

# Chemisches Zentralblatt.

1925 Band II.

Nr. 21.

25. November.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Charles Mouren, *Albin Haller*. (1849—1925.) Nachruf. (Ann. de Chimie [10] 4. 5—8.) BIKERMAN.

Guiseppe Oddo, *Mein periodisches System der Elemente und die elektrische Konstitution der Atome und ihre Valenz*. Ausführliche Erläuterungen zu dem vom Vf. schon früher (vgl. Gazz. chim. ital. 50. II. 213; C. 1921. I. 550) veröffentlichten period. System. (Gazz. chim. ital. 55. 149—74.) GOTTFRIED.

F. H. Loring, *Valenzbeziehungen: Ein Element der Ordnungszahl Null und von einem Atomgewicht Eins*. Vf. knüpft an eine Bemerkung von RUTHERFORD (Proc. Royal Soc. London Serie A. 97. 374; C. 1921. I. 117) an, in der die Möglichkeit der Existenz eines Elements betont wird, bei dem der H-Kern besonders innig mit einem Elektron verbunden ist, so daß sein äußeres elektr. Feld prakt. nicht in Erscheinung tritt u. das Element sowohl spektroskop. kaum nachweisbar als auch befähigt wäre, frei durch die übrige Materie hindurchzutreten. Auf Grund von kombinierten Betrachtungen über die Stellung der Elemente im period. System u. ihren gegenseitigen Valenzbeziehungen folgert Vf., daß die Existenz eines derartigen Elementes nicht unwahrscheinlich ist. (Chem. News 131. 50—52.) FRANKENBURGER.

Charles P. Smyth, *Refraktion und Elektronenbindung in Ionen und Molekülen*. Vf. legt die Beziehungen zwischen der Mol.-Refr.  $M_{\infty}$  für unendlich große Wellenlängen u. der Bindungsstärke  $f$  eines Elektrons in einem Ion bzw. Mol. dar: es ist  $f = 4\pi N_0 \cdot n \cdot e^2 / 3 M_{\infty}$ ; wobei  $N_0$  = Avogadrosche Zahl,  $n$  = Zahl der im betreffenden Mol. vorhandenen, verschiebbaren Elektronen u.  $e$  = Elementarladung ist. Es wird auf die Übereinstimmung dieser Beziehung mit den von FAJANS u. JOOS (Ztschr. f. Physik 23. 1; C. 1924. II. 156) sowie von BORN u. HEISENBERG (Ztschr. f. Physik 23. 388; C. 1924. II. 425) entwickelten Gedankengängen hingewiesen. Auf Grund obiger Formel wird die Bindungsenergie der „Valenzelektronen“ in verschiedenen, edelgasähnlichen Ionen u. in Verb. berechnet (He bis  $Ce^{++++}$ , Halogenwasserstoffe, Halogenmoll., einfache, doppelte, 3-fache C—C-

Bindung, H—H-Bindung,  $N \begin{matrix} \diagup H \\ H \\ \diagdown H \end{matrix}$  Bindungen usw.). Kann die Bindungskraft  $f$  für

ein einzelnes Valenzelektron rechnerisch nicht isoliert werden, so wird der Beitrag zur Gesamtrefraktion, der von einer bestimmten Elektronengruppe des Mol. geliefert wird, als eine umgekehrt proportionale Maßgröße für die, auf die betreffenden Elektronen ausgeübten Bindungskräfte angesehen. Hierbei ergibt sich die Gesetzmäßigkeit, daß bei ungesätt. Valenzen die auf die Elektronen ausgeübten Kräfte gering sind u. daß im allgemeinen die Kräfte, welche auf die zwischen den Atomen einer Verb. „verteilten“ Valenzelektronen als auch auf die nicht als Valenzelektronen sich betätigenden äußeren Elektronen einzelner Atome oder Ionen einwirken, um so stärker abnehmen, je größer die Anzahl der unter diesen Außenelektronen befindlichen Elektronenschalen ist u. um so stärker zunehmen, je höher die Kernladung bei gleichbleibender Zahl der inneren Elektronenschalen ