Cu jodometr. bestimmt. Verss. mit CuSO₄, CuCl₂, Cu(NO₃)₂, Cu-Acetat u. -Selenat. Auf die Adsorption haben die Anionen entscheidenden Einfluß, insofern Tumorgewebe z. B. SO₄- u. SeO₄-Verbb. elektiv adsorbierte, von den andern Salzen aber nicht mehr als n. Gewebe. Unterschiede bei den verschiedenen Gewebsarten sind vorhanden. (Biol. del inst. de med. 1. 103—10. 1924. Spanisch; Ber. ges. Physiol. 31. 528—29. Ref. FARKAS.) OPPENHEIMER.

Fil. Bottazzi und L. de Caro, *Über die durch verschiedene physikalische und chemische Einwirkungen verursachten Veränderungen des elektrischen Widerstandes der Muskeln*. I. Es wird der elektr. Widerstand von Muskeln festgestellt, die verschieden lange Zeit verschiedenen Temp. ausgesetzt waren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 1. 573—78. Neapel, Lab. di Fisiol.) HÜCKEL.

Fil. Bottazzi und L. de Caro, *Nochmals über die durch Lösungen von verschiedenenem p_H-Wert verursachten Veränderungen des elektrischen Widerstandes der Muskeln*. (Vgl. vorst. Ref.). Vff. geben hier noch die Ergebnisse von Verss. mit Citronensäure + NaHSO₄ u. Essigsäure + NaC₂H₃O₂. In Zusammenfassung dieser u. der früheren Resultate gelangen sie zu folgenden Schlüssen: 1. Die Bindegewebsmembranen (Netz, Perikard, sehniges Zentrum des Zwerchfells) bieten der Elektrizität viel geringeren Widerstand als der Muskelteil des Zwerchfells. Der

Unterschied ist wahrscheinlich teilweise bedingt durch dessen größere Dicke, zum Teil aber u. hauptsächlich von den Muskelfasern mit ihrer im Ruhezustande äußerst geringen Durchlässigkeit. Da die genannten Bindegewebsmembranen nach 10 Min. langem Erwärmen auf 70° nur eine äußerst geringe, gewissermaßen zu vernachlässigende Verminderung des elektr. Widerstandes zeigen, muß die große Verminderung beim Zwerchfell unter ähnlichen Bedingungen vermehrter Durchlässigkeit der Muskelfasern zugeschrieben werden. — 2. Der Gang des elektr. Widerstandes bei dem überlebenden Zwerchfell in konstanter Temp. (24,5°) ist merkwürdig, anfangs geringes Sinken, dann beträchtliches Steigen, schließlich ständiges u. starkes Sinken. Während die beiden ersten Stadien nicht leicht zu deuten sind, zeigt das letzte zweifellos eine fortschreitende Steigerung in der Durchlässigkeit der Muskelfasern an, die mit dem progressiven tödlichen Zerfall der Gewebelemente zusammenfällt. — 3. Sowohl bei der Wärme- als auch bei der Kältekontraktur, mehr noch bei beiden Arten der Starre, findet sich Verminderung des Widerstandes, höchstwahrscheinlich auch hier als Ausdruck vermehrter Ionendurchlässigkeit der Muskelfasern, die ihrerseits eine Folge der Veränderung im Kolloidzustande durch Dispersitätsverminderung der Teilchen bei einem gewissen Entwässerungsgrade ist. Die sowohl durch Erwärmung wie durch Abkühlung erreichbare Aggregation erfolgt um so leichter, je ärmer an Elektrolyten die Eiweißlsgg. sind u. je näher dem isoelektr. Punkte ihre Eiweißkörper sich befinden. Hierzu mag die B. von Milchsäure bei der Wärme- u. Kältestarre beitragen. Diese Erklärung kann nicht für die Kältekontraktur gelten, weil niedrige Temp., soweit sie nicht Gefrieren des Gewebes bedingen, B. von Milchsäure hindern. — 4. Bzgl. verschiedener $[H^+]$ zeigt der elektr. Widerstand des Muskelgewebes einen Mindestwert entsprechend $p_H = 4,6$ bis 5,1, wobei nach QUAGLIARIELLO die Muskeln auch das Minimum von Imbibition haben; zwischen beiden Werten ist demgemäß der isoelektr. Punkt der Muskelkolloide zu suchen. Innerhalb dieser Grenzen steigt der Widerstand in gewissen Fällen von einer Seite zur anderen entschieden an, während er sich in anderen zuerst erhebt, um nach Erreichung eines Maximums wieder abzunehmen. Außer durch die Steigerung der Durchlässigkeit kann die Verminderung des Widerstandes vielleicht auch dadurch mitbewirkt werden, daß der jene hervorruhende Wechsel des kolloiden Zustandes auch eine Vermehrung der Ionenkonz. in dem neu bedingten System hervorruft. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 1. 635—38.) SPIEGEL.

Emile F. Terroine und Jean Roche, *Ursachen der Unterschiede in der Intensität der elementaren Atmung der Gewebe*. Die früher bei den verschiedenen Kaltblüterarten gefundenen Unterschiede zwischen den Intensitäten der Atmung von verschiedenen Organgeweben (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 225) in vitro scheinen mit dem Gehalte dieser Gewebe an Eiweißstoffen einerseits, an P-haltigen Lipoiden andererseits in Beziehung zu stehen, so daß sich in erster Annäherung das Gesetz formulieren läßt: Die Atmungsintensität in vitro ist direkt proportional dem Prod. aus Eiweiß- u. Lipoid-P-Gehalt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1061—63.) SPIEGEL.

Toshiro Kaneko, *Über Sauerstoffverbrauch und Durchblutungsgröße des Auges*. Die O₂-Abgabe des Blutes im Auge des Hundes wird durch Messung der Differenz des O₂-Gehaltes der Arteria carotis u. einer Vena vorticiosa bestimmt. Die O₂-Ausnutzung beträgt bei Tageslicht 4,79 Vol.-%, steigt bei starker Beleuchtung auf ca. das 5-fache, bei Erwärmung auf das Doppelte u. sinkt etwas bei Abkühlung. Die Durchblutungsgröße ändert sich im gleichen Sinne. Der O₂-Verbrauch des Auges beträgt bei Ruhe 0,275 cmm/Min., steigt bei starker Beleuchtung auf das 17-fache bei Erwärmung auf das 3—4-fache u. sinkt bei Abkühlung um ca. 30%. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 209. 122—30. Berlin, Kaiser WILHELM-Inst. f. Arbeitsphysiol.) WO.

Minko Dobreff, *Über den Einfluß chronischen Saccharingenusses auf die Magensaftbildung*. Verss. am Hunde mit Pawlowscher Fistel ergaben, daß durch chron. Genuß von Saccharin in den beim Gebrauch durch Menschen üblichen Mengen die auf eine bestimmte saccharinfreie digestive Reizung des Magens erfolgende Magensaftsekretion nicht vermindert wird. Eine funktionelle Schädigung der Magendrüsen durch solchen Saccharingebrauch läßt sich also nicht nachweisen. (Arch. f. Hyg. 95. 320—30. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

Guido Vernoni, *Über die Bildung schwarzer Hämoglobinfarbstoffe in vitro*. Bei der Behandlung von Geweben mit Formaldehyd entstehen oft Pigmente, deren Herkunft aus dem Blut hier sichergestellt wird. Das Pigment entsteht nicht mit Milch-, Glyoxyl-, Brenztrauben-, Oxal-, Malon- oder andern organ. Säuren, ebenso wenig mit Acetaldehyd u. Essigester, dagegen erwiesen sich Acetessigester, Malonester u. Acetylaceton, freilich weniger stark als Formaldehyd, dessen Wrkg. durch etwas Eg. oder Propionsäure begünstigt wird, als Pigmentbildner. (Sperimentale 79. 5—21. 1925. Florenz, Istit. di patol. gen. e batteriol.; Ber. ges. Physiol. 31. 489—90. Ref. SCHMIFZ.) OPPENHEIMER.

Lewis Webb Hill, *Pigment und Eisen in der Kost der Kinder. Ihre Beziehungen zur Hämoglobinbildung*. Unterss. über den Fe- u. Hämatinbedarf der Kinder, den Fe-Gehalt der Brustmilch u. anderer Nahrungsmittel. (Boston med. a surg. journ. 191. 342—46. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 546. Ref. NASSAU.) OPP.

Paul Wels und Adolf Thiele, *Der Einfluß der Röntgenstrahlen auf Eiweißkörper*. II. Mitteilung. (I. vgl. WELS, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 226; C. 1923. III. 574.) Mittels einer einfachen mechan. Vorr., die das Ultramikroskop für quantitative Unterss. über den Lösungszustand der Eiweißkörper zu benutzen gestattet, ergab sich, daß schon nach weit innerhalb der therapeut. Maximaldosen liegenden Strahlendosen eine Aggregatbildung in Globulinsolen nachzuweisen ist, die sich auf der sauren wie der alkal. Seite des isoelekt. Punktes findet u. daher vom Vorzeichen der elektr. Ladung der Eiweißteilchen unabhängig ist. Eingriffe, die den Lösungszustand der Eiweißkörper verändern, verändern auch die Strahlenwrkg. auf die Eiweißkörper (z. B. Änderung der $[H^+]$, Zusatz verschiedener Kationen.) (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 209. 49—64. Kiel, Med. Klin.) WOLFF.

Auguste Lumière und Marcel Sors, *Einfluß der Einführung von Basen und Säuren in den Organismus. Veränderungen des p_H -Koeffizienten*. Verss. an Meer-schweinchen. Die intravenös eingespritzte Menge $NaHCO_3$, die eine dem Blutvol. entsprechende Menge dest. W. auf $p_H = 12,0$ bringen würde, setzt das Blut unmittelbar nach der Injektion auf $p_H = 9,6$. Nach 2—3 Stdn. ist der n. Wert wieder erreicht. Bei Säure, die entsprechend auf 2,0 einstellen müßte, sinkt der p_H -Index auf nur 5,6. Säure wirkt tox. durch Präzipitatbildung (Reizung der endovasculären Nervenenden). Die Lungencapillaren halten das Präzipitat zurück, daher ist Säureinjektion ins rechte Herz unschädlich, ins linke Herz, wenn Präzipitateile ins Gehirn kommen tödlich. (Arch. internat. de pharmacodyn et de therap. 30. 157—69. 1925. Lyon, Laborat. A. LUMIÈRE de physiol. exp. et de pharmacodyn; Ber. ges. Physiol. 31. 262—63. Ref. SELIGMANN.) OPPENHEIMER.

G. Zickgraf, *Beitrag zur Geschichte der Kieselsäuretherapie*. Entw. der SiO_2 -Therapie mit Natrium silicicum puriss. MERCK oder mit an SiO_2 angereichertem Brunnenwasser. Namentlich bei Tuberkulose soll die fibroplast. u. leukocytakt. Wrkg. günstig sein. (Zentralblatt f. inn. Med. 46. 725—30. Bremerhaven.) WOLFF.

Tenji Mashima, *Über die erregende Wirkung des Kaliumions auf das Herz*. (Journ. of biophysics. 1. 21—23. 1923. Tokio, physiol. Inst.; Ber. ges. Physiol. 31. 594—95. Ref. LEHMANN.) OPPENHEIMER.

K. Grassheim und G. von der Weth, *Über die Wirkung des Strontiums auf das Herz*. Am n. schlagenden Froschherzen vermag Sr das Ca in allen Funktionen

voll zu ersetzen. Schädigt man das Herz durch Ca-Entziehung, so vermag Sr diese Schädigungen schneller u. intensiver zu beseitigen als isotope Ca-Mengen. Die systol. Kontraktionsphase wird im Gegensatz zu Ca verlängert. Nach muskulärer Vergiftung durch *Chloramin* können Ca wie Sr — wenn überhaupt — in gleicher Weise wiederbelebend wirken. Bei Vergiftung mit Chloralhydrat wirkt Sr noch wiederbelebend, wenn Ca versagt. Durch Sr wird in gleichen Zeiten, bei gleicher Schlagfolge infolge verbesserter muskulärer Kontraktion die Hubhöhe des Herzens u. so auch die Herzleistung vergrößert. Am geschädigten Herzen kann Sr unter bestimmten Bedingungen sensibilisierend für Ca wirken. Die Überlegenheit des Sr gegenüber dem Ca u. seine nachhaltigere Wrkg. beruht auf einer festeren Verankerung des Sr am Herzen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 209. 70—80. Berlin, Charité.) WOLFF.

Keiichi Sunada, I. *Untersuchungen über die Wirkung des Magnesiumions auf den Skelettmuskel des Frosches*. $MgCl_2$ in Konz. von 0,2—0,5 Millimol steigert die Erregbarkeit quergestreifter Muskeln. Höhere Konz. (über 0,9 Millimol) führen zu einer Verminderung. (Journ. of biophysics. 1. 155—62. 1924. Tokio, physiol. Inst.; Ber. ges. Physiol. 31. 537. Ref. SIMONSON.) OPPENHEIMER.

Hideo Wada, *Über den Einfluß von Radium auf Körpergewicht und Blutbild bei intravenöser und peroraler Zufuhr zum Körper*. I. Kaninchenvers. mit Injektion von RaBr bei 100—1000 Mache-Einheiten pro kg einmalig intravenös Zunahme, bei größeren Mengen Abnahme des Körpergewichts. Auch im Blutbild Wrkgg., die abhängig sind von der Dosengröße. (Strahlenther. 19. 333—91. 1925. Berlin, pathol. Inst.; Ber. ges. Physiol. 31. 486. Ref. LÜDIN.) OPPENHEIMER.

J. Jolly, *Akute Involution von Thymus durch eine Injektion von Alkohol*. Wie durch Röntgenstrahlen können auch durch A.-Injektionen (aber auch durch HCl u. a. tox. wirkende Substanzen) celluläre Veränderungen im Thymus, besonders dessen Rinde (Nekrosen, Mitosen usw.) erzielt werden u. zwar schon in ausgesprochenere Weise nach 2 Stdn. Der Grund der Erscheinungen ist noch nicht geklärt. (C. r. soc. de biologie 93. 478—80.) OPPENHEIMER.

Klaus Hansen, *Experimentelle Untersuchungen über Gewöhnung an Alkohol bei Menschen*. Zwei 20jährige Versuchspersonen, die noch nie A. in irgendwelcher Form geossen hatten, erhielten 3—4 Wochen täglich 0,5 absol. A. pro kg Körpergewicht. Während die Alkoholkurve des Blutes sich bei der einen Versuchsperson konstant hielt, sank sie bei der anderen im Laufe der Versuchszeit etwas, was auf eine gesteigerte Alkoholverbrennung infolge von Gewöhnung bezogen wird. (Biochem. Ztschr. 160. 291—97. Oslo, Univ.) WOLFF.

J. W. Howard und **F. D. Stimpert**, *Die desinfizierende Wirkung und Giftigkeit von Trichlor-*i*-propylalkohol*. Trichlor-*i*-propylalkohol hat sowohl eine größere desinfizierende Wrkg. wie auch eine größere Giftigkeit als *i*-Propylalkohol. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 487—89. Univ. of Montana.) DIETZE.

Kazutoki Takenaga, *Zur Frage der peripheren Gefäßwirkung des Senföles*. Die Rötung durch Senfölrwg. an den Pfotenballen von Katzen kann nicht durch Axonreflexe bedingt sein, da sie auch nach Cocainisierung u. nach Degeneration der sensiblen Nerven eintritt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 209. 131—34. Berlin, Kaiser WILHELM-Inst. f. Arbeitsphysiol.) WOLFF.

Kurt Felix Franke, *Über Hyperthyreoidismus nach Gebrauch von Lipolysin*. Mehrere Fälle von Hyperthyreoidismus bei nicht durch den Arzt kontrollierter Verwendung von Lipolysin. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1279—81. Schloß Hornegg a. Neckar.) MEIER.

Erwin Rabau, *Versuche mit der intravenösen Somnifennarkose*. Intravenöse Injektion von Somnifen (Diäthylbarbitursäure u. *i*-Propylallylbarbitursäure) macht zwar meist ausreichende Narkose, doch folgen immer starke Nachwirkungen, teils

mehrtägige Somnolenz, teils heftige Erregungszustände. (Münch. med. Wchschr. 72. 1295—96. Berlin-Moabit.) MEIER.

F. Widal, P. Abrami, Diaconescu und Gruber, *Verdauungshämoklasie und willkürliche Änderungen des Tonus des vegetativen Nervensystems*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 782.) Auch bei zeitweiliger Erhöhung des Sympathicustonus durch Atropin oder Adrenalin zeigte sich keine notwendige Beeinflussung der hämoklas. Probe durch diesen Zustand. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 999—1000.) SPIEGEL.

Martin Meyer, Gardan, *Ein Beitrag zur Kombinationstherapie*. GARDAN (Pyramidon + Novalgin) zeigt die Wrkkg. der beiden Komponenten in verstärktem Maße. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1281. Berlin.) MEIER.

K. Kaiser, *Über Calciumdiuretin*. Eine bei dem Verf. auftretende Gefäßneurose, die anderer Behandlung trotzte, wurde durch Ca-Diuretin in kurzer Zeit zum Verschwinden gebracht. (Klin. Wchschr. 4. 1574.) MEIER.

T. Fujii, *Über die Hyperglykämie und Glykosurie durch Diuretin bei der Katze*. (Journ. of biophysics 1. V. 1923. Tokio, Gen. meet. physiol. soc. 1922; Ber. ges. Physiol. 31. 588. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

A. Goldinger, *Cehasol in der Behandlung entzündlicher Erkrankungen des weiblichen Genitale*. Gute Erfolge bei spezifischen u. unspezifischen eitrigen Erkrankungen. (Wien. klin. Wchschr. 38. 866—67. Wr.-Neustadt, Krankenh.) MEIER.

C. Levaditi, *Die Heilwirkung von basischem Wismutacetyloxyaminophenylarsenat bei experimenteller Syphilis*. Aus konz. wss. Lsgg. von Na-Acetyloxyaminophenylarsenit (Na-Stovarsol) u. K-Na-Bismutotartat wurde ein in W. unl., in Laugen l. weißgelblicher Nd. von bas. *Bi-Acetyloxyaminophenylarsenat*, $(OH)(4)(CH_3CONH)(3) \cdot C_6H_5(1)AsO_3H \cdot Bi(OH)_2$ erhalten. Es heilte bei intramuskulären Injektionen in wss. Suspension (1,5 mg/kg Tier) sowie in Öllsg. (41 mg/kg) experimentelle Syphilis bei Kaninchen; ferner wirkte es bei Nagana von Mäusen u. gegen Spirillosen bei Hühnern (3,6 mg/kg). (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1971—72.) LOHMANN.

L. Fournier und A. Schwartz, *Die Heilwirkung von basischem Wismutacetyloxyaminophenylarsenat bei Syphilis*. (Vgl. vorst. Ref.) Bericht über die gute Heilwrkg. von bas. *Bi-Acetyloxyaminophenylarsenat* bei Syphiliskranken. Es wurden 2 cem einer 10%ig. Lsg. in Öl (0,984 g Bi u. 0,36 g As) intramuskulär injiziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1973—74.) LOHMANN.

Walter Sauer, *Über Blutdruckherabsetzung mit Nitroskleran (Tosse)*. Gute Wrkg. bei 5 Fällen von Hypertonie, subcutan u. intravenös anwendbar, keine Nebenwrkgg. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1281. Berlin-Lankwitz, Krankenh.) MEIER.

Adolf Waldeck, *Untersuchungen über die Bedeutung eines neuen Silberpräparates für die Therapie der Handstaupe*. Durch Behandlung mit intramuskulärer Injektion einer vom Vf. hergestellten Silbersuspension (entspr. 0,1—0,2 g Ag) wurden 17 von 18 Fällen katarrhal. Staupe innerhalb 12—24 Stdn. geheilt. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 33. 523—24. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) MEIER.

A. Rothstein, *Zur Pyotropinbehandlung des Hautkrebses*. Zwei Hautcarcinome wurden durch Pyotropin zum Verschwinden gebracht, Behandlungsdauer 6 Wochen, 3 Monate. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1282.) MEIER.

G. Analyse. Laboratorium.

d'Huart, *Über die Absorption des Wasserdampfes und anderer Dämpfe durch die Oberfläche des Glases*. Die bekannte Erscheinung, daß die Oberfläche von Glas Wasserdampf absorbiert, wurde folgendermaßen näher untersucht. Ein Rundkolben aus Thüringer Glas, der an dem unteren Ende zu einer weiten Röhre ausgezogen u. abgeschmolzen war, so daß dieser Teil bequem in ein Dewargefaß getaucht

werden konnte, war mit einem Manometer verbunden, das zur Best. des Druckes im Kolben dienen sollte. Der Kolben, dessen Vol. genau ausgemessen war, wurde bis zu $\frac{1}{1000}$ mm ausgepumpt u. durch Zerbrechen einer kleinen Ampulle eine bekannte Wassermenge m in den Kolben gebracht, dessen unteres Ende bis -80° abgekühlt wurde. Darauf wurden sämtliche Hähne geschlossen, nur der Zugang zum Manometer blieb frei, u. der Kolben in ein Bad von konstanter Temp. gebracht. Das Manometer zeigte alsdann einen Druck h an, der kleiner war, als der für das Vol. des Kolbens berechnete. Dem Druck h entsprach eine verdampfte Wassermenge m' und die Differenz $m - m'$ war gleich der von der Oberfläche des Glases absorbierten Wassermenge. Letztere wuchs proportional der Oberfläche des

Glases u. dem Druck des Wasserdampfes. Die Dämpfe anderer Fll. wurden von Glas schlechter oder gar nicht absorbiert. Das war der Fall z. B. bei A., Chlf., Bzl. u. Toluol. — Der App. kann zur Best. der Feuchtigkeit in Gasen, des H in organ. Substanzen nach der Verbrennung des H zu H_2O u. der DD. leicht flüchtiger Fll. verwendet werden. Letztere Messungen werden nach obiger Art genauer als nach der Methode von VICTOR MEYER. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1594—96.) GRZENKOWSKI.

B. Köhler, *Mitteilung über eine modifizierte Form des Extraktionsapparates nach Soxhlet*. Der App. (Fig. 3) wird während der Extraktion bei P in der aus der Abbildung ersichtlichen Stellung eingeklemmt. Danach bringt man ihn in

die punktierte Lage, um das Lösungsm. nach E abdest. zu können. Die getrennte Anordnung von A u. E gestattet auch Extraktion bei bestimmter Temp. (Collegium 1925. 187—88.)

RIESS.

H. Ulich, *Über die Messung sehr hoher Elektrolytwiderstände mit Hilfe der Kohlrauschschen Methode*. (Zusatz zu S. 583.) Die Verstärkungsmethode von LORENZ u. KLAUER zur Messung hoher Elektrolytwiderstände führt nur dann zu Irrtümern, wenn unbeachtet gelassen wird, daß ein schlechtes Minimum an einer falschen Stelle liegt. (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 156.)

JOSEPHY.

H. Schulz, *Kalkspatlinsen als Polarisatoren*. Berichtigungen zur Arbeit von SCHÜTZ (S. 1197). (Ztschr. f. Physik 33. 183—84. Berlin, C. P. GOERZ-A.G.) BKM.

John Bright Ferguson, *Bemerkung über den Gebrauch eines Lichtfilters beim Interferometer*. Das Licht einer Wolframlampe wird durch Lsgg. von $K_2Cr_2O_7$ u. $Nd(NO_3)_3$ durchgeschickt, welche den gelben u. blauen Anteil absorbieren u. das rote u. grüne Licht rein durchlassen. (Journ. Washington Acad. of Sciences. 15. 279. Toronto, Univ.)

ENSZLIN.

B. G. Franklin, R. E. W. Maddison und L. Reeve, *Studien über die experimentelle Technik der Photochemie*. II. *Die Bestimmung der Energieverteilung und der Gesamtenergie der Strahlung einer Quecksilberdampf Lampe*. Vff. beschreiben eingehend ihren für die Messung benutzten App. Sie diskutieren die Vorsichtsmaßnahmen, die nötig sind, um bei Verwendung einer Thermosäule die Thermostrome fremden Ursprungs zu vermeiden. Ferner werden untersucht die Einflüsse der Breiten der im Spektroskop vorhandenen Spalte, die durch Reflexion entstehenden

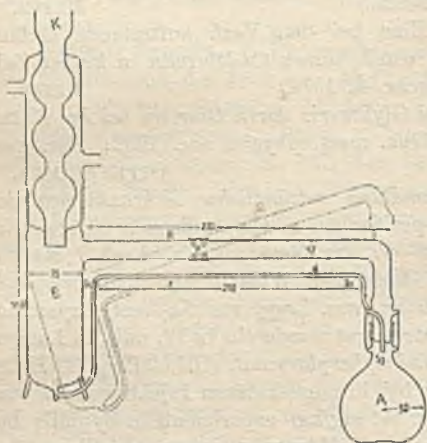


Fig. 3.

Verluste u. die Korrektion für die infrarote Strahlung, die das Wasserfilter durchläßt. (Journ. Physical Chem. 29. 713—26.) KELLERMANN.

N. Tananajew, *Elemente der maßanalytischen Berechnungen*. Allgemeine Formeln u. Anwendungen. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 90—99. Kiew, Polytechn.) BIKERMAN.

Karl Binder, *Tribrenzcatechinferrisaures Kalium als Indicator in der Acid- und Alkalimetrie*. (Ergänzung zu S. 487.) Bei den prakt. Verss. benutzte Vf. 1,25%ig. wss. Lsgg. d. K-Salzes d. Tribrenzcatechinferrisäure, u. zwar 1 Tropfen bei Titrationen mit $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg., 2 Tropfen bei $\frac{1}{5}$ -n. Lsgg., 5 Tropfen bei $\frac{1}{2}$ -n. Lsgg. u. 10 Tropfen bei $\frac{1}{1}$ -n. Lsgg. Im ersten Satz des 2. Abschnitts des Referats ist „infolge der B. von freier Π “ zu streichen. (Ztschr. f. anal. Ch. 66. 1—13. Stuttgart.) GOTTSCHALDT.

G. Vortmann, *Über eine Methode von allgemeiner Anwendbarkeit zur Elementaranalyse auf nassem Wege*. Die von STREBINGER angegebene Methode zur Best. des O in organ. Verbb. (Ztschr. f. anal. Ch. 58. 97; C. 1919. IV. 172) wird auch auf die Analyse des C u. H angewandt. Die Substanz wird mit einer bekannten Menge KJO_3 u. H_2SO_4 erhitzt u. die gebildete CO_2 in einem Natronkalkrohr aufgefangen. Zur Zurückhaltung des bei der Rk. freiwerdenden J_2 wird eine mit KJ beschiedene Waschflasche vorgeschaltet u. eine mit Glaswolle gefüllte U-Röhre, deren eine Hälfte mit $AgNO_3$ -Lsg. u. deren andere Hälfte mit konz. H_2SO_4 befeuchtet ist. Die gebildete Menge CO_2 u. der Verbrauch an KJO_3 , das zur Oxydation nötig war, wird direkt bestimmt u. daraus der Gehalt der Substanz an C, H u. O berechnet. (Ztschr. f. anal. Ch. 66. 272—75. Wien, Techn. Hochsch.) GRZENKOWSKI.

Casimir Funk und **Stanislas Kon**, *Eine vereinfachte Methode der Mikroverbrennung: Die Mikro-Dennstedt-Methode*. Zur Mikroanalyse organ. Verbb. wird die Dennstedtmethode empfohlen, deren Ausführung an anderer Stelle veröffentlicht werden soll. Es werden hier nur die hauptsächlichsten Vorteile aufgezählt, die darin bestehen, daß die Verbb. in dem fast leeren Verbrennungsrohr gut beobachtet werden können. Ferner ist die Aufnahmefähigkeit des Absorptionsapp. recht groß, so daß 30 u. mehr Verbrennungen hintereinander gemacht werden können. Außerdem ist die Methode leicht erlernbar. (Science 61. 659. Warschau, Hygien. Inst.) GRZENKOWSKI.

Harald Nielsen, *Ein einfaches Gascalorimeter*. Beschreibung u. Handhabung eines einfachen, aber genau arbeitenden Gascalorimeters, das mit den im Labor. vorhandenen Hilfsmitteln selbst angefertigt werden kann. (Gas Journ. 171. 107 bis 109.) WOLFFRAM.

—, *Gasabsorptions-Pipette*. Beschreibung einer neuen Pipette zur Absorption einzelner Gasbestandteile mit Zweiwegehahn u. besonderem Quecksilberabschluß. (American Gas Journal 123. 53—54.) WOLFFRAM.

Franklin W. Marsh, *Ein Versuch mit Ascarit, ein Absorptionsmittel für Kohlendioxyd, sein eigner Trockner*. Das Mittel ist eine besondere Mischung von NaOH mit Asbest, das in der Analyse von Stählen ausgezeichnete Erfolge gehabt haben soll bei einer Absorptionszeit von 5—10 Min. Die Nachprüfung durch Vf. bestätigte die Feststellungen von STETSER u. NORTON (Iron Age 1918. 22/8.), wozu nach Ascarit keines sich anschließenden Trockners bedarf, wenn der Durchgang der Gase nur während verhältnismäßig kurzer Zeit erfolgt. Wenn dagegen der einzelne Vers. längere Zeit andauert, wie z. B. bei der Best. der CO_2 -Erzeugung des Bodens (bis 48 Stdn.), so ist Ascarit wegen Verlustes an W. mit dem durchgehenden Gasstrom nicht zu brauchen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 442—44.) RÜHLE.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Josef v. Bieskey, *Der analytische Nachweis der Anionen*. Das charakterist. Verh. der Anionen Oxydations- u. Reduktionsmitteln gegenüber führt zu einer neuen Methode des analyt. Nachweises der Anionen. Die Anionen werden in drei Gruppen eingeteilt: 1. reduzierende, 2. oxydierende, 3. indifferente Gruppe. Zur reduzierenden Gruppe gehören diejenigen Anionen, die in wss. Lsg. reduzierend wirken. Um auch Anionen mit schwächerer Reduktionsfähigkeit sicher erkennen zu können, wird als Gruppenreagens das starke Oxydationsmittel KMnO_4 angewandt, das noch den Vorteil hat, durch das Verschwinden seiner intensiven Farbe bei Anwesenheit eines Reduktionsmittels den Ablauf des Prozesses sichtbar zu machen. Die reduzierende Gruppe umfaßt diejenigen Anionen, die mit H_2SO_4 angesäuert 1—2 Tropfen der $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 -Lsg. k. oder erwärmt entfärben. Zu dieser Gruppe gehören die folgenden Anionen: J' , Br' , Cl' , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$, SCN' , S'' , SO_3'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, NO_2' , $\text{H}_2\text{PO}_2'$, HPO_3'' , $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OHCOO}'$, $\text{C}_2\text{O}_4''$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7'''$ u. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$. Je nach der Schnelligkeit der Entfärbung der Lsgg. können die genannten Ionen der Stufenfolge I vom J' bis zum $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CHCOO}'$ u. der Stufenfolge II Br' , Cl' , $\text{H}_2\text{PO}_2'$, HPO_3'' , $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OHCOO}'$, $\text{C}_2\text{O}_4''$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7'''$ u. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$ zugeordnet werden. Diejenigen Anionen, die eine mittelmäßige Reduktionsfähigkeit aufweisen, befinden sich sowohl in der Stufenfolge I wie II, entsprechend der Tatsache, daß die KMnO_4 -Lsg. einmal momentan, ein andermal langsamer verbraucht wird je nach der Konz. der Anionen. Verschwindet die Farbe der Lsg. nach Zugabe von KMnO_4 -Lsg. u. tritt gleichzeitig eine neue Farbe auf, so zeigt diese Erscheinung die Anwesenheit eines freien Halogenelementes an, das durch seine charakterist. Färbung mit CCl_4 nachgewiesen werden kann. Tritt mit KMnO_4 nur Entfärbung ein, so wird zu einer neuen Probe 1—2 Tropfen einer FeCl_3 -Lsg. gegeben. Durch die entstehende Fällung oder Farbe können die anderen anwesenden Anionen kenntlich gemacht werden.

Die oxydierende Gruppe umfaßt diejenigen Anionen, die in wss. u. mit verd. H_2SO_4 angesäuert Lsg. in stande sind, aus einer verd. ($1\frac{9}{10}$ ig.) KJ-Lsg. Jod auszuscheiden. Zu dieser Gruppe gehören folgende Anionen: MnO_4' , OCl' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, CrO_4'' , NO_2' , BrO_3' , JO_3' , ClO_3' , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$, NO_3' . Nach Zugabe der KJ- u. Stärkelslg. können bei Anwesenheit oxydierender Anionen folgende Fälle eintreten: 1. B. einer blauen Färbung, 2. Erscheinung einer braunen Wolke, 3. keine Farbänderung. Tritt die blaue Farbe auf, so wird eine neue alkal. Probe mit Stärke- u. KJ-Lsg. versehen. Scheidet sich Jod ab, so kann MnO_4' oder OCl' anwesend sein, was aus der ursprünglichen Farbe der Lsg. leicht zu erkennen ist. Findet keine Jodabscheidung statt, so wird der schwefelsauren Lsg. FeSO_4 -Lsg. zugegeben. Eine graugrüne Färbung zeigt CrO_4'' bezw. $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ an, eine gelbe oder braune Farbe das BrO_3' oder NO_2' , die mit Hilfe von CCl_4 unterschieden werden können. Wenn FeSO_4 keine Farbänderung hervorruft, so kann noch das JO_3' resp. ClO_3' anwesend sein. Wird die Lsg. zum Sieden erhitzt u. sofort abgekühlt, so erscheint die Farbe des zugegebenen CCl_4 violett, wenn die ursprüngliche Lsg. JO_3' enthält, das CCl_4 bleibt farblos, wenn ClO_3' vorhanden ist. — Das Auftreten der braunen Wolke ist charakterist. für OCl' . — Die indifferente Gruppe bilden die Anionen, die in wss. Lsg. weder reduzierend, noch oxydierend wirken. Hierzu gehören: SiF_6''' , SO_4'' , PO_4''' , SiO_3'' , OH' , CO_3'' , BO_3''' , F' , $\text{CH}_3\text{COO}'$, OCN' , CN' , Cl' (letzteres nur bei niedriger Konz.). Diese Anionen werden nach der alten Fällungsmethode mit BaCl_2 - u. AgNO_3 -Lsg. nachgewiesen. (Chem. Rundschau Mitteleuropa u. Balkan 2. 105—07. 119—23. Budapest, Univ.)

GRZENKOWSKI.

Otto Ruff und Bruno Hirsch, *Studien über die fraktionierte Fällung*. I. Ihre Abhängigkeit von Löslichkeitsprodukten, Dissoziationskonstanten, Zustandsformen der Bodenkörper u. a. In Anbetracht des techn. Interesses wurden die Möglichkeiten untersucht, Metalle aus gemeinschaftlichen Lsgg. ihrer Salze durch fraktionierte

Fällung mit $(OH)'$, $(CO_3)''$, $(S)''$, zu trennen. Die Forderung der Theorie, daß für das Ergebnis der Trennung die Löslichkeitsprodd. der ausfallenden Verbb. maßgebend sind, wurde geprüft: 1. An den Umsetzungen der gefüllten Hydroxyde, (evtl. bas.) Carbonate u. Sulfide von Mn, Cd, Ni, Fe(2), Zn, Pb, Cu, Ag, Cr, Al, Fe (3). 2. Durch Unters. der Hydroxydcarbonat- u. Sulfid-Ndd., die bei der fraktionierten Fällung von je 2 der angeführten Metalle enthaltenden Salzlagg. gewonnen wurden. Es ergab sich, daß der Theorie entsprechend fraktionierte Fällungen mit Erfolg in dem durch die Löslichkeitsprodd. der ausfallenden Ndd. vorausbestimmten Sinne ausgeführt u. bis zu den durch den Quotienten dieser Löslichkeitsprodd. gekennzeichneten Konz.-Verhältnissen in der Mutterlauge fortgesetzt werden können, vorausgesetzt, daß sich bei der Fällung weder Mischkristalle noch adsorptive oder nach stöchiometr. Verhältnissen zusammengesetzte Verbb. bilden. Falls durch Hydrolyse oder Oxydation, besonders der Sulfide, das Löslichkeitsprod. anderer Verbb. während der Fraktionierung überschritten wird, so findet eine Verunreinigung des ursprünglichen Nd. mit diesen Verbb. statt. Adsorptionserscheinungen erwiesen sich nur von untergeordneter Bedeutung. Mischkristallbildung ist ungemein selten. Besondere Verhältnisse wurden bei der Trennung von Mn u. Zn mit $(S)''$ gefunden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 388—410. Breslau, Anorg. chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

FREITAG.

W. Geilmann, *Beiträge zur mikrochemischen Bestimmung des Schwefels*. I. Die Bestimmung des Schwefels in leicht löslichen Sulfiden. In Einwagen von 1—10 mg ist durch Titration mit $\frac{1}{20}$ -n. J u. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. der S in ll. Sulfiden mit einer der makrochem. Analyse gleichen Genauigkeit bestimmbar. Die $\frac{1}{20}$ -n. J-Lsg. enthielt im Liter 25 g KJ, um die Flüchtigkeit des J einzuschränken u. die Empfindlichkeit der J-Stärkereaktion zu steigern. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. wurde durch Verd. einer älteren $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. mit ausgekochtem H_2O bereitet. Die Vorratsflasche mit J-Lsg. muß vor der Entnahme gut umgeschüttelt werden, um den durch Diffusion des J in den überstehenden Raum entstehenden Fehler zu kompensieren. Der Gehalt der titrierten Lsg. an freier HCl soll möglichst niedrig gehalten werden. $\frac{1}{20}$ -n. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. wurde mit $\frac{1}{20}$ -n. $KMnO_4$ u. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. eingestellt. In einem 50 ccm Erlenmeyerkolben, mit eingeschließnem Stopfen wurden 1—2 ccm 2-n. HCl u. 3—5 ccm $\frac{1}{20}$ -n. J-Lsg. gegeben. Die Sulfidlsg. aus einer Pipette eingebracht, verschlossen, umgeschüttelt, nach 10 Min. J-Überschuß zurücktitriert. Feste Substanzen wurden in den Kolben geschüttelt unter möglichst schnellem Schließen desselben. Die Prüfung des ausgeschiedenen S auf adsorbiertes J verlief negativ. Untersucht wurden: H_2S -Wasser, $Na_2S + 9 aq$, MnS , Al_2S_3 , sublimiertes SiS_2 . Die Ausführung von Blindverss. ist erforderlich, die Meßgeräte sind durch alkal. $KMnO_4$ -Lsg. zu entfetten. ZnS konnte, da es nicht schnell genug in der J-Lsg. l. ist, nicht bestimmt werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 324—28. Hannover, Techn. Hochsch.) FREITAG.

R. Strebinger und **I. Pollak**, *Die quantitative Mikrobestimmung der Chloride, Bromide, Jodide nebeneinander*. Es wird versucht, die Halogene mikroanalyt. quantitativ zu trennen. Die Trennung des J' von Br' u. Cl' durch Fällung als TlJ , sowohl in alkohol-, als auch in acetonhaltiger Lsg., ist nur bei der Makroanalyse anwendbar, da das TlJ bei Mengen unter 20 mg infolge seiner schwachen Wasserlöslichkeit die Resultate erheblich beeinflußt. — Verss., das Jod auf elektrolyt. Wege an einer Ag-Elektrode abzusecheiden, führten zu keinem günstigen Ergebnis. — Sehr gut verwendbar für Mikrojodbest. ist die Fällung des Jods mit $PdCl_2$. Auf diese Weise können noch Jodmengen von 0,3 mg quantitativ bestimmt werden. Die genaue Analysenvorschrift wird gegeben. — Die mikroquantitative Best. von Jod u. Chlor nebeneinander gelingt leicht, wenn in einem Teil der Probe die Summe des Halogensilbers $AgCl + AgJ$ in der üblichen Weise bestimmt wird u. in dem anderen Teil das Jod als PdJ_2 gewogen wird. Nach Umrechnung des J_2 auf AgJ

wird dieses von dem Summengewicht des Halogensilbers abgezogen u. dann die Menge Chlor berechnet.

Die mikrochem. Trennung von Jod u. Brom ist der vorangehenden Best. des J' neben Cl' analog. Sie unterscheidet sich nur durch die Fällung in stark saurer Lsg., die nötig ist, um die wahrscheinliche Absorption des Br' durch das PdJ₂, die zu hohe Jodwerte hervorruft, zu vermeiden. Die direkte Methode der mikroanalyt. Best. des Br' u. Cl' nebeneinander, bei der aus dem Gemisch von Chloriden u. Bromiden mit KMnO₄ u. CH₃COOH das Brom in Freiheit gesetzt u. durch Dest. von der chloridhaltigen Lsg. getrennt wird, führte infolge der Apparatur zu negativen Ergebnissen. Bei peinlich genauem Arbeiten ist folgende indirekte Methode brauchbar: Es wird zunächst die Summe der Halogensilbersalze bestimmt u. der Gehalt des Halogensilbers an Ag auf elektrolyt. Wege festgestellt. Zu dem Zweck wird der gewogene Nd., bestehend aus AgCl u. AgBr, in KCN gel. (3—4%ig. Lsg., die zur Elektrolyse auf das 3-fache Vol. verd. werden muß) u. elektrolysiert (3,5 bis 4 V u. 0,1—0,2 Amp.). Das Abwaschen der Elektrode nach beendeter Elektrolyse wird ohne Stromunterbrechung vorgenommen durch Zuführung von dest. W. u. gleichzeitiger Entfernung des Elektrolyts, da in dem Moment, wo die noch mit KCN-Lsg. behaftete Kathode mit der Luft in Berührung käme, sofort Ag gel. würde. (Mikrochemie 3. 38—59. Wien, Techn. Hochschule.) GRZENKOWSKI.

E. Schulek, *Über die Bestimmung des Jodidions*. Das von L. W. WINKLER angegebene Verf. der Jodidbest., bei dem das J' in schwach saurer Lsg. mittels frischen Cl₂-W. zu JO₃' oxydiert u. letzteres nach Entfernung des Cl₂-Überschusses auf jodometr. Wege ermittelt wird (Ztschr. f. angew. Ch. 28. I. 496. 532; C. 1916. I. 268. 809) kann bei Anwesenheit von Bromiden keine Verwendung finden. Für die Analyse jodid- u. bromidhaltiger Salze hat Vf. 3 Verff. ausgearbeitet. Verf. I wird in Fällen angewandt, wo das Alkalijodid neben Alkalibromid überwiegend ist, oder wo der Jodgehalt von Alkalijodiden bestimmt werden soll. Das Salzgemenge wird in W. gel. u. die neutrale bzw. schwach saure Lsg. mit so viel frischem Cl₂-W. versetzt, bis die braune Farbe der Lsg. eben verschwindet, oder bei Vorhandensein von Bromiden in Citronengelb umschlägt. Zu der Lsg. wird 0,20 g festes KBr u. 10 cem 5%ig. Phenollsg. gegeben u. umgeschüttelt; danach fügt man 0,5 g festes KJ hinzu u. säuert die Fl. mit 5 cem 20%ig. H₃PO₄ an. Das ausgeschiedene Jod wird mit 1/10-n. Na₂S₂O₃-Lsg. u. Stärkelsg. titriert. — Verf. II findet Anwendung zur Best. geringer Jodmengen in Jodid-Bromidsalzgemischen (Mineralwässer). Die 50 cem betragende neutrale Lsg., die 0,1—5 mg J₂ u. nicht mehr als 0,20 g KBr enthält, wird mit 1—2 Tropfen n. HCl u. so lange langsam mit Br₂-W. versetzt, bis die Fl. stark gelb ist. Nach 10 Min. werden 1—2 cem 5%ig. Phenollsg. zugefügt, durchgeschüttelt, dann 0,1 g KJ u. 5 cem 20%ig. H₃PO₄ hinzugegeben. Das ausgeschiedene Jod wird wie oben titriert. — Das Verf. III eignet sich für künstliche Bromsalze des Handels. Das Salzgemenge, das 0,01 bis 50 mg J₂ u. Alkalibromid bis zu 5 g enthält, wird in W. gel. u. mit Hypobromitlsg. im Überschuß versetzt. Das ungebrauchte Hypobromit wird mit 2—10 cem 5%ig. Phenollsg. entfernt u. die Lsg. mit HCl u. Methylorange bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Nach sofortiger Zugabe von 0,5 g festem KJ u. 5 cem 20%ig. H₃PO₄ wird das ausgeschiedene Jod titriert. (Ztschr. f. anal. Ch. 66. 161—69. Budapest, Univ.) GRZENKOWSKI.

W. H. Ross, R. M. Jones und A. B. Merz, *Die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure*. Es wurde untersucht, welchen Einfluß die Rk. der Lsg. vor dem Fällen mit alkal. MgO-Mischung auf das Ergebnis ausübt. Es ergibt sich in Übereinstimmung mit MC CANDLESS u. BURTON (Ind. and Engin. Chem. 16. 1267; C. 1925. I. 1230), daß die besten Werte erhalten werden, wenn die MgO-Mixtur zu einer neutralen Lsg. gegeben wird, wie dies auch in den offiziell vorgeschriebenen

Verf. angegeben ist. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 407—9. Washington, D. C.) RÜHLE.

C. M. Bible, *Eine Abänderung des officiellen Verfahrens nach Lindo-Gladding zur Bestimmung des Kaliums*. Es wurde bemerkt, daß nach Auslaugen von Gemischen saurer Phosphate u. K-Salzen mit sd. W. u. Fällung der erhaltenen Lsg. mit NH_3 u. NH_4 -Oxalat noch wechselnde Mengen P_2O_5 im Filtrate bleiben, die die Genauigkeit der K_2O -Bestst. beeinträchtigen. Vf. schlägt deshalb vor, nach der Ausfällung mit NH_3 u. NH_4 -Oxalat genügend gepulvertes MgO zuzusetzen, um auch die P_2O_5 zu entfernen. Vergleichsunterss. ergaben, daß die nach dem abgeänderten Verf. erhaltenen Werte im Mittel 0,19% höher waren als die nach dem ursprünglichen Verf. erhaltenen u. damit bei Mischungen bekannten Gehaltes den theoret. Werten näher kommen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 420 bis 423. Nashville [Tenn.]) RÜHLE.

N. Tananajew, *Nachweis von Calciumion mit Hilfe des gelben Blutlaugensalzes und der Essigsäure*. Die Ca^{++} enthaltende Lsg. wird mit gleichem Vol. einer gesätt. Lsg. des $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. einigen Tropfen Eg. versetzt: weißer Nd. Die Essigsäure durch NH_4Cl zu ersetzen ist nicht empfehlenswert. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 101. Kiew, Polytechn.) BIKERMAN.

Franz Meyer, *Eisenoxydulbestimmungsapparat*. Das im Hüttenlaboratorium bei den FeO -Bestst. zum Fernhalten von Luftsauerstoff benutzte Bunsenventil hat den Nachteil, daß beim Abkühlen im Lösungskolben ein Vakuum entsteht, das oft ein Platzen des Kolbens verursacht. Es wird deshalb ein neuer App. vorgeschlagen, der von der Firma Dr. CARL GOERCKI, Dortmund, geliefert wird. Er besteht aus einem Erlenmeyerkolben mit einem Aufsatz, der mit gesätt. NaHCO_3 -Lsg. gefüllt ist. Der im Erlenmeyer beim Lösen des Erzes entstehende Überdruck entweicht durch ein Ventil. Wird der Kolben nach dem Lösen des Erzes in W. gekühlt, so schließt sich das Ventil infolge des Unterdruckes u. saugt durch ein Heberrohr NaHCO_3 -Lsg. an, die mit der im Erlenmeyer befindlichen HCl CO_2 entwickelt u. so für Aufhebung des Vakuums sorgt. (Chem.-Ztg. 49. 622. Dortmund.) GRZENK.

W. Marckwald und **H. Gebhardt**, *Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks mittels Cyanamid*. Auf Grund von Vorverss., bei denen ZnSO_4 -Lsgg. von zweifacher Konz. nach Zusatz wechselnder Mengen von NH_4Cl u. NH_3 durch 5%ig. NCNH_2 -Lsg. gefällt, die Ndd. durch Glühen in ZnO übergeführt u. als solches gewogen wurden, geben Vf. die folgende Vorschrift zur *Best. des Zinks* an. Zu der nahezu neutralen Zinksalzlsg. fügt man für je 0,1 g Zn etwa 1—2 g NH_4 -Salz (am besten das Acetat), dann soviel verd. NH_3 , bis der entstandene Nd. sich wieder auflöst u. die Fl. schwach alkal. reagiert (überschüssiges NH_3 ist zu vermeiden), verd. auf 100—700 ccm u. fällt mit NCNH_2 in reichlichem Überschuß. Der Nd. wird digeriert, durch ein Barytfilter filtriert oder in einen Filtertiegel abgesaugt, mit schwach ammoniakal. W. ausgewaschen, getrocknet u. geglüht. Kontrollanalysen zeigen die Brauchbarkeit des analyt. Verf. Das Verf. zur Darst. der Lsg. von NCNH_2 aus Kalkstickstoff wird angegeben. Um Zn u. Ni zu trennen, fügt man zu der mit NH_4 -Acetat oder -Rhodanid (auf je 0,1 g Ni + Zn 0,5—1 g) versetzten, annähernd neutralen Lsg., die auf 100—500 ccm verd. wurde, NCNH_2 im Überschuß u. dann tropfenweise verd. NH_3 , bis rotes Lackmuspapier gebläut wird. Der rein weiße Nd. ist ZnCN_2 . Man läßt ihn bei gewöhnlicher Temp. absetzen, filtriert u. wäscht mit NH_4 -acetathaltigem W. aus. Im Filtrat wird das Ni als Nickeldimethylglyoxim gefällt. Auch Cd wird nach Zusatz von NH_4Cl u. NH_3 durch NCNH_2 quantitativ als CdCN_2 gefällt. Man löst den Nd. nach dem Auswaschen in verd. HCl , verdampft, raucht den Rückstand mit H_2SO_4 ab u. wägt als CdSO_4 . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 42—49. Berlin, Univ.) BÖTTGER.

Heinrich Biltz, *Quantitative Analyse von zinnhaltigen Legierungen, besonders von Weißmetallen*. Gewichtsanalyse des Weißmetalles. Die bei der Analyse des Weißmetalles häufig auftretenden Fehler rühren von der unvollständigen Abtrennung des Sn u. Sb von den übrigen Metallen her. Beim Aufschluß mit HNO_3 enthalten die Oxyde des Sn u. Sb wesentliche Mengen der anderen Metalle, so daß der Rückstand mit S u. Na_2CO_3 geschmolzen werden muß. Ein unmittelbarer Aufschluß des Weißmetalles mit der Schwefel-Sodaschmelze führt bei richtiger Arbeitsweise zu guten Resultaten. Bei der Auflösung der Legierung in $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ u. der darauffolgenden Neutralisation mit polysulfidfreiem Na_2S unter Zusatz von Weinsäure wird festgestellt, daß größere Mengen Sn in den Nd. gehen, eine Erscheinung, die schon früher von HENZ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 37. 1; C. 1903. II. 1257) u. TREADWELL erwähnt worden ist. Sehr bequem ist folgender Aufschluß: Die Legierung wird mit HNO_3 oxydiert u. zur Trockne gedampft. Die gepulverte M. wird dann mit der 8-fachen Menge krystallisiertem Na_2S geschmolzen. Um zu vermeiden, daß etwas Sn bei den ungel. Sulfiden bleibt, wird die Schmelze mit starker $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsg. erwärmt u. langsam abgeraucht, damit das Cu nicht in Lsg. geht. Der Rückstand wird mit sd. W. aufgenommen u. nach Zugabe weniger g NH_4NO_3 $\frac{1}{2}$ —1 Stde. nahe dem Sieden gehalten. Die Sulfide von Pb, Cu, Fe, Zn werden abfiltriert, gewaschen u. wie üblich analysiert. Das Filtrat wird nach der Henzschens Vorschrift untersucht. An Stelle des von HENZ benutzten Ofens verwendet Vf. einen einfachen Asbestofen, in dem der Goochtiigel erhitzt werden kann. Die Herst. wird beschrieben. — Der Aufschluß mit dem Na_2S -Hydrat wird weiter auf Phosphorzinn u. techn. Sn angewandt.

Titrieranalyse des Weißmetalles. Die Schwierigkeiten, die die Zinn-titration bereitet, fallen weg, wenn statt mit Jodlsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. KBrO_3 -Lsg. unter Zusatz von KJ als Indicator titriert wird (OESTERHELD u. HONEGGER, Helv. chim. Acta 2. 398; C. 1919. IV. 522). Das Verf. versagt aber leicht, wenn die Stannsalzsgg. reduziert u. dann erst titriert werden. Die Hauptfehlerquelle liegt in der unvollständigen Red. des Sn^{+++} , da es — wie Verss. ergeben haben — nicht gelingt, Sn (IV) unmittelbar durch ein Metall völlig zu Sn (II) zu reduzieren; vielmehr muß das Sn zunächst als Metall ausgefällt u. der Metallschwamm wieder als Sn^{++} in Lsg. gebracht werden, worauf die Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. KBrO_3 -Lsg. titriert werden kann. (Ztschr. f. anal. Ch. 66. 257—72. Breslau, Univ.) GRZENKOWSKI.

J. Heslinga, *Die Analyse von Weißmetallen*. Zweckmäßigster Analysengang: 1 g Legierung in 15—20 ccm H_2SO_4 gel., einige Min. sd., abkühlen lassen, mit W. auf 150 ccm bringen, 5 ccm HCl zusetzen, SO_2 sd. verjagen, in CO_2 -Atmosphäre abkühlen, mit KBrO_3 (0,1-n.) titrieren (Methylorange als Indicator), Ergebnis: Sb. — Fl. von PbSO_4 abfiltrieren, bei viel Sn auf 500 ccm bringen, davon 100 ccm oder mehr + 80 ccm konz. HCl + 3 g Zn k. einwirken lassen, inzwischen aus Bombe CO_2 einleiten u. nach Kochen, bis H_2 -Entw. aufhört, in strömendem W. schnell abkühlen lassen u. mit 0,1-n. Jodlsg. titrieren. Einstellung des Titers gegen reines Sn. — Zur Pb-Best. 1 g Legierung mit 20 ccm H_2SO_4 erhitzen, bis PbSO_4 völlig weiß ist, auf 60° abkühlen lassen, 50 ccm W. vorsichtig zuzießen lassen, einige Min. kochen, um $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ in Lsg. zu halten, absetzen lassen, auf 60° abkühlen, durch Goochtiigel dekantieren, Nd. nochmals mit 10 ccm H_2SO_4 übergießen, einige Min. kochen, nach Abkühlen 30 ccm W. zusetzen, wieder einige Min. kochen, dann auf 60° abkühlen lassen, filtrieren, auswaschen mit verd. H_2SO_4 , schließlich mit wenig W., glühen im Luftbade, wägen. — Zur Cu-Best. 1 g Legierung in wenig H_2SO_4 lösen, eben durchkochen, von PbSO_4 abfiltrieren, Filtrat nach Zusatz von HCl unter Durchleiten von CO_2 kochen, um SO_2 zu vertreiben, auf 400 ccm verd. nach Zusatz von KJ mit 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrieren. — Genauigkeit bis auf $\frac{1}{2}\%$ der

Gesamtmenge des vorhandenen Sb, Pb u. Sn. (Chem. Woeckblad 22. 409—12. Amsterdam, Lab. van de Bataafsche Petroleummaatschappij.) GROSZFIELD.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

E. Canals und R. Genevet, *Das destillierte Wasser in der Biologie*. [II]- u. Leitfähigkeitsmessungen von ein- u. mehrfach destilliertem W. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 673—77.) LOHMANN.

Stephen Popoff und M. J. Mchenry, *Eine einfache und schnelle elektrometrische Bestimmung von Alkaloiden ohne Anwendung von Wasserstoffelektroden*. Es ist möglich, Alkaloide oder deren Salze elektrometr. zu titrieren unter Verwendung eines einfachen Pt-Drahtes. Zwei Brechungen werden erhalten, wenn ein Überschuß von Säure zum Alkaloid gegeben wird; die erste entspricht dem Überschuß an Säure, die zweite der Umwandlung des Salzes zum Alkaloid. Das Verf. ist einfacher u. schneller als die Anwendung der Wasserstoffelektrode u. der Chinhydronelektrode. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 473—76. Univ. of Iowa, Iowa City [Iowa].) DIETZE.

S. Nishi, *Eine neue Methode zur Bestimmung geringer CO₂-Mengen und der CO₂-Produktion von Algen unter dem Einfluß des Lichtes als Reiz*. (Vgl. S. 1705.) Zur Vermeidung von CO₂-Verlust bei Titration des Ba(OH)₂-Restes mit Säure in Ggw. von BaCO₃ Änderung der Methode von WARBURG. CO₂-Absorption in einem Pettenkoffer-Röhrchen, in welchem Ba(OH)₂-Lsg. quantitativ vom Niederschlag durch Filtration getrennt wird. Verss. mit Algen. Best. von CO₂ in Licht u. Dunkelheit. Rascher Wechsel von Dunkel u. Hell vermehrt CO₂-Bldg.; bei Dauerbelichtung keine, im Dunkeln konstante CO₂-Produktion. (Journ. of biophys. 1. XV—XVI. 1923. Tokio. Gen. meet. physiol. soc. 1922; Ber. ges. Physiol. 31. 538. Ref. SCHÖN.) OPP.

Erich Cohn und Alfred Wagner, *Über die Mikrobestimmung des Traubenzuckers nach dem Verfahren von I. Bang*. Nachprüfung der Best. des Traubenzuckers im Blut unter Berücksichtigung der gegen die Methode erhobenen Einwände u. der Modifikationen, vor denen als Schlußergebnis gewarnt wird, weil die Methode allen Anforderungen bis zu 0,035% genügt, besonders wenn das zweite von BANG angegebene Verf. benutzt wird. Reine Reagenzien, Benutzung von n. Pipetten erforderlich. Präparate des Handels — abgesehen von dem selbst herzustellenden KJO₃ — genügen. Für Heizung des Dampfentwicklungskolbens am geeignetsten der gewöhnliche Bunsenbrenner. Erhitzungszeit genau 4 Min. Unterbrechung des Siedens durch Senkung des Kolbens, so daß oberer von Fl. freier Teil noch vom Dampf durchströmt wird, dann Zusatz der H₂SO₄ u. gelindes Schwenken. Alles Übrige genau nach BANGs Originalvorschriften. (Biochem. Ztschr. 160. 43—51. Breslau, Chem. Abt. physiol. Inst.) OPPENHEIMER.

Richard v. Bodó, *Jodidbestimmung im Harn*. 25 ccm klaren bzw. durch Filtrieren u. Zentrifugieren geklärten Harnes (Hundeharn verbraucht bisweilen, auch bei Abwesenheit von J 0,1—0,4 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Na₂S₂O₃, was durch Zusatz von 1,0 Caramid vermieden wird) werden mit 50—60 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃ u. 5 ccm n-HNO₃ versetzt, 12—24 Stdn. im Dunkeln stehen gelassen, durch aschefreies Filter gegossen, mit dem Filter (möglichst wenig Nd.) in 100 ccm W. aufgeschwemmt, mit ca. 1 ccm n-HCl, Bimsstein u. zweimal ca. 15 ccm frisch bereitetem Cl-Wassers versetzt, auf freier Flamme gekocht, bis jedesmal das Cl entwichen ist (Kontrolle mit Methylorange), abgekühlt, filtriert, das Filtrat mit 20 ccm 20%ig. reiner H₃PO₄ angesäuert, mit 20 Tropfen 10%ig. KJ-Lsg. u. 1—2 ccm 1%ig. Stärkelsg. versetzt u. nach 10 Min. mit $\frac{1}{10}$ - bis $\frac{1}{100}$ -n. Na₂S₂O₃ titriert. Bei beendeter Titration schlägt die blaue Farbe in Rot um (Methylorange). (Biochem. Ztschr. 160. 386—89. Pécs, Univ.) WOLFF.

Vittore Zamorani, *Verfahren zur quantitativen Bilirubinbestimmung im Meconium und in den Fäces des Säuglings*. Gewogene Menge Meconium oder Fäces mit gemessener Menge NaCl-Lsg. fein verrieben. Zu 1 cem kommen 2 cem A. u. 1 cem Diazoreagens. Einige Minuten stehen lassen u. zentrifugieren. Bleibt die Fl. unklar, muß filtriert werden (mit der größten Vorsicht wegen Verdunstung). Colorimetrie gegen die von VAN BERGH angegebene Rhodaneisenlsg. Angaben über die Bilirubinausscheidung in den ersten Lebenstagen. Urobilin u. Urobilinogen tritt erst nach einigen Tagen auf. Bilirubin ist nach einem Jahr nur noch in Spuren zu finden. (Riv. di clin. pediatr. 23. 9—19. 1925. Genua, Istit. di clin. pediatr.; Ber. ges. Physiol. 31. 254. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

B. Lenk und F. Haslinger, *Röntgenuntersuchungen an normalen und kranken Bronchien nach Füllung mit Lipoidol. Gleichzeitig ein Beitrag zur Pathologie der Lungeninfiltrate*. Es können dadurch, daß zur Unters. des Bronchialbaums eingeführtes Lipoidol bis in die Lungenalveolen gelangt, in vollkommen gesunden Lungen Bilder erzeugt werden, die Befunden bei krankhaften Veränderungen sehr ähnlich sind. Die in die Alveolen gelangten Lipoidolmengen werden nicht wie die in den Bronchien in wenigen Stdn. ausgehustet, sondern verschwinden erst nach Wochen, wohl durch Resorption. Das Hineinbringen in die Alveolen ist wegen Bronchopneumoniegefahr zu vermeiden. (Klin. Wchschr. 4. 1533—35. Wien, Allg. Krankenhaus.) MEIER.

J. L. A. Peutz, *Farbstoffausscheidung als Methode zur funktionellen Leberuntersuchung*. Tetrachlorphenolphthalein wird in der Hauptsache lediglich durch die Leber ausgeschieden u. bei deutlichen u. ausgebreiteten Leberleiden stets im Blutserum retiniert, zuweilen aber auch schon bei geringeren. Die Schädlichkeit der Substanz ist nicht so groß, daß man deshalb den Vers. unterlassen sollte. — Geprüft wurde auch Azorubin, dessen Ausscheidung aber durch die Duodenalsonde festgestellt werden muß u. das ferner den Nachteil hat, teilweise auch durch die Niere ausgeschieden zu werden. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 69. II. 809—18. s'Gravenhage, R. K. ZIEKENHUIS.) SPIEGEL.

M. Weiß, *Zur Frage der Diazoreaktion und ihrer Bedeutung bei der Lungentuberkulose*. Quantitative Verfolgung der Diazoreaktion dürfte im Gegensatz zu dem heute meist geübten qualitativen Nachweis über den Verlauf der Krankheit, bei der die Rk. eintritt, gewisse Anhaltspunkte geben. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1278—79. Wien.) MEIER.

L. Plantefol, *Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure und des Sauerstoffs der Luft (Abänderung des Apparats von Lavalan)*. Fortsetzung von S. 964. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 638—51.) LOHMANN.

Joseph L. Mayer, *Verlust beim Verbrennen von Talk*. Der Verlust beim Verbrennen von Talk ist sehr viel geringer, wenn ein Bunsenbrenner angewendet wird (0,87 bis 0,93%) als bei einem Mekerbrenner (2,80—2,68%). Die Resultate sind prakt. dieselben, ob die Analyse in Pt oder in Porzellan ausgeführt wird. Um übereinstimmende Ergebnisse bei Anwendung eines Mekerbrenners zu erhalten, ist der Tiegel 1—2 mm über der Heizquelle anzubringen. In Fällen einer Streitfrage ist genau anzugeben, ob ein Bunsen- oder ein Mekerbrenner gebraucht wurde. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 587—88. Louis, K. LIGGETT Co., New York.) DIETZE.

Th. Sabalitschka und C. Jungermann, *Eine einfache Bestimmung des Alkaloidgehaltes von Samen Strychni und Strychnos-Präparaten*. Die durch PAC. entfetteten, mittelfein gepulverten Samen werden mit NaOH verrieben, mit CaSO₄ getrocknet, mit Ä.-Chlf. ausgeschüttelt, Filtrat wird mit $\frac{1}{100}$ -n. H₂SO₄ ausgeschüttelt u. mit $\frac{1}{100}$ -n. Lauge titriert, Methylrotlsg. (0,1 zu 100 A.) als Indicator. In gleicher Weise wird der Alkaloidgehalt in 25 oder 10 g Tinet. Strychni u. in 1 g Extractum Strychni bestimmt. (Pharm. Zentralhalle 66. 145—50.) DIETZE.

Aldo Patta, *Beobachtungen über chemische Versuche mit Arsenobenzolen unter besonderer Berücksichtigung des Indexes D. M.* Der Index D. M. soll nach DE MYTTENAERE (Journ. Pharm. de Belgique 5. 357; C. 1923. IV. 516) ein Maß für die Giftigkeit von Arsenobenzolpräparaten sein. Demgegenüber stellt Vf. in Übereinstimmung mit VALEUR u. LANNON (Journ. Pharm. et Chim. [8] 1. 5; C. 1925. I. 1426) fest, daß selbst unter Einhaltung derselben Bedingungen bei denselben Präparaten im allgemeinen schwankende Werte erhalten werden, u. daß auch abgesehen davon der D. M.-Wert keine einwandfreien Anhaltspunkte für die Giftigkeit der Präparate liefert. Die an einem Präparat erhaltenen D. M.-Werte wachsen mit der Dauer des Erhitzens mit Essigsäure, was wahrscheinlich auf einer fortschreitenden Zersetzung des Präparates bei der von DE MYTTENAERE angegebenen Behandlungsweise beruht. (Bollettino Chimico Farmaceutico 64. 417—24. Pavia, Pharmakolog. Institut.) HÜCKEL.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

W. Ishewski, *Umwertung der calorischen Werte.* Vortrag über die Fortschritte der Wärmetechnik. (Journ. chimique de l'Ukraine. Techn. Teil. 1. 29—39. Kiew.) BKM.

Ramesohl & Schmidt Akt.-Ges. & Carl Schmitz, Oelde, Westf., *Schleudertrommel mit Vorschlammraum und Einsatztellern.* Es sind auf dem ganzen Umfang des Verteilers, u. zwar in seiner Paßfläche, künstliche Durchflüsse vorgesehen, die einander gleich sind u. in ihrer Gesamtmenge größeren Durchströmungsquerschnitt haben, als die Undichtigkeiten zwischen Verteiler u. Trommelbodensitz betragen können. — Es wird dadurch erreicht, daß die einströmende Fl. auf ihrem Wege nach außen überall gleiche Widerstände findet, so daß die Taschen gleichmäßig gefüllt werden u. infolgedessen Schwankungen der Trommel nicht eintreten können. (D. R. P. 416528 Kl. 82 b vom 3/4. 1924, ausg. 18/7. 1925.) OELKER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Bespannung von Drehfiltertrommeln mittels schraubenförmig aufgewickelter Streifen*, dad. gek., daß jede Windung des schraubenförmig aufgewickelten Streifens die vorhergehende zum Teil überdeckt. (D. R. P. 416945 Kl. 12 d vom 28/10. 1923, ausg. 31/7. 1925.) KAUSCH.

Otto Nordström, Sundsvall, Schweden, *Apparat zum Entfernen rauch- oder staubförmiger Bestandteile aus Gasen.* 1. bestehend aus einem mit durchlöchernten Wänden versehenen Filterschacht, durch den ein Filtermaterial allmählich hindurch sinkt, während die Gase quer durch den Schacht geleitet werden, dad. gek., daß an die Austrittsöffnung für das Filtermaterial ein mit aufwärts gerichteter vom Filterschacht unabhängiger Luftströmung arbeitender Luftkanal angeschlossen ist, der einen zur Aufnahme des aus dem Schacht heraustretenden Filtermaterials dienenden, treppenförmigen Boden besitzt, welcher an jeder Stufe Lufteinlaßöffnungen aufweist. — 2. dad. gek., daß die Größe der Austrittsöffnung des Schachtes einstellbar ist. — 3. dad. gek., daß die unterste Stufe des treppenförmigen Bodens drehbar gelagert ist u. mit einem feststehenden Abstreifer zusammenwirkt. (D. R. P. 416491 Kl. 12 e vom 26/9. 1923, ausg. 16/7. 1925.) KAUSCH.

Melms & Pfenninger, Komm.-Ges., München-Hirschau, *Vorrichtung zum Zerstäuben einer Flüssigkeit in Gase* in einem Gasstrom, dad. gek., daß zum Zerstäuben der Fl. eine mit hoher Umfangsgeschwindigkeit sich drehende Schaufelung u. zum Fördern des Gases eine mit niedrigerer Umfangsgeschwindigkeit sich drehende Schaufelung dient, wobei beide Schaufelungen auf einer gemeinsamen Welle sitzen. (D. R. P. 416492 Kl. 12 e vom 7/12. 1922, ausg. 16/7. 1925.) KAUSCH.

Pilade Barducci, Mailand, *Trockenkammer*, nach Pat. 341009, dad. gek., daß die Lüftungsvorr. im Fahrzeug in jeder Seitenwand teils Blas- teils Saugöffnungen für die Luft besitzt. — Dadurch wird erreicht, daß der Luftstrom, anstatt wie bei der Einrichtung nach dem Hauptpat. nur in der Längsrichtung der Kammer sich zu verbreiten, den seitlich vom Lüfter mit Trockengut ausgefüllten Raum im Kreislauf durchstreicht, u. zwar in mehr oder weniger senkrechter Richtung quer zur Bewegungsrichtung des fahrbaren Lüfters. (D. R. P. 416312 Kl. 82a vom 16/4. 1922, ausg. 13/7. 1925. Zus. zu D. R. P. 344009; C. 1922. II. 243.) OELKER.

Stickstoffwerke G. m. b. H., Spandau, *Verfahren zur beschleunigten Krystallisation langsam krystallisierender Salze*, aus Lsgg. mittels Zusatzes von anderen, die Löslichkeit herabdrückenden Salzen, dad. gek., daß die Lsgg. der beiden Salze zunächst in den übersätt. Zustand übergeführt u. darauf in an sich bekannter Weise mit Hilfe von Druckluft zerstäubt werden. (D. R. P. 417 017 Kl. 12c vom 3/8. 1924, ausg. 4/8. 1925.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Bernhard Moll**, Mannheim), *Vorrichtung zum Rühren einzudampfender Flüssigkeiten*, 1. dad. gek., daß die bei der Verdampfung innerhalb der Fl. auftretenden Gas- bzw. Dampfblasen innerhalb der Fl. gegen Prallflächen oder Sammelräume, bestehend aus einem oder mehreren in das Kochgefäß fest eingebauten Schneckengängen, geführt werden, die zweckmäßig nach der Mitte des Gefäßes zu dachartig abfallen. 2. dad. gek., daß statt der Schneckengänge eine in die zu verdampfende Fl. eintauchende Glocke verwendet wird, die zweckmäßig unten gezahnt ist. (D. R. P. 416668 Kl. 12a vom 28/7. 1923, ausg. 21/7. 1925.) KAUSCH.

Christian Christians, Berlin-Wilmersdorf, *Vorrichtung zur Regelung des Wasserstandes in Verdampfern*, in denen eine Lsg. eingedampft wird, 1. dad. gek., daß die außerhalb des Gefäßes gelegene Regeleinrichtung mit dem Dampf- u. Lösungsraum derart verbunden ist, daß eine ständige Kondensation von Dampf u. Rückführung des Kondenswassers durch die Wasserverbindungsleitung in das Gefäß erfolgt. — 2. dad. gek., daß eine besondere Kühlfläche zur Kondensation des Dampfes angebracht ist. — 3. dad. gek., daß in der Wasserverbindung eine Querschnittserweiterung sich befindet, die bei allzu starkem Steigen des Wasserspiegels im Eindampfgefäß den Zutritt von Lauge in die Regeleinrichtung verhindert. — 4. dad. gek., daß die Erweiterung für sich absperrbar u. mit einer Reinigungsöffnung versehen ist. (D. R. P. 416943 Kl. 12a vom 20/3. 1924, ausg. 4/8. 1925.) KAUSCH.

Thermal Industrial and Chemical (T. I. C.) Research Company, Limited und **John Stanley Morgan**, London, *Destillation mit Hilfe von Wasserdampf* zum Trennen der Bestandteile einer Fl., die aus mehr als zwei Bestandteilen zusammengesetzt ist, 1. dad. gek., daß Wasserdampf durch eine Teilmenge der Mischung hindurchgeleitet wird, so daß wenigstens zwei Bestandteile verdampft werden, daß ferner die Mischung des Wasserdampfes u. der Dämpfe so behandelt wird, daß wenigstens einer der Bestandteile der Ausgangsfl. verflüssigt wird, u. daß der Wasserdampf dann durch einen anderen Teil der Ausgangsmischung hindurchgeleitet wird, um wenigstens einen Bestandteil der Mischung zu verdampfen, wobei die Behandlung des Wasserdampfes u. der Dämpfe u. das Durchleiten des Dampfes, wenn nötig, wiederholt wird. — 2. Destillation einer flüssigen Mischung, die mehr als zwei Bestandteile enthält, unter Verwendung von überhitztem Wasserdampf, dad. gek., daß die Mischung mit überhitztem Wasserdampf destilliert wird, das Gemisch von Wasserdampf u. Dämpfen durch einen Kühler hindurchgeschickt wird, der die Dämpfe allein kondensiert u. daß der zurückbleibende Wasserdampf auf eine Temp. überhitzt wird, die unterhalb derjenigen des ersten Überhitzens liegt, u. das Kondensat aus den ersten Dämpfen mit diesem überhitzten Wasser-

dampf destilliert wird, wobei der Wasserdampf in ähnlicher Weise so oft wie erforderlich wieder benutzt wird. — 3. dad. gek., daß die fl. Mischung zuerst ohne Wasserdampf destilliert wird, um eine entsprechende Fraktion zu erhalten, daß darauf der Rückstand mit überhitztem Wasserdampf destilliert wird, u. daß der Wasserdampf nach Trennung von den verflüssigten Dämpfen zur Wasserdestillation der erstgenannten Fraktion verwendet wird. — 4. dad. gek., daß der Wasserdampf zum Schluß kondensiert u. seine latente Wärme an die zu destillierende Fl. abgegeben wird. (D. R. P. 416944 Kl. 12a vom 24/1. 1923, ausg. 4/8. 1925. E. Prior. 13/11. 1922.)

KAUSCH.

Bayerische Stickstoff-Werke Akt.-Ges. (Erfinder: Paul Mangold), Berlin, *Regenerierung von Katalysatoren* aus Cu-, Fe-, Ni-, Cr- u. anderen Schwermetallen bzw. deren Oxyden oder Oxydulen oder von MM., die diese Metalle oder deren Oxyde oder Oxydule enthalten, u. welche durch Rk. mit gasförmigen S-Verbb. zum Teil oder völlig infolge Umwandlung in Sulfate an ihrer Wirksamkeit verloren haben, 1. dad. gek., daß das in der M. enthaltene Metall durch Erhitzen mit Alkalihydroxyd-, Alkalicarbonat-, Alkalidicarbonatlgg. in die ursprünglich katalyt. wirksame Verbindungsform übergeführt wird, wobei gleichzeitig der S durch Überführen in 1. Sulfate auswaschbar wird. — 2. dad. gek., daß man bei Verwendung von Ätzalkali die Behandlung der Katalysatormasse statt bei erhöhter Temp. in der Kälte vornimmt. — 3. dad. gek., daß man die Behandlung der Katalysatormasse bei höherer Temp. unter Druck vornimmt, wodurch sich die Wrkg. auch auf das Innere der Kontaktmasse erstreckt. (D. R. P. 416451 Kl. 12g vom 6/4. 1922, ausg. 16/7. 1925.)

KAUSCH.

IV. Wasser; Abwasser.

W. Gordon Carey, *Die Brauchbarkeit des Wassers von Ost-Durham zur Kesselpeisung und zu andern Zwecken*. Das W. von Ost-Durham wird aus dolomithaltigem Untergrund zwischen den Flüssen Tyne u. Tees gepumpt u. enthält 412 mg/l Abdampfrückstand, bestehend aus Nitrat-N 3,3, Albuminoid-N 0,004, Nitrit-N 0, NH₃ 0, CaO 135,5, MgO 64,1, Cl 32,4 u. SO₃ 44,9 mg/l. Die Arbeit behandelt nacheinander die Eignung des W. zu Trinkzwecken, in der Hauswirtschaft u. zur Kesselspeisung, insbesondere noch die Enthärtung mit Zeolithen, die Entölung des Kondensw. u. die Entfernung der gel. Gase. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 286—90. Newcastle.)

SPLITTGERBER.

Bruno Rewald, *Über die Reinigung des Wassers mit Permutit*. Allgemeinverständliche Schilderung der Wasserenthärtung mit Permutit unter Beifügung von Skizzen. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 445—46. Hamburg.)

SPLITTGERBER.

K. Morawe, *Vakuumentsäuerung*. Die Tatsache, daß viele Vakuumentsäuerungsanlagen im Betrieb unbefriedigend arbeiten, ist nicht auf das Verf. an sich, sondern auf die Außerachtlassung der physikal. Grundlagen durch den Konstrukteur zurückzuführen. Werden diese Grundlagen aber beachtet, dann wird auch ein befriedigendes Ergebnis erzielt, wie Vf. durch Hinweis auf ein prakt. Beispiel erläutert. (Gas- u. Wasserfach 68. 442. Berlin.)

SPLITTGERBER.

Philippe Bunau-Varilla und **Emile Techoneyres**, *Über die induzierte Antiseptis oder, anders ausgedrückt, über die aus der Ferne, ohne stoffliche Berührung von einer sehr verdünnten Natriumhypochloritlösung auf eine Bakterienaufschwemmung ausgeübte mikrobicide Wirkung*. BUNAU-VARILLA hat 1916 gefunden, daß schon ca. 0,1 mg Cl pro Liter in Form von NaClO genügen, um Trinkwasser zu sterilisieren. Hierfür konnte die übliche Oxydationstheorie zur Erklärung nicht genügen, Vf. nehmen an, daß das Mol. NaClO, indem es die organ. Substanz angreift, Strahlungen von analoger Wrkg. auf das Mikrobenleben wie die ultravioletten Strahlen aussendet. Diese Ansicht wird gestützt durch Ergebnisse von Verss., bei denen die

Wrkg. auf durch Quarzwände getrenntes W. erwiesen wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1615—18.) SPIEGEL.

M. Beck, *Über eine einfache Art zur Feststellung der Verschmutzung und der Härte von Gebrauchswässern beim Gebrauch zu Desinfektionslösungen*. Die Arbeit bringt zunächst eine Nachprüfung, geringfügige Abänderung u. Empfehlung des Verf. von DARÁNYI (Dtsch. med. Wehschr. 51. 23; C. 1925. I. 1516) u. gibt dann einige Anhaltspunkte, um mit Hilfe der Schaumbildung, die bei Zusatz der officinellen spirituösen Seifenlsg. zu natürlichen Ww. entsteht, sich über den Härtegrad der Ww. oberflächlich zu unterrichten. (Der prakt. Desinfektor 17. 127—28. Stade.) SPLITTGERBER.

Westböhmischer Bergbau-Aktien-Verein Direktion der Schatzlarer **Kohlenwerke**, Schatzlar, Tschechoslowakische Republik, *Ausscheidung öligter Substanzen aus mit Calciumhydroxyd versetzten Kondenswässern* bei gleichzeitiger Erwärmung u. nachheriger Abfiltrierung des öligen Rückstandes, dad. gek., daß zur Herst. der Ca(OH)_2 -Lsg. ein Teil des Kondenswassers selbst verwendet wird, welches mit Kalk gesätt. in der notwendigen Menge dem zweiten Teil dieses W. zugeführt wird, wo es bei gleichzeitiger Erwärmung die gewünschte Ausscheidung bewirkt. (D. R. P. 416255 Kl. 13b vom 7/2. 1924, ausg. 10/7. 1925.) OELKER.

Wilhelm Schneider, Duisburg, *Vorrichtung zum Reinigen von Speisewasser durch Erhitzen mittels Dampf*, dad. gek., daß der geschlossene Behälter zur Senkrechten geneigt steht u. durch eine Scheidewand in eine Hälfte zur Aufnahme der Heizschlangen u. in eine andere Hälfte zur Entnahme des geklärten Speisewassers geteilt ist. — Es werden Wärmeverluste nach Möglichkeit vermieden. (D. R. P. 416074 Kl. 13b vom 2/7. 1924, ausg. 9/7. 1925.) OELKER.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

B. Waeser, *Die Gewinnung von Harnstoff*. Kurze Darst. der techn. Verf. zur Herst. des als Düngemittel wichtigen Harnstoffs. (Metallbörse 15. 1716—17.) BEH.

R. Marlin Barnette, *Synthetische Calciumsilicate als Quelle für Düngekalk*. I. *Vergleich des Einflusses von synthetischen Calciumsilicaten auf das Pflanzenwachstum mit anderen Kalkformen*. Im allgemeinen erweisen sich künstliche Silicate ebenso wirksam wie die üblichen Kalkformen. Untersucht wurden: *Dicalciumsilicat* (CaO) $_2$ SiO_2 u. „*Limosil*“ (entstehend bei der Gewinnung von K_2CO_3 aus Glaukonit, vermutlich ein Monosilicat + 3% freiem Ca in Form von Hydrat). (Soil science 18. 479—91. 1924. Princeton [N. Y.], Agricult. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 31. 234. Ref. GLEISBERG.) OPPENHEIMER.

Friedrich Glanz, *Nachwirkung des Kunstdüngerversuches mit verschiedener Bodenbearbeitung vom Jahre 1923*. Es wird an Mehrerträgen bis zu 10% die Überlegenheit der „*Wühlkultur*“ gegenüber dem „*Wenden*“ durch den Pflug nachgewiesen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 4. 354—60.) TRÉNEL.

Edward M. Crowther, *Notiz über die Ausnutzung der organischen Stickstoffverbindungen in Topfversuchen*. Aus Glykokoll u. NaNO_3 wird über die Hälfte des zugefügten N in der Pflanze wiedergefunden, Natronsalpeter wird noch durch Glykokoll übertroffen; schwefelsaures Ammonium, Acetamid u. Eiweiß werden bis zu 44%, Pyridin, Na-Urat u. -Cyanid etwa zu 30% ausgenützt. Aromat. Amine ergaben infolge tox. Wrkg., besonders auf die Keimung niedrige Werte; Hydrazin ist wirkungslos, Nitrobenzol verhindert die Keimung in allen Fällen. Die Verb. wurden als 0,5 g N auf 10 kg Böden gegeben, Vers.-Pflanzen: Gerste u. weißer Senf. (Journ. Agricult. Science 15. 300—302.) TRÉNEL.

Edward M. Crowther, *Weitere Versuche über die Wirkung, die die Beseitigung des löslichen Humus auf die Fruchtbarkeit des Bodens ausübt*. Topfvers. mit

schwerem Lehm- u. Gartenböden, deren Humus durch Alkaliextraktion entfernt worden ist, ergaben kein eindeutiges Bild; die als Trockensubst. bestimmte Ernte wird durch die Vorbehandlung auf dem schweren Boden meist erhöht, auf dem Gartenboden jedoch meist verringert; auch die N-Best. der Trockensubstanz ergab wechselvolle Resultate. Die physikal., chem. u. biolog. Nebenwrkgg. der Vorbehandlung verhindern, aus den Verss. auf die Bedeutung des Humus für das Pflanzenwachstum zu schließen; Versuchspflanzen: Weizen, Roggen, Gerste u. Senf. (Journ. Agricult. Science 15. 303—6. Soil Phys. Dep. Rothamsted Exp. Stat.) TRÉNEL.

Max Trénel, *Hat die Bodenreaktion auch in der praktischen Landwirtschaft den Einfluß, der ihr auf Grund von wissenschaftlichen Vegetationsversuchen zugeschrieben wird?* Durch Bodenrk. Bestst. in KCl-haltigen Bodenaufschlammungen mit dem elektrometr. tragbaren Gerät des Vfs. (S. 233) wird im engen Einvernehmen mit prakt. Landwirten gezeigt, daß es wahrscheinlich ist, die Ernten steigern zu können, entweder durch Anpassung der Bodenrk. an die anzubauende Kulturpflanze oder durch entsprechend gewählte Fruchtfolge. Die Unterss. bestätigen i. a. das Ergebnis wissenschaftlicher Vegetationsverss. für die landwirtschaftliche Praxis. Folgende Tabelle gibt das Resultat übersichtlich:

Kulturpflanze	Beobachtete Wachstumsbreite zwischen p_{H1}	Wahrscheinliches Optimum bei p_H
Kartoffel	4—8	5—6
Hafer	4—8	5—6
Roggen	4—7	—
Weizen	4—8	6—7
Gerste	5—8	7—8
Zuckerrüben	6—8	6—7
Lupinen	4—6	4—5
Erbsen	5—8	6—7
Rotklee	5—8	6—7

Roggen zeigte kein Optimum. — Obwohl 20% von 1589 Bestst. ausgesprochen saure u. 40% schwachsaure Rk. ergaben, konnten patholog., in die Augen fallende Veränderungen der Kulturpflanzen in keinem Falle eindeutig auf saure Bodenrk. zurückgeführt werden, wohl aber auf schlechte Wasserführung, Ortstein, mangelnde Lüftung, tier. Schädlinge. — Die Empfindlichkeit der keimenden Pflanze ist gegen schwachalkal. Rk. größer als gegen saure. In kolloidreichen Böden kann die Bodenrk. jahrelang konstant bleiben; der Einfluß saurer Düngemittel ist auf solchen Böden gering. Sandböden dagegen zeigen meist sehr wechselvolle Rk. Vielfach wurden alkal. reagierende K-Düngesalze festgestellt. Von der Bodenbearbeitung scheint die Rk. nicht eindeutig abzuhängen; wichtig ist, daß die Bodenproben frisch untersucht werden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 4. 340—53. Preuß. Geol. Landesanstalt Berlin.)

TRÉNEL.

Amar Nath Puri, *Versuche über die Wechselwirkung zwischen Boden und verdünnten Säuren.* 50 g carbonatfreier Boden (mit 30,39% Tongehalt) werden 2 Stdn. mit 200 cem verd. Säuren verschiedener Konz. geschüttelt u. nach 24-std. Stehen in einer abpipettierten Probe der nicht adsorbierte Restbetrag titrimetr. bestimmt. Die Rk. gehorcht in hervorragender Annäherung der Freundlich'schen Adsorptionsformel, in der n

für H_2SO_4	3,07	für HCl	2,14
„ Citronensäure	3,07	„ H_3PO_4	2,35
„ HNO_3	2,30	„ Essigsäure	1,69

ist. Die Rk.-Fähigkeit des Bodens ist gegen dreibas. Säuren am größten, am kleinsten gegen einbas. — Verss. mit verschiedenen Fraktionen, die durch

Sedimentation gewonnen wurden, zeigen, daß mit steigender Oberflächengröße die Adsorption zunimmt u. daß n für die verschiedenen Fraktionen denselben Wert hat. — Sind $K_1, K_2, K_3 \dots$ die Werte für K der verschiedenen Fraktionen (in der Freundlich'schen Formel) u. m_1, m_2, m_3 die entsprechenden Feuchtigkeitsgehalte (in %), die der Boden in einer Atmosphäre von 50% relativer Feuchtigkeit annimmt, so gilt die interessante Beziehung: $K_1/m_1 = K_2/m_2 = K_3/m_3 \dots = \text{konst.}$ Danach ist die Wechselwrkg. zwischen Böden u. verd. Säuren eine Oberflächenerscheinung. (Journ. Agricult. Science 15. 334—42. Soil Phys. Dep. Rothamsted Exp. Stat.)

TRÉNEL.

Amar Nath Puri, *Kritische Untersuchung des Hygroskopizitätskoeffizienten des Bodens*. Unter Einhaltung sorgfältiger Vorsichtsmaßregeln bestimmt Vf. den Feuchtigkeitsgehalt von Böden, den diese bei 15,0, 20,2, 25,0 u. 29,7° nach verschiedener Einw.-Zeit (bis zu 24 Tagen) in mit W.-Dampf gesättigter Luft annehmen u. stellt fest, 1. daß die übliche Rk.-Zeit von 12—24 Stdn. zu kurz ist, um endliche Werte zu erhalten, 2. daß diese endlichen Werte mit steigender Temp. kleiner werden, 3. daß jedoch in den Anfangsstadien der W.-Adsorption der Feuchtigkeitsgehalt mit steigender Temp. wächst. Danach ist der Wert des Hygroskopizitätskoeffizienten als Bodencharakteristikum zweifelhaft. (Journ. Agricult. Science 15. 272—83. Soil Phys. Dep. Rothamsted Exp. Stat.)

TRÉNEL.

James Hendrick und **George Newlands**, *Die mineralogische Zusammensetzung von schottischen Böden*. Die mineralog. Analyse der Fraktion „Feinsand“ ergibt, daß die schott. Böden — besonders des Südens — reich an unzersetzten Silicaten sind u. nach ihrem Gehalt an Orthoklas, Quarz u. Eisensilicaten klassifiziert werden können. (Journ. Agricult. Science 15. 257—71. Soil Res. Dep. North of Scotland Coll. of Agr., Aberdeen.)

TRÉNEL.

M. I. Wolkoff, *Wirkung von Eisen- und Aluminiumsalzen auf die Phosphoraufschließung aus Böden und Quarzsand nach Behandlung mit Tennesseephosphat oder Doppelphosphat*. Verschiedene mit Tennesseephosphat oder Phosphorsäure behandelte Böden geben in Ggw. von Al- oder Fe-Salzen unter sonst gleichen Bedingungen mit 0,2-n. HNO₃ verschiedene P-Auszüge. So drückte z. B. eine Mischung von CaCO₃ + FeCl₃, die mit Tennesseephosphat vorbehandeltem Kieselmehl zugesetzt waren, die P-Gewinnung auf 89%, Zusatz von FeCl₃ + AlCl₃ auf 93,6% herunter. Vermutliche Gründe: die verschiedenen Doppelsalze von Phosphorsäure sind weniger l. als die Einzelsalze. FeAl(PO₄)₂ ist weniger l. als FePO₄ oder AlPO₄. (Soil science 18. 469—78. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 235. Ref. GLEISBERG.) OPP.

Krieg, *Schädlingsbekämpfung mit arsenhaltigen Ködern*. Anführung der Hauptgruppen von tier. Schädlingen, für welche nach prakt. Erfahrungen, hauptsächlich des Auslandes, die Anwendung derartiger Köder in Betracht kommt, u. ihrer Zus., die sich nach Art des Schädlings durch Berücksichtigung seiner besonderen Geschmackrichtung richten muß. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., II. Abt. 65. 59—62. Kreuznach.)

SPIEGEL.

Wm. Goodwin und **H. Martin**, *Untersuchung über die chemischen Veränderungen, die bei der Mischung von Calciumsulfid mit Bleiarseniat in Zerstäubungsmitteln eintreten*. Die Wechselwrkg. zwischen Kalkschwefel u. saurem Bleiarseniat ist klein u. ohne Einfluß auf die chem. Eigenschaften beider Bestandteile der Mischung. Auf die Blätter zerstäubt, tritt Zers. des Arseniats dadurch ein, daß die CO₂ der Luft aus den oxydierten u. hydrolisierten Polysulfiden H₂S freimacht, die nun ihrerseits auf das Arseniat einwirkt. Die erhöhte pilzvertilgende Kraft der Mischung kann durch die Ggw. von l. Arseniaten u. Thioarseniaten erklärt werden; die insekten-tötende Eigenschaft des Bleiarseniats erscheint durch Zugabe von Kalkschwefel nicht wesentlich verstärkt. Da auf der Blattoberfläche durch CO₂ bezw. H₂S l.

Arsenik entsteht, ist Vorsicht beim Gebrauch der Mischung geboten. (Journ. Agricult. Science 15. 307—26.)

TRÉNEL.

Herbert Ernest Woodman, *Der Nährwert von frisch in Mieten eingelagertem Raigras und Klee*. Fütterungsverss. an Schafen mit in Mieten frisch eingelagertem Raigras u. Rotklee zeigen, daß von der Trockensubst. 47,56%, von Eiweißstoffen nur 12,55% verdaut werden. Der bemerkenswerte niedrige Wert der Eiweißaufnahme wird in 1. Linie auf die hohe Temp. (bis 80°) der Mieteneinlagerung, in 2. Linie auf die nasse Witterung bei der Ernte zurückgeführt. (Journ. Agricult. Science 15. 327—33. Inst. for the Study of Anim. Nutrit. Cambridge Univ.)

TRÉNEL.

Gordon Hart, *Die Bestimmung des nutzbaren Stickstoffs in gemischten Düngemitteln durch das offizielle neutrale Permanganatverfahren, wie es in Florida ausgeführt wird*. Die Scheidung des von der Pflanze nutzbaren organ. N gewisser Düngemittel von dem von der Pflanze nicht ausnutzbaren ist Gegenstand vorliegender Unters. Es wird das in Florida vorgeschriebene neutrale Permanganatverf. empfohlen mit der Abänderung, daß für eine Unters. eine Probe von 1 g dient (vgl. Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 379; C. 1924. II. 1625). Bei Unters. nach diesem Verf. von mehr als 300 Proben haben nur wenige eine irgend beträchtliche Menge (0,40%) unl. N gezeigt; die meisten der Bestst. zeigten davon weniger als 0,1%. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 417—19. Tallahassee [Fla.]

RÜHLE.

K. Taranow, *Zur Methodik der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure im Boden*. 5 g Boden wird dreimal mit HNO₃ (D. 1,4) befeuchtet u. jedesmal schwach erhitzt bis zum Aufhören der Stickoxydentw. Alsdann wird die Probe stärker erhitzt (15 bis 20 Min.), dann mit 10%ig HNO₃ zur Ausfällung der Kieselsäure behandelt, mit HNO₃ (D. 1,4) auf dem Wasserbad erwärmt u. mit W. ausgezogen. H₃PO₄ wird im Auszug nach NYSENS oder nephelometr. bestimmt. (Journ. chimique de l'Ukraine Techn. Teil. 1. 50—62. Charkow.)

BIKERMANN.

Densch und Pfaff, *Versuche zur Bestimmung des Nährstoffbedürfnisses der Böden durch Gefäßversuche nach Mitscherlich nebst einigen Bemerkungen zur Methode Neubauer*. Durch Gefäßverss. mit Böden verschiedener Herkunft bestätigen Vf. die Gültigkeit des sogenannten Wrkg.-Faktorengesetzes von MITSCHERLICH an Hafer u. Gerste für N u. P₂O₅-Düngung. Bzgl. der Körnererträge erfüllten die Düngungsverss. in hervorragender Annäherung die Gleichung $\lg A - y = \lg A - c(x + b)$, in der A den Höchstertrag, b die vorhandene Nährstoffmenge, c den Wrkg.-Faktor u. y den durch die Düngung erzielten Ertrag angibt; auch der absolute Wert der Wrkg.-Faktoren $c_N = 0,122$ u. $c_{P_2O_5} = 0,60$ war reproduzierbar. Die durch Gefäßverss. ermittelten Werte stimmten mit den Ergebnissen auf dem Felde in guter Annäherung überein; kalkarme saure Böden verhalten sich naturgemäß anders. — Die Methode nach NEUBAUER zur Best. des K- u. P₂O₅-Bedarfs des Bodens erfüllte die auf sie gesetzten Hoffnungen nicht. Irgend eine Grenzzahl, bei welcher eine K-Düngung nicht mehr notwendig wäre, ließ sich nicht feststellen, „geschweige denn der Grad der K-Bedürftigkeit der einzelnen Böden“; das gleiche ungünstige Urteil gilt für die P₂O₅-Best. nach NEUBAUER. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 4. 321—39.)

TRÉNEL.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle. Andropogonöle* (W. J. van Eerde, Proefschrift Leiden 1924): Öl von *Andropogon odoratus* in 0,3% Ausbeute; citronengelbes, scharf u. bitter schmeckendes Öl; D. 15 0,9352, n_D²⁰ = 1,48511, α_D²⁰ = -37° 22' (unter α_D wird im Folgenden das opt. Drehungsvermögen im 100 mm-Rohr verstanden), SZ. 5,5, VZ. 43,72, VZ. nach Acetylierung 155,55, freie Alkohole (C₁₀H₁₈O)

23,31%, gebundene Alkohole 10,51%, p-Methoxyzimtsäure 0,79% (doppelter F. 168 u. 183°); ferner wurden in dem Öl nachgewiesen *l*-Camphen, *l*- α -Pinen, *l*-Borneol, Geraniol, Buttersäure u. ein nicht identifizierter Aldehyd. — *Orangefarbenes Öl von Andropogon intermedius*, D.²⁰ 0,9850, $\alpha_D^{20} = -9,50^\circ$, $n_D^{20} = 1,5018$, SZ. 15,65, VZ. 72,64 (nach Acetylierung 176,64), freie Alkohole (C₁₀H₁₈O) 36,15%, gebundene Alkohole 15,68%; das Öl enthielt *l*-Limonen, Essig- u. Buttersäure. — *Öl von Cymbopogon Nr. 2*, D.²⁰ 1,0242, $\alpha_D^{20} = +1,17^\circ$, $n_D^{20} = 1,5162$, SZ. 9,65, VZ. 24,50 (nach Acetylierung 95,12) freie Alkohole (C₁₀H₁₈O) 23,48%, gebundene Alkohole 4,08%, Elemicin 51,08% (Nachweis durch Oxydation zu Trimethylgallussäure); ferner Buttersäure, Ameisensäureester u. Trimethylgallussäurealdehyd(?). — *Öl von Cymbopogon procerus*, D.²⁰ 1,0334, $\alpha_D^{20} = -8,25^\circ$, $n_D^{20} = 1,5183$, SZ. 12,20, VZ. 36,99 (nach Acetylierung 124,68), freie Alkohole 29,70%, gebundene Alkohole 8,33%, Elemicin 34,90%; ferner Pinen(?), Ameisen- u. Buttersäure, Propionsäureester u. Trimethylgallussäurealdehyd. — *Öl aus Blüten von Arnica montana*, 0,14% Ausbeute, olivbraune M., E. 32°, D.²⁵ 0,9052, SZ. 113,4, EZ. 23,8 (nach Acetylierung 58,8); in 95%ig. A. infolge hohen Paraffingehaltes nicht klar l. — *Asantöl*. Ausbeute 8,54%, D.¹⁵ 0,9218, $\alpha_D = +5^\circ 28'$, $n_D^{20} = 1,49696$; l. in 3,5—4 Vol. u. mehr absol. A. — *Atlas-Cedernöl (R. Massy)*, Bull. Soc. Sciences nat. du Maroc 1924) D. 0,9384—0,9587, $\alpha = +35,27$ bis $+49,23^\circ$, $n = 1,5061$ — $1,5132$, SZ. 0,50—2,16, EZ. 3,75—8,86 (nach Acetylierung 28,26—40,01); l. in 1—6 Vol. 90%ig. A. — *Öl von Cymbopogon caesius* (Bull. Imp. Inst. 22. 268 [1924]), D.¹⁵ 0,924, $\alpha_D = -39,85^\circ$, $n_D = 1,486$, SZ. 1,0, EZ. 9,4 (nach Acetylierung 91,0 entsprechend 26,8% Geraniol), Aldehyde 3%; unl. in 70%ig. A. — *Öl von Cymbopogon giganteus* (Bull. Imp. Inst. 22. 270 [1924]), D.¹⁵ 0,950, $\alpha_D^{20} = -42,65^\circ$, $n_D^{20} = 1,493$, SZ. 5,8, EZ. 9,7 (nach Acetylierung 194,0) Aldehyde 10%; l. in 2 u. mehr Vol. 70%ig. A. — *Öl von Dacrydium Franklini* (Bull. Imp. Inst. 22. 277 [1924]), D.¹⁵ 1,040, $\alpha = -3,75^\circ$, $n_D = 1,533$, SZ. 0,8, EZ. 0,9 (nach Acetylierung 11,2); l. in 1,5 Vol. 70%ig. A.; 90% des Öls hatten Kp.₇₆₅ 250—253 u. bestanden im wesentlichen aus Methyl-eugenol. — *Öl von Eucalyptus dives*. D.¹⁵ 0,9188, $\alpha_D = -46^\circ 55'$, $n_D^{20} = 1,48577$; klar l. in jedem Verhältnis in 90%ig. A., l. in 0,5 Vol. 80%ig. A., starke Phellandrenrk., 50% sind Δ^1 -Menthenon-3 (Piperiton). — *Öl von Eucalyptus piperita (A. R. Penfold u. F. R. Morrisson)*, Proc. Roy. Soc. N. S. W. 58. 124 [1924], durch Dampfdest. in 2—2,5% Ausbeute, D.¹⁵ 0,8924—0,9016, $\alpha = -52,0$ bis $-64,6^\circ$, $n_D^{20} = 1,4805$ bis 1,481, l. in 5,3—9 Vol. 70%ig. A.; enthält 42—48% Δ^1 -Menthenon-3 u. Phellandren. — *Fenchelöl aus der Krim (B. N. Rutowski u. P. P. Leonow)*, Wiss. Chem. Pharm. Inst. Moskau, 1924. 68), in 0,61% Ausbeute erhalten; D.²⁰ 0,9705, $\alpha_D = +12,15^\circ$, $n_D = 1,5405$, SZ. 0, E. $+4,2^\circ$; l. in 6,3 Vol. 80%ig. A. u. in 22,0 Vol. 70%ig. A.; enthält 46,7% Anethol, ferner α -Phellandren, Methylchavicol u. Anisaldehyd. Ein durch Extraktion gewonnenes Öl hatte D.²⁰ 0,9430, $\alpha_D = +9,35^\circ$, $n_D^{20} = 1,5384$, SZ. 0,94. — *Kiefernadelöl (J. Maisit)*, Lettlands Pharm. Journ. 1924. 171), D. 0,871—0,894, $\alpha_D = +2^\circ 26'$ bis $+14^\circ 20'$, EZ. 12,07—27,4; während dieses Öl aus einem Gemisch von Kiefern- u. Rottannennadeln dest. war, hatte ein nur aus Kiefernadeln destilliertes Öl: D. 0,869, $[\alpha]_D +0^\circ 40'$, SZ. 0,79, EZ. 18,63; enthält 6,51% Bornylacetat. — *Sibir. Fichtenzapfenöl*. D.¹⁵ 0,9538, $\alpha_D = -32^\circ 5'$; nicht völlig l. in 10 Vol. 80%ig. A., SZ. 5,6, EZ. 113,9 entsprechend 39,9% Ester berechnet als Bornylacetat. — *Öl der Beeren von Juniperus excelsa (B. N. Rutowski u. I. W. Winogradowa)* l. c. S. 62), in 1,06 u. 1,2% Ausbeute, D.²⁰ 0,8882 u. 0,9458; $\alpha_D = +20,34$ u. $20,35^\circ$; $n_D = 1,4740$ u. $1,4835$, SZ. 1,7 u. 10,15, EZ. 30,56 u. 57,62; EZ. nach Acetylierung 79,45 u. 156,19; l. in 5,7 u. 0,4 Vol. 90%ig. u. in 17,5 (6,9) Vol. 80%ig. A. Nachgewiesene Bestandteile: α -Pinen, Camphen, Borneol, ein Aldehyd, ein Phenol u. Essigsäure. — *Ätherisches Kokosnußöl*. Kokosfett wurde vor Verseifung mit Wasserdampf behandelt, wobei ein rautenartig riechendes Öl

mit einem stark nach *Methylamylketon* riechenden Vorlauf erhalten wurde; in einer Fraktion von Kp.₃ 31—34° konnte dieses Keton nachgewiesen werden. — Verschiedene authent. *Cayenne-Linalöl* (A. Chiris, Les Parfums de France 1924. 50) hatten folgende die sonst angegebenen Grenzen überschreitenden Konstanten: D.¹⁵ 0,880—0,886, $\alpha_D^{15} = -9$ bis -12° , 92,2—93,9%, C₁₀H₁₈O; danach empfiehlt es sich, die in der Literatur für dieses Öl angegebenen Grenzkonstanten zu erweitern auf: D.₁₅ 0,870—0,886, $\alpha_D = -9$ bis -19° . — *Mandarinen-Petitgrainöl*, soll aus unreifen Früchten gewonnen sein; blaßgelbliche, bläulich fluoreszierende Fl. von schwachem etwas neroliartigem Geruch; D.¹⁵ 0,8615 (0,8585), $\alpha_D = +57^\circ 27'$ ($+58^\circ 57'$), n_D²⁰ = 1,47867 (1,47662), SZ. 1,5 (0,7), EZ. 11,2 (8,4); l. in 5 (5,5) Vol. u. mehr 90%ig. A.; (die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf ein anderes Muster). Vom eigentlichen Mandarinen-Petitgrainöl, d. h. dem Destillat aus den Blättern des Mandarinenbaumes weichen die Zahlen stark ab. — *Öl von Melaleuca erubescens* (A. R. Penfold, Proc. Roy. Soc. N. S. W. 58. 182 [1924]) aus Blättern u. Zweigen in 0,33—0,62% Ausbeute; D.¹⁵ 0,9030—0,9103, $\alpha = -0,65$ bis $+5,25^\circ$, EZ. 1,72—13,46 (nach Acetylierung 30,36—52,94), l. in 1,7 u. 2 Vol. 70%ig. A., Gehalt an Cineol 43—56%; enthält ferner: α -Pinen, Dipenten mit kleinen Mengen Limonen, α -Terpineol, ein Sesquiterpen u. eine kleine Menge eines Phenols. — *Öl von Melaleuca hypericifolia* (A. R. Penfold, l. c. 185), aus Blättern u. Zweigen durch Wasserdampfdestillation in 0,13—0,16% Ausbeute; D.¹⁵ 0,9161—0,9239, $\alpha = +1,5$ bis $+2,5^\circ$, n_D²⁰ = 1,4592—1,4650, l. in 1—1,1 Vol. 70%ig. A., EZ. 6,46 bis 8,92 (nach Acetylierung 18,2—23,05); Cineol. 64—68%, enthält 0,1% α -Pinen, Dipenten (+ wenig Limonen), ein Sesquiterpen, 0,1% eines Phenols, eine kleine Menge eines Paraffins vom F. 60°. — *Melissenöl* (A. Chiris, l. c. 152), braunes Öl in 0,112% Ausbeute vom E. $+12^\circ$, D.¹⁵ 0,9578, $\alpha = \pm 0^\circ$, SZ. 40,88, EZ. 18,20 (nach Acetylierung 135,8), l. in 1,5 Vol. 90%ig. A. bei 18° (in 10 Vol. 90%ig. A. mit leichter Trübung) u. in 0,5 u. mehr Vol. 95%ig. A. — *Muskateller Salbeiöl* (A. Chiris, l. c. 263), D.¹⁵ 0,964 u. 0,897, $\alpha_D = -13^\circ$ ($-17^\circ 52'$), SZ. 0,42 (0,42), EZ. 152,2 (110,6) (nach Formylierung 255,6 u. 236,25), Estergehalt (C₁₂H₂₀O₂) 53,27 (38,71%), freie Alkohole (C₁₀H₁₈O) 32,56 (39,18)%, gebundene Alkohole 41,86 (30,42)%, Gesamtalkohole 74,42 (69,60)%. — *Nelkenstiöl* (A. Chiris, l. c. 152), D.¹⁵ 1,053, n_D²⁰ = 1,53638, YZ. 15,4, l. in 2 Vol. 65%ig. A. (trübe mit 7 Vol.), Eugenolgehalt 88%. — *Öl von Ocimum americanum*, D.¹⁵ 0,953, $\alpha_D^{24} = +2,75^\circ$, n_D²⁴ = 1,511; Thymol u. andere Phenole waren nicht vorhanden. — *Öl von Ocimum canum* (L. S. Glichitch, Parfums de France 1924. 314), E. $+6,2$ (6,3°), D.¹⁵ 0,9870 (0,9942), $\alpha_D^{23} = -5^\circ 4'$ ($-3^\circ 50'$), n_D²⁰ = 1,52492 (1,52494), l. in 1—1,5 Vol. 75%ig. A., SZ. 0,42 (0,70), EZ. 186,2 (194,6), EZ. nach Formylierung bei Zimmertemp. 280,0 (273,67), Ester (als Methylcinnamat ber.) 54,19 u. 56,3%, freie Alkohole (C₁₀H₁₈O) 29,99 (25,18)%. Das Öl enthielt: 1% *Eucalyptol*, 25% l-Linalool, 2% *Esdragol*, 0,5% *Geraniol*, 1% andere Alkohole (Terpinol?), 55% *Allozimtsäure*- u. *Zimtsäuremethylester*, 0,5% Fettsäureester C₆—C₈, 10% bicycl. l-Sesquiterpen, 4% anscheinend tricycl. d-Sesquiterpen. — *Patchouliöl* (Bull. Imp. Inst. 22. 271 [1924]). D.¹⁵ 0,940—0,969, $\alpha_D^{20} = -47,56$ bis $-51,8^\circ$, n_D²⁰ = 1,502—1,509, SZ. 1,3—3,2, EZ. 3,0—5,3; nach A. Chiris (l. c. 49): D.¹⁵ 0,9717 (0,9622), $\alpha_D^{18} = -54^\circ 50'$ ($-50^\circ 32'$), n_D²⁰ = 1,51024 (1,50930), SZ. 7,0 (0,56), EZ. 4,55 (3,5), l. bei 16° in 0,5 Vol. (in 1,2—6 Vol. mit Trübung) u. in 6 Vol. 90%ig. A. — *Salbeiöl* (O. Dafert u. J. Maurer, Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Deutschösterreich. 1923. 101); aus getrockneter *Salvia officinalis* in 1,3% Ausbeute; D.²⁰ 0,8079, $\alpha_D^{20} = -4^\circ 3'$, n_D²⁰ = 1,4644, Säure 0%, Ester 12,41%, EZ. 35,47. — *Öl von Thuja gigantea* (B. N. Rutowski u. S. A. Busse, Chem. Pharm. Inst. Moskau, 1924. 19); durch Wasserdampfdest. in 1,2% Ausbeute; D.²⁰ 0,9125, $\alpha_D = -1,50^\circ$, n_D²⁰ = 1,4550, SZ. 0,38, EZ. 12,79, EZ. nach Acetylierung 33,02, Carbonylzahl nach WALTHER 261,3, l. in 0,3 Vol. 90%ig. u. in 1,5 Vol. 70%ig. A.;

das Öl enthielt *Sabinen*, α -*Thujon*, *Thujylalkohol*, u. einen aliph. Ester; Kp.₁₄ 70 bis über 95°. — Öl von *Thuja occidentalis* (Rutowski u. Busse, l. c.) 0,082% Ausbeute; D.₂₀ 0,8993, $\alpha_D = +15,59^\circ$, $n_D = 1,4810$, SZ. 0,54, EZ. 23,26, EZ. nach Acetylierung 49,55, Carbonsylzahl 43,7, l. in 4,5 Vol. 90%ig. u. in 25 Vol. 80%ig. A.; Kp.₂₀ 55 bis über 60°. — Öl von *Thuja orientalis* (Rutowski u. Busse, l. c.); aus Zweigspitzen u. Blättern in 9,12% Ausbeute; D.₂₀ 0,87955, $\alpha_D = +13,78^\circ$, $n_D^{20} = 1,4792$, SZ. 0,34, EZ. 15,14, EZ. nach Acetylierung 37,2, Carbonsylzahl 0, l. in 8,5 Vol. 90%ig. A., nachgewiesen wurden d - α -Pinen, ein Sesquiterpenalkohol u. vielleicht Caryophyllen; Kp.₁₅ 50 bis über 120°. — *Thujaholzöl* aus *Thuja occidentalis* in Amerika unter dem Namen weißes *Cedernöl*; D.₁₅ 0,9500, $\alpha_D = -22^\circ 6'$, $n_D^{20} = 1,50790$, SZ. 0,9, EZ. 4,1 (nach Acetylierung 29,9), l. in 9–10 Vol. 90%ig. A., Kp.₇₆₁ 265–290°. — *Ysopöl* (B. N. Rutowski u. I. W. Winogradowa, Chem. Pharm. Inst. Moskau 1924. 34). D.₂₀ 0,9573, $\alpha_D = -19,29^\circ$, $n_D = 1,4805$, SZ. 4,03, EZ. 35,86, EZ. nach Acetylierung 98,02, l. in 0,9 Vol. 80%ig. u. 1,4 Vol. 70%ig. A.; nachgewiesen wurden: α - u. β -Pinen, Camphen, *l*-*Pinocamphon*, ein Aldehyd, ein Alkoholgemisch (*l*-*Pinocampeol* enthaltend), Essigsäure u. ein Sesquiterpen. — A. Chiris (Parfums de France 1924, 321) schlägt nach neuen Unters. folgende Konstanten für *Ysopöl* vor: D.₁₅ 0,927–0,969, SZ. bis 4, EZ. bis 33. — *Zimtblätteröl* (L. S. Glichtsch, Parfums de France 1924. 66) enthielt 50% freies *Eugenol*, 1,5% Terpene (vor allem 1 - β -Phellandren), 1% freies 1 -Linalool, 0,5% Safröl, 6% α - u. β -Caryophyllen, 1% gebundenes *Eugenol* (wahrscheinlich Acetyleneugenol), 7% freier u. gebundener *Zimtalkohol*, 2% nicht identifizierte Alkohole (Phenylpropylalkohol?), 0,2% *Zimtaldehyd*, 27% *Benzylbenzoat*. Die *Eugenol*best. mit NaOH sollte nur in der Kälte ausgeführt werden. Bei geringem Gehalt an *Eugenol* wird ein Zusatz von PAc. empfohlen. — *Zitwersamenöl* (B. N. Rutowski u. P. P. Leonow, Chem. Pharm. Inst. Moskau 1924. 49); D.₂₅ 0,9211, $\alpha_D = -3,19^\circ$, $n_D^{25} = 1,4650$, SZ. 2,8, EZ. 12,1, EZ. nach Acetylierung 38,0, l. in 0,5 Vol. 80%ig. u. 1,1 Vol. 70%ig. A., enthält 84,25% *Cineol*; Kp.₃₅ unter 85 bis über 185°. (Geschäftsber. Ausgabe 1925. 3–98. Miltitz b. Leipzig.) HESSE.

Roland E. Kremers, Öl von *Achillea millefolium*, L. 1922. Die Unters. ergab eine größere D. u. einen größeren Prozentsatz an *Borneol* als bei den Proben von 1916 n. 1919. Als einziges Keton wurde *Thujon* identifiziert; doch konnte es seltsamerweise nicht als Bisulfitverb. isoliert werden. Fenchon fehlt. Das Verh. von *Azulen* gegen $KMnO_4$ wurde bestätigt. *Essigsäure* wurde als Anilid identifiziert. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 399–401. Wisconsin Pharm. Exper. Stat.) HORST.

G. C. Jenison und R. E. Kremers, Studien im Genus *Mentha*. VI. Das flüchtige Öl einer Art von japanischer Pfefferminze, gewachsen bei der Wisconsin pharmazeutischen Versuchsstation zu Madison. Die Art einer sogenannten japanischen Pfefferminze, die in der Wisconsin pharmazeut. Versuchsstation angebauet wurde, liefert ein äth. Öl, das reichlich *d*-*Pulegon* enthielt. l -Limonen ist der einzige andere Bestandteil des Öles, der sicher identifiziert wurde. Sorgfältiges Nachforschen nach *Menthon* u. *Menthol* hat die Ggw. dieser Stoffe nicht ergeben. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 495–98. Univ. of Wisconsin.) DIETZE.

Wyatt W. Randall, Eine Untersuchung über die Drehung von Citronenöl bzw. süßem Orangenöl in alkoholischer Lösung. An genauen Verss. wurde gefunden, daß sich der Gehalt (Raumhundertteile) an Citronenöl bzw. Orangenöl ergibt, wenn man die Drehung bei 20° im 200 mm-Rohr (Kreisgrade) durch 1,14 bzw. 1,81 teilt; gefundene Schwankungen genannter Divisoren 1,140–1,141 (2 Proben) bzw. 1,808 bis 1,834 (4 Proben). (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 206–14. Baltimore, Bureau of Chemistry.) GROSZFELD.

Carl Praetorius, Tangerhütte, *Gewinnung eines reinen, wasserklaren Terpentin- und Kienöls*, dad. gek., daß während der Beheizung der Retorte u. der dadurch bedingten Trockendest. von außen dem Retorteninhalte Kühlfl. zugeführt wird. — Zur Durchführung des Verf. wird in die Retorten ein mit feinen Öffnungen oder Düsen versehenes Rohr eingeführt, welchem von einem Kessel W. oder eine andere geeignete Fl. zugeführt wird. (D. B. P. 414204 Kl. 23a vom 23/2. 1922, ausg. 4/6. 1925.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

K. Krassuski, *Über die Herstellung von Phytin in Charkow*. Geschichte der während des Krieges entstandenen Fabrikation. — Das aus Flachsölkuchen gewonnene Phytin enthält 1,3—1,4 C auf 1 Atom P u. kein Fe, ist farb- u. geschmacklos, neutral. — Verss. an Hunden ergaben: bei Fütterung mit Phytin nimmt das Gewicht schneller zu, verdrängt der Harnstoffstickstoff im Harn den Purinstickstoff, steigt die Assimilation von S u. P, verschiebt sich das Verhältnis der roten zu den weißen Blütkörperchen zugunsten der roten, wird die D. des Blutes erhöht. (Journ. chimique de l'Ukraine Techn. Teil. 1. 11—28. Charkow.) BIKERMAN.

A. J. Lieth, *Neue Methode der Kokosnußverarbeitung*. Vf. behandelt das Fruchtfleisch während des Trocknens zu Kopra mit SO_2 , um Schimmel u. Käfer fernzuhalten. (Umschau 29. 657—59.) BEHRLE.

C. Robert Moulton und **W. S. Ritchie**, *Zusammensetzung des Fleisches des Taubenküken und der Taube*. Die Unters. des Fleisches von ersterem (letzterer), Gewicht etwa 500 g (etwas über 500 g) ergab: W. 72,85 (72,64), Ätherextrakt 7,52 (4,31), Asche 1,17 (1,29), P 0,234 (0,272), davon in Ä. l. 0,0202 (0,0114) = Lecithin 0,537 (0,314), Gesamt-N 2,794 (3,466), in W. l. Stoffe 5,10 (6,55), in W. l. Asche 1,11 (1,12), in W. l. N 0,563 (0,795), Globulin-A-N 0,114 (0,214), Albumin-N 0,109 (0,228), Protocosen-N 0,031 (0,037), Pepton- u. Peptid-N 0,111 (0,043), Aminosäure- u. Extraktiv-N 0,198 (0,273), Globulin-B-N 0,153 (0,213)%. Im ganzen, abgesehen vom Fett- u. Lecithingehalt, hat sich der Nährwert des Küken gegenüber der Taube nicht als wesentlich größer ergeben. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 158—60. Chicago, Inst. of Amer. Meat Packers u. Columbia, Agricultural Experm. Station.) GROSZFELD.

C. Robert Moulton und **E. G. Sieveking**, *Die Aminosäuren in der Globulin-Albuminfraktion von Rindfleisch*. An 13 Proben (Tieralter 0—57 Monate, 1 Ochsenfleisch, 1 Gefrierfleisch) folgende N-Verteilung: NH_3 -N 6,33—7,83, Gesamthumin-N 1,81—3,98, Arginin-N 11,77—14,74, Cystin-N 0,78—1,06, Lysin-N 11,83—14,83, Histidin-N 3,47—7,60, Monoaminosäuren, Amino-N 49,19—59,25, Monoaminosäuren, Nichtamino-N 0,15—3,73, Summe 96,45—102,92%; Cystin aus S-Best. 2,08—3,36, W. in der lufttrocknen Probe 7,92—16,46, Asche 0,36—2,15, Gesamt-N 12,86—15,21%. Alter, Fettgehalt oder äußerste Entkräftung waren ohne Einfluß auf die N-Verteilung in den Aminosäuren. — Vergleichende Verss. mit Gelatine u. Casein werden beigefügt. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 155—58. Chicago, Inst. of Amer. Meat Packers.) GROSZFELD.

D. B. Dill und **P. B. Clark**, *Eine Bemerkung über den Indolgehalt in Büchsen eingemachter (canned) Krustaceen*. Indol scheint kein n. Bestandteil des Langustenfleisches zu sein. Sein V. in eingemachtem Krustaceenfleisch kann so erklärt werden, daß das Indol aus dem Verdauungskanal beim Kochen in das Fleisch übergeht, wie dies bei einem Vers. mit Langusten nachgewiesen werden konnte. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 449—51. San Francisco [Calif.]) RÜHLE.

Raymond Hertwig, *Wirkung des Lagerns auf die Zusammensetzung einer Eierteigware und Beurteilung des Grades der Zersetzung der Lipoiden*. Die beim Lagern bekanntlich eintretende Abnahme des Lecithins (Lipoids) oder der Lecithin-

P_2O_5 macht die Beurteilung einer unbekanntenen Probe einer Eierteigware (noodle) unsicher. Vf. gibt die Werte der Unters. einer Probe während verschiedener Zeiten des Lagerns (1 Monat nach Herst. bis 22 Monate) nach den vorgeschriebenen Verff. (Assoc. Official Agr. Chemists, Methods 1925. 232) u. erörtert an Hand dieser u. 14 weiterer Proben die Beurteilung, die sich besonders auf das Verhältnis „Lipoide zu Fett“ stützt, das bei frischen Proben wenig über 1 (1,1—1,2) beträgt u. in dem Maße wie die Lipoide abnehmen auf 1 u. darunter fällt. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 435—39. Washington [D. C.]) RÜHLE.

S. A. Asdell, *Der Beginn der Milchbildung bei Kuh und Ziege*. Im 1. Teil verfolgt Vf. analyt. die Eutersekretion einer Färse während ihrer ersten Trächtigkeit. In der Mitte der 18. Woche verändert sich plötzlich der Charakter der sekretierten Fl.; sie wird viscos u. besteht im Wesentlichen aus Globulin. Entsprechende Unterss. bei Ziegen zeigen, daß auch hier die Globulinsekretion etwa in der Mitte der Trächtigkeitsperiode eintritt. Das Auftreten von Globulin kann — sofern die Tiere gesund sind — als ein erstes Kennzeichen der Trächtigkeit angesehen werden. Der Anreiz zur erhöhten Euterdrüsensekretion zu Anfang der 2. Hälfte der Trächtigkeit wird mit der beginnenden stärksten Wachstumszeit des Foetus in Beziehung gebracht u. diskutiert. — Im 2. Teil werden zahlreiche Beispiele für vorzeitige Milchbildung bei jungen Ziegen u. jungfräulichen Färsen gegeben. Auf Grund der angegebenen Tatsachen lehnt Vf. die Theorie ab, nach der durch den Foetus ein Hormon gebildet wird, das die Milchbildung verhindert. (Journ. Agricult. Science 15. 358—73. Anim. Nutrit. Inst. Cambridge Univ.) TRÉNEL.

A. M. Leroy, *Was ein tüchtiger Milch- und Butterprüfer wissen muß*. (Vgl. Le Lait 5. 34; C. 1925. I. 2122.) Ausführliche, leicht verständliche Darst. der Milch- u. Butterkunde. Vorschriften über Behandlung von Milchvieh u. Milchgewinnung. (Le Lait 5. 278—301. 400—28. 518—40.) GROSZFELD.

W. Grimmer und Bruno Wagenführ, *Beiträge zur Chemie der Käsercifung*. 2. Mitt. *Caseoglutin* findet sich nicht nur im Emmentaler, sondern auch in Tilsiter Käsen u. Weichkäsesorten. Da der S-gehalt des isolierten Prod. 0,695% niedriger, der für N 16,04% höher gefunden wurde als durch ältere Autoren wird „Caseoglutin“ als eine Gruppe von Substanzen definiert, die in der elementaren Zus. schwanken, die aber bei ihrer Herkunft aus Käse das gemeinsame Merkmal haben, daß sie in wss. A. l., in W. unl. sind. Frisches Caseoglutin auch l. in verd. Essigsäure, konz. Säuren u. Alkalien in der Kälte, in verd. Alkalien in der Wärme; in denat. Zustand unl. in Essigsäure, l. in Eg. Spezif. Drehungsvermögen je nach dem Lösungsm. verschieden. In Eg. —69,25°, in NaOH —82,9 (im Verlauf von Stdn. sich erhöhend auf —101,5°). Als Bausteine wurden gefunden: Alanin, Valin, Leucin, i-Leucin, Phenylalanin, Tyrosin, Prolin, Oxyprolin, Glutaminsäure, Histidin, Arginin, Lysin u. Tryptophan, letzteres 3 mal höher als im Casein. Da der S-gehalt nicht ebenfalls das 3fache des Caseins beträgt, muß Caseoglutin ein Gemisch S-freier u. S-haltiger Komponenten des Caseins darstellen. (Milchwirtsch. Forsch. 2. 193—98. 1925. Königsberg, Milchwirtsch. Inst.; Ber. ges. Physiol. 31. 492. Ref. PESCHECK.) OPPENHEIMER.

James K. Morton, *Eine Verflüchtigungsmethode zur Bestimmung von Fluorid in Backpulver*. Die Probe wird mit H_2SO_4 in Ggw. von SiO_2 aufgeschlossen, das SiF_4 durch eine Reihe von Waschlsgg., um HCl, HNO_3 u. S-Verbb. zu entfernen (Ag_2SO_4 in H_2SO_4 , CrO_3 in H_2SO_4 , Röhre mit Glaswolle) schließlich in W. aufgefangen u. die HF titriert. Abb. der gesamten Vorr. in der Quelle. Von zugesetzten Mengen NaF u. CaF_2 wurden 90,0—93,7% zurückgefunden. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 101—5. Washington, Bureau of Chemistry.) GROSZFELD.

L. H. Bailey und J. K. Morton, *Bericht über Backpulver*. Zur Pb-Best. wird das elektrolyt. Verf., im einzelnen näher beschrieben, empfohlen. Zur Best. des

CO₂, wofür das volumetr. Verf. sich besonders eignet, kann statt der NaCl-Lsg. mit Vorteil Na₂SO₄-Lsg. verwendet werden. Zur Best. der Neutralisationszahl von Ca(H₂PO₄)₂ verfährt man wie folgt: 0,84 g mit 25 ccm W. u. 5 Tropfen Phenolphthaleinlsg. versetzen, mit 0,5-n. NaOH bis schwach rosa titrieren, 1 Min. sd., h. bis schwach rot zu Ende titrieren. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 91—100. Washington, Bureau of Chemistry.) GROSZFELD.

L. H. Bailey, *Die Neutralitätszahl von Monocalciumphosphat*. Man versteht darunter die Teile NaHCO₃, die mit 100 Teilen Monocalciumphosphat in wss. Lsg. bei Kochtemp. reagieren; sie ist wegen der etwas schwankenden Zus. des Phosphates selbst wechselnd u. erfordert deshalb bei der Herst. von Backpulvern die Best. Dazu wird vorgeschlagen: Man mischt 26,73 g NaHCO₃ mit 41,77 g CaHPO₄, u. wenn erwünscht noch mit 31,50 g Stärke u. hält das Gemisch trocken. 1 g davon werden in 100 ccm W. gekocht, bis die CO₂ entwichen ist; nach dem Abkühlen bestimmt man p_H. Die zubereiteten 100 g Backpulver haben einen gesamten CO₂-Gehalt von 14%; die Neutralitätszahl ist 64, p_H = 7,0. Sollte p_H einen anderen Wert geben, so mischt man neue Backpulver mit je nachdem mehr oder weniger CaHPO₄, als bei n. Zus. des Phosphates erforderlich wäre. Die p_H-Werte können durch Best. der rückständigen CO₂ kontrolliert werden; bei p_H = 7 soll keine rückständige CO₂ vorhanden sein. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 444—47. Washington [D. C.]) RÜHLE.

K. George Falk, *Zersetzung von Fleischerzeugnissen*. Zusammenfassende Darst. Zur NH₃-Best. wird die Permutitmethode von FOLIN u. BELL (Journ. Biol. Chem. 29. 329; C. 1917. II. 771) empfohlen. Zur weiteren Auswertung der übrigen Analysenergebnisse ist Kenntnis der Vorgeschichte des Fleisches (Zeit, Temp., Art der Aufbewahrung usw.) nötig. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 160—65. New York City, HARRIMAN Research Laboratory, ROOSEVELT Hospital.) GROSZFELD.

D. B. Dill, *Bestimmung des Salzgehaltes von Muscheln*. Sie erfolgt öfters bei Schellfisch, besonders bei frisch geschälten Austern, wenn Wässerung vermutet wird, also die Behandlung des Fleisches mit W. u. damit verbundenem Auslaugen l. Elektrolyte. Der Salzgehalt des Molluskenfleisches wird gewöhnlich aus dem Cl-Gehalte der Asche berechnet; dies ist aber nicht ganz zuverlässig, wegen der Verluste an Cl, die beim Veraschen eintreten. Es wird deshalb empfohlen, das Veraschen unter Zusatz von Na₂CO₃ vorzunehmen (5 ccm 5-n. Na₂CO₃-Lsg. auf 5 g, eindampfen, verkohlen u. bei schwacher Rotglut veraschen), die Asche zu wägen u. dann mit HNO₃ aufzunehmen u. das Cl wie üblich zu titrieren. Zieht man von der Asche die zugesetzte Menge Na₂CO₃ ab, so erhält man einen gut angenäherten Wert für den Aschengehalt. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 447—48. San Francisco [Calif.]) RÜHLE.

Raymond Hertwig und L. H. Bailey, *Schnellverfahren zur Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes in Eiern*. Es werden verwendet Al-Schalen, 55 mm Durchmesser, 15 mm hoch, mit dicht an der Innenseite angepreßten Deckeln; für jede Best. werden Mengen, die etwa 2 g Trockenrückstand entsprechen, verwendet. Von fl. Ei wägt man angenähert 5 g der homogenen M. ab, trocknet vor durch halbstdgs. Erhitzen auf dem sd. Wasserbade u. erwärmt dann auf 112—117° im Trockenofen, der mit Ventilation versehen ist, während etwa 3 Stdn. Man bedeckt die Schale, läßt im Exsiccator erkalten u. wägt. Vom Trockenei nimmt man etwa 2 g der fein zerkleinerten u. gut gemischten Probe u. verfährt wie oben angegeben. Das Vortrocknen auf dem Wasserbade unterbleibt; getrocknet wird im Ofen 1 Stde. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists. 8. 451—54. Washington [D. C.]) RÜHLE.

L. E. Bopst, A. L. Flenner und O. H. Reinmuth, *Die Wirkung der Temperatur und des verminderten Druckes in der Bestimmung des Wassergehaltes von*

Futterstoffen. Untersucht wurden Alfalfamehl, reine Weizenkleie, Baumwollsaatmehl, Melassepferdefutter, Leinsaatölmehl, Hühnerfutter. Es wurden von jedem Material 2 g Proben in Al-Schalen, 2 $\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser, $\frac{11}{16}$ Zoll tief, abgewogen u. im Wasservakuumofen bei 98,5° während 16 Stdn. bei absol. Drucken von 30 Zoll Hg (Atmosphärendruck) bis hinab zu 2 Zoll erhitzt. Das Ergebnis der Verss. ist, daß eine Verminderung des Druckes unter 18 Zoll absol. nur wenig oder keine prakt. Wrkg. hat, daß ferner nach Eintritt des Gleichgewichts bei einem Drucke von 18 Zoll Hg weiteres Erhitzen nur kleine Beträge W. entfernt. Ferner bietet Erhitzen auf 100° bei Atmosphärendruck keine Gewähr für ein prakt. Verf. der Wasserbest., durch Erhitzen ferner auf über 100° während 1—4 Stdn. ist eine Wasserbest. nicht möglich. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists. 8. 354—57. Maryland [Md.] RÜHLE.

Herbert Ernest Woodman, *Kritische Untersuchung der Methoden, die für die „Futter“-Analyse angewendet werden mit Beachtung besonderer chemischer Merkmale der „sauren“ Futterbereitung.* Die untersuchten Methoden geben, wenn sie zur Analyse „saurer“ Futtermittel angewendet werden, keine zuverlässigen Ergebnisse infolge der störenden Ggw. merklicher Mengen von organ. NH₄-Salzen. Es wird deshalb 1. vorgeschlagen, neben den nichtflüchtigen Säuren nur die Summe der freien u. gebundenen flüchtigen Säuren zu bestimmen, 2. eine allgemein anwendbare modifizierte Methode angegeben. (Journ. Agricult. Science 15. 343—57. Inst. for the Study of Anim. Nutrition, Cambridge Univ.) TRÉNEL.

Robert Speidel, Calmbach b. Wildbad, *Als Büchse ausgebildetes Luftfilter* für Vorr. zum Konservieren von Nahrungsmitteln nach Pat. 409071, dad. gek., daß die Büchsen Siebböden zur Aufnahme eines keimtötenden Mittels enthalten. — 2. dad. gek., daß das keimtötende Mittel in der Büchse zwischen zwei Schichten aus Filtermaterial angeordnet ist. — Diese Anordnung hat den Vorteil, daß stets eine ausreichende Imprägnierung des Filtermaterials gesichert ist, so daß keine lebenden Keime in den Kühlraum gelangen können. (D. R. P. 416643 Kl. 53c vom 26/9. 1923, ausg. 21/7. 1925. Zus. zu D. R. P. 409071; C. 1925. I. 2739.) OELKER.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Bergius, *Die Verflüssigung von Kohle.* Beschreibung der längjährigen Vorverss. u. Studien zur Aufklärung der Konst. der Kohlen u. ihres Verh. bei der Anlagerung von H₂ unter Druck bei erhöhter Temp. Besprechung der bei der Hydrierung entstehenden Prodd. u. ihrer Eigenschaften bei verschiedenen Kohlenarten. Schilderung des von der Bergin A.-G. in Mannheim-Rheinau im Großbetriebe kontinuierlich durchgeführten Verf. u. der angewandten Apparaturen. (Het Gas 45. 225—33.) WOLFFRAM.

Frank Eleock, *Heizung von Vertikalretorten mit Kohlengas.* Um entsprechend der dauernd steigenden Absatzmöglichkeit mehr Koks zum Verkauf verfügbar zu haben, hat man bei den Gaswerken in Ottava, Ont. die Herst. von Wasser- u. Generatorgas aufgegeben u. auf Grund mehrmonatlicher Verss. mit wirtschaftlichem Erfolge die Vertikalretortenöfen mit Kohlengas beheizt. (American Gas Journal 123. 68—69; Gas Journ. 171. 331—32.) WOLFFRAM.

H. Kiemstedt, *Waschölfragen.* I. Besprechung der bisherigen sehr von einander abweichenden Veröffentlichungen über die Ursachen der mehr oder weniger schnellen Verdickung des Benzolwaschöls. Folgerung: Der Verdickungsvorgang eines Benzolwaschöls liegt in der ursprünglichen Beschaffenheit desselben begründet (z. B. Unterschied zwischen Teer- u. Paraffinöl), ist jedoch hinsichtlich der Geschwindigkeit des Verlaufs abhängig von der Betriebsweise u. der Beschaffenheit des auszuwaschenden Gases. (Brennstoffchemie 6. 185—188.) WOLFFRAM.

K. H. Raupp, *Verwendung von Raschig-Ringen bei rotierenden Wäschern*. Vf. berichtet über die guten Erfahrungen, die er mit Raschig-Ringen bei rotierenden Wäschern gemacht hat; es können nur Schwarzblechringe verwendet werden, da Porzellan oder Tonringe bei Drehung der Trommel zerbrechen. (Gas- u. Wasserfach. 68. 438—39. Görlitz.) NEIDHARDT.

Max Berger, *Etwas über Ammoniakanlagen*. Beschreibung der Apparatur zur Herst. von Salmiakgeist aus Gaswasser. (Apparatebau. 37. 171—72.) NEIDHARDT.

T. Lewis Bailey, *Die Abwasserfrage bei Ammoniak-Destillationsanlagen*. Durch die zunehmende Verwendung von Vertikalretorten, deren wss. Kondensate wesentlich mehr Phenole u. andere saure Teerbestandteile enthalten, hat die unbedingt erforderliche Beseitigung derselben aus den Destillationsabwässern wesentlich größere Bedeutung erlangt. Die bisher dafür benutzten Verf. werden besprochen. Zur Fernhaltung der Thiocyanate u. Thiosulfate wird Red. derselben im Rohgas u. sorgfältiger Abschluß der Aufbewahrungsbehälter gegen Luftzutritt empfohlen. (Chem. Trade Journ. 77. 36—37; Gas Journ. 171. 282—85.) WOLFFRAM.

M. Ch. Deschamps, *Kontrolle der Gaserzeugung*. Beschreibung eines Gasbrenners, der eine mit Skala versehene, durch Mikrometerschraube feinregelbare Vorr. für die genaue Einstellung der Luftzufuhr u. ein die Höhe des inneren Flammenkonus begrenzendes Magnesiastäbchen besitzt. Bei jedem Wechsel der Beschaffenheit des Gases muß zur Erhaltung der gleichen Höhe des Konus die Luftzufuhr entsprechend geändert werden. Mittels Tabellen kann der jeder Stellung der Skala entsprechende Brenn- u. Heizwert ermittelt werden. (Gas Journ. 171. 232.) WOLFFRAM.

„Hanna“ Brikettierungsgesellschaft m. b. H., Berlin, *Herstellung von Brennstoffbriketten aus Kohlenklein* nach Pat. 411449, 1. dad. gek., daß der Sulfitablauge vor dem Zusetzen zur Kohle Casein hinzugesetzt wird. — 2. dad. gek., daß man die fertig vermischte M. vor dem Pressen mehrere Stunden stehen läßt. — 3. dad. gek., daß man der fertig gemischten M. Wasserdampf zuführt u. dann die Brikettierung unmittelbar anschließt. — Die so erhaltenen Brikette sind selbst in W. formbeständig u. verbrennen ohne jede Schlackenbildung. (D. R. P. 416942 Kl. 10b vom 14/11. 1924, ausg. 3/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 411449; C. 1925. II. 371.) OELKER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Alfred Engelhardt**, Wiesdorf, Eigenheim), *Restloses Aufarbeiten der Kohlendestillationsgase*. Man scheidet aus dem entteerten Gas nacheinander den H₂S (durch Oxydation als S), das NH₃ in Lsg. oder als Salz, die Bzl- oder Bzn.-KW-stoffe in fraktionierter Form, die Olefine als solche oder als Halogenide ab, führt CO u. H in CH₄ über u. isoliert u. trennt die daraus erhältlichen Derivv., z. B. Halogenkörper. (D. R. P. 414205 Kl. 26d vom 15/6. 1921, ausg. 26/5. 1925.) OELKER.

Deutsche Erdöl-Akt.-Ges., Berlin-Schöneberg, *Entwässerung von Koks*, Halbkoks o. dgl., dad. gek., daß man das noch w. Gut unmittelbar nach seiner Ablösung in einer sich drehenden Schleudermaschine behandelt. — Es wird eine bedeutend stärkere Entwässerung erzielt als beim Zentrifugieren von bereits abgekühltem Koks. (D. R. P. 417014 Kl. 10a vom 24/9. 1924, ausg. 4/8. 1925.) OE.

Linke-Hofmann-Lauchhammer A.-G., Berlin (Erfinder: **Ernst Borchert**, Gröba-Riesa), *Veredelung des Heizgases für Regenerativöfen*. Es werden je nach der aus der Natur der Ursprungsstoffe u. der Erzeugungsweise sich ergebenden Gaszusammensetzung Wasserdampf oder kohlenstoffhaltige Stoffe oder beides in solchen Mengen in den Ofen eingeführt, daß ein möglichst vollkommener Wassergasprozeß ($C + H_2O = CO + H_2$ oder $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$) mit

entsprechender Heizwerterhöhung, Vermehrung u. Trocknung des eingeführten Frischgases sich vollzieht. (D. R. P. 416405 Kl. 26a vom 10/12. 1924, ausg. 15/7. 1925.) OELKER.

Wilhelm Bertelsmann, Waidmannslust, *Auswaschen von Cyanverbindungen, Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus Gasen mittels eisenoxydulhaltiger Lösungen*, 1. dad. gek., daß die benutzte Waschflüssigkeit durch Behandeln mit einer geeigneten Säure bei gewöhnlicher Temp. von Sulfiden u. Carbonaten befreit u. nach etwaigem Abtrennen der unl. Cyanverb. von neuem zum Waschen des Gases benutzt wird. — 2. gek. durch eine derartige Bemessung der anzuwendenden Menge u. eine derartige Beschaffenheit der regenerierten Waschflüssigkeit, daß von dem vorhandenen H₂S mehr ausgewaschen wird, als dem im Gas enthaltenen NH₃ äquivalent ist. — 3. dad. gek., daß die genannte Beschaffenheit der Waschflüssigkeit durch Zusatz von NH₃ zu letzterer oder zum Gas herbeigeführt wird. (D. R. P. 415206 Kl. 26 d vom 16/2. 1923, ausg. 16/6. 1925.) OELKER.

Deutsche Erdöl-Akt.-Ges., Berlin-Schöneberg, *Veredelung des Bitumens der Braunkohle* mittels Dest., dad. gek., daß das Rohmaterial für die Dest. dadurch vorbereitet wird, daß man es zunächst möglichst vollständig verseift u. das Verseifungsprod. in an sich bekannter Weise mit Säure zerlegt u. aussäuert, worauf das so erhaltene Gemisch von freien Montansäuren u. freien Montanalkoholen der gemeinsamen Dest. unterworfen u. hiernach durch Auskrystallisieren aus Lösungsm., Raffinieren mit H₂SO₄ oder Bleicherde in an sich bekannter Weise weiter gereinigt wird. — Das Verf. bezweckt, Verluste bei der Reinigung des Montanwachses möglichst zu vermeiden. (D. R. P. 416144 Kl. 12o vom 18/3. 1923, ausg. 9/7. 1925.) OELKER.

J. R. Hinman, Indianapolis, Indiana, *Brennstoff*. Abfallstoffe, wie Sägemehl, Müll, Papierabfälle usw. werden mit feuchter lehmartiger Erde vermahlen, mit oder ohne Zusatz von Torf, Rohölen o. dgl. Die M. wird dann einer Pressung unterworfen, um die Feuchtigkeit zu entfernen, u. mit einer verbrennlichen Hülle umgeben. (E. P. 230252 vom 25/2. 1924, ausg. 2/4. 1925.) OELKER.

Hugo Hütz, München, *Raffination von Mineralölen, Urteeren u. dgl.* Man erwärmt die getrockneten Destillate der Ausgangsprod. mit Alkalimetallen, deren Amalgamen, Alkoholaten oder anderen, das Alkalimetall nur locker gebunden enthaltenden Verb. auf Tempp. von etwa 100—300° unter gleichzeitigem Einleiten von indifferenten Gasen, im besonderen H₂, oder unter anderem Ausschluß der Luft, bläst hierauf bei gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temp. Luft durch das Öl, filtriert ab oder bringt das alkalilunlösliche Öl durch W. zur Abscheidung. (D. R. P. 412671 Kl. 23 b vom 28/11. 1923, ausg. 23/4. 1925. Zus. zu D. R. P. 374928; C. 1923. IV. 346.) OELKER.

Benzonaphthene, Mailand, *Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen und Gasen*. Um aus schweren Mineralölen bzw. Fetten animal. oder vegetabil. Ursprungs petroleumartige Fl. u. ein Leucht- oder Heizgas herzustellen, erhitzt man die Öle etc. mit CeO₂ u. red. Cu auf eine Temp. von 450—600° u. unterwirft sie dann der Einw. von ThO₂ u. red. Ni bei der gleichen Temp. Die Dämpfe werden in einem Kondensator auf 30° abgekühlt, wobei sich ein fl. KW-stoff abscheidet. Die aus dem Kondensator entweichenden Dämpfe werden weiter der Einw. vom Fe₂O₃ u. red. Ni bei 200° unterworfen u. dann auf 15° gekühlt, wobei eine weitere Menge fl. KW-stoffe abgeschieden wird. Die hierbei nicht kondensierten Dämpfe werden schließlich mit Fe₂O₃ u. red. Fe bei 250—300° behandelt u. auf 10° gekühlt, von der sich dabei noch abscheidenden Fl. getrennt u. für Heiz- oder Leuchtzwecke verwendet. (E. P. 231157 vom 10/3. 1925, Ausz. veröff. 13/5. 1925. Prior. 24/3. 1924.) OELKER.

Sun Oil Co., Philadelphia, übert. von: **A. E. Pew**, Bryn Mawr, und **H. Thomas**, Ridley Park, Pa., V. St. A., *Destillieren von Kohlenwasserstoffen zwecks Herstellung*

von *Schmierölen*. Man leitet das Öl, z. B. Rohöl, in dünnen Schichten über die Rohre eines durch Quecksilberdämpfe erhitzten Wärmeaustauschapp. u. leitet die erzeugten Dämpfe durch Kondensatoren nach unter vermindertem Druck stehenden Sammelbassins. — Es können auch mehrere Wärmeaustauschapp. benützt werden, welche durch Anwendung von unter verschiedenem Druck stehenden Quecksilberdämpfen auf verschiedene Temp. gebracht werden. (E. P. 230821 vom 7/3. 1925, Auszug veröff. 6/5. 1925. Prior. 17/3. 1924.) OELKER.

M. J. Heitmann, Potschappel-Freital b. Dresden, *Schmiermittel*, welches aus einer Emulsion von Mineralölen u. mehr als 50% W. besteht. Als Emulgierungsmittel werden polymerisierte Öle (Vollöle), Wollfett, Wollfettalkohole u. Montanwachs verwendet. Zur Herst. der Emulsion mischt man entweder das W. u. das Emulgierungsmittel in zerstäubter Form mit dem Öl oder man führt Dampf durch einen Injektor in das Gemisch von Mineralöl u. Emulgierungsmittel ein u. vermischt dann mit einer weiteren Menge W. (E. P. 232259 vom 14/4. 1925, Auszug veröff. 10/6. 1925. Prior. 10/4. 1924.) OELKER.

Joseph Dreyfus, Frankreich, *Reinigung von gebrauchten Schmierölen* unter Verwendung eines Gemisches einer oder mehrerer adsorbierender Erden u. eines oder mehrerer Elektrolyte (Sulfate, Phosphate, Tellurate, Seleniate usw.) (F. P. 589207 vom 24/1. 1924, ausg. 25/5. 1925.) KAUSCH.

Sharples Specialty Co., Philadelphia, übert. von: P. T. Sharples und L. D. Jones, Philadelphia, *Reinigen von Ölen, insbesondere gebrauchten Schmierölen*. Die Öle werden zentrifugiert oder in fein verteilter Zustand mit Gasen, oxydierenden oder chem. Mitteln behandelt. Man kann auch beide Methoden miteinander kombinieren. (E. P. 231877 vom 2/4. 1925, Auszug veröff. 4/6. 1925. Prior. 2/4. 1924.) OELKER.

Hugo Strache und Günther Polcich, Wien, *Verfahren und Ofen zur Holzverkohlung*. — Die Verkohlung erfolgt mittels in Wärmespeichern überhitzten Dampfes, welchem Luft beigemischt wird u. zwar teils im Wärmespeicher, teils im Verkohlungsraum. — Der zur Durchführung des Verf. dienende Ofen u. der Wärmespeicher besitzen zwischen der Blechverkleidung u. der Mauerung einen Ringraum, der von der eingeleiteten Luft durchspült wird. Es wird eine große Ersparnis an Dampf erzielt. (D. R. P. 409475 Kl. 10a vom 24/11. 1922, ausg. 9/7. 1925. Oe. Prior. 13/11. 1922.) OELKER. •

Carl Jäger G. m. b. H. (Erfinder: Franz Pohl), Düsseldorf-Derendorf, *Imprägnierungs- und Konservierungsmittel für Gesteine, Faserstoffe, Holz und andere Cellulosearten*, 1. bestehend aus Naphthensäuredestillationserzeugnissen, die für sich oder zusammen mit anderen Konservierungsmitteln Verwendung finden. — 2. dad. gek., daß öl- u. fettlösliche Farbstoffe gleichzeitig verwendet werden. — Die verwendeten Destillationserzeugnisse besitzen nicht den widerlichen Geruch der rohen Naphthensäuren u. übertragen ihn deshalb auch nicht auf die mit ihnen behandelten Stoffe. (D. R. P. 415842 Kl. 80b vom 12/11. 1922, ausg. 1/7. 1925.) KÜHLING.

Carl Jäger G. m. b. H. (Erfinder: Franz Pohl), Düsseldorf-Derendorf, *Imprägnierungs- und Konservierungsmittel für Gesteine, Faserstoffe, Holz und andere Cellulosearten* nach Pat. 415842, dad. gek., daß an Stelle der Naphthensäuredestillationserzeugnisse ihre verseiften Destillationserzeugnisse für sich oder mit anderen Konservierungsmitteln verwendet werden. — 2. dad. gek., daß die Imprägnierung u. Konservierung bei Ggw. mineral., öl- u. fettl. Farbstoffe erfolgt. — 3. dad. gek., daß eine Nachbehandlung mit verd. Säuren u. säureabspaltenden Mitteln erfolgt. — Die verseiften Destillationserzeugnisse emulgieren mitverwendete ölige Konservierungsmittel, wie Carbolinum, Phenolharze u. dgl. (D. R. P. 415843 Kl. 80b vom 7/10. 1923, ausg. 1/7. 1925. Zus. zu D. R. P. 415842; vorst. Ref.) KÜHLING.

Lucien Degas, Frankreich, *Brenngas für Motoren*. Man verbrennt ein Gemisch von Holz- u. Mineralkohle. (F. P. 589376 vom 2/2. 1924, ausg. 28/3. 1925.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

F. C. Toy, *Über die Verwendung käuflicher Platten zur Untersuchung des latenten photographischen Bildes*. Auf Grund mathemat. Überlegungen kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Schwärzungsverhältnisse von Emulsionen durch die Dicke der Schicht grundlegend beeinflusst werden. Nimmt man zwei verschiedene monochromat. Strahlungen an, so werden die Absorptionskoeffizienten verschieden sein, aber auch die Durchlässigkeitskoeffizienten. Die Strahlung mit dem höheren Absorptionskoeffizienten wird bei tieferem Eindringen in die Schicht schneller bis zum Schwellenwert sinken als die andere; der Gesamteffekt kann daher bei der letzteren größer werden, wenn die Schicht dick genug ist. Im Vergleich zu der Einschichtplatte zeigt also die Vielschichtplatte umgekehrte Schwärzungsverhältnisse. Die Überlegungen werden durch Exposition mit den Strahlungen 4358 u. 3650 Å. der Hg-Lampe an gewöhnlichen Platten bestätigt. Es ist daher nicht angängig, zur Unters. der für die B. des latenten Bildes nötigen Energie die gewöhnlichen käuflichen Platten zu verwenden. (Philos. Magazine. [6.] 49. 1104—12.) KELLERMANN.

Frank E. Ross, *Die Eigenschaften der photographischen Desensibilisatoren und die auf den Platten durch lokale Desensibilisation verursachte Distorsion*. Durch Desensibilisatoren wird die Empfindlichkeit der Körner nur bis zur Eigenempfindlichkeit des AgBr geschwächt; durch Oxydationsmittel wird lediglich die den Kernen zuzuschreibende erhöhte Empfindlichkeit weggenommen. Bei kurzer Behandlung fällt die Empfindlichkeit auf den 100. Teil, auf noch geringere Werte, wenn das Oxydationsmittel in der Schicht verbleibt. Die Erscheinungen lassen sich in einfacher Weise durch Zerstörung der Kerne deuten. Schwieriger zu erklären ist die durch Metallsalze u. Farbstoffe bewirkte Desensibilisation. Es liegt hier eine Katalyse vor, die von außerordentlich geringen Mengen verursacht wird. Während Oxydationsmittel ein schon gebildetes latentes Bild zerstören, beeinflussen Salze u. Farbstoffe nur die Empfindlichkeit der Körner. Vf. studiert eingehend die desensibilisierende Wrkg. von CuSO_4 . Kurze Bäder ändern den Gradationswinkel γ nicht, bei längeren wird γ kleiner, wenn CuSO_4 in der Schicht bleibt. Durch Auswaschen wird γ wieder gesteigert; erfolgt das Auswaschen vor der Exposition, so steigt γ stark, erfolgt es erst vor der Entwicklung, so ist die Steigerung klein. Farbstoffe greifen das latente Bild nicht an, die Charakteristiken der damit behandelten Platten sehen ähnlich aus, wie die mit CuSO_4 desensibilisierten. CrO_3 zerstört das latente Bild u. setzt außerdem die Empfindlichkeit herab. Bei einer so desensibilisierten Platte werden zwei gradlinige Stücke in der Charakteristik erhalten, zunächst bei kurzen Belichtungen ein sehr kleines γ , dann eine plötzliche Steigerung für längere Belichtungszeiten. — Bei lokaler Desensibilisation, wie sie in der astronom. Photographie oft gebraucht wird, muß mit Distorsion gerechnet werden. Diese ist am größten am Rande des desensibilisierten Flecks; durch Waschen der ganzen Platte kann sie vermieden werden, allerdings wird dadurch der Grad der Desensibilisation herabgesetzt. Distorsion wird auch vermieden, wenn man nach der Exposition mit CrO_3 desensibilisiert, doch ist dieses Verfahren weniger empfehlenswert. Auch die Größe des desensibilisierten Flecks ist von Einfluß: bei hinreichender Größe (> 40 mm) ist die Distorsion so klein, daß sie selbst bei den feinsten astronom. Aufnahmen vernachlässigt werden kann. (Astrophys. Journ. 61. 337—52.) KELLERMANN.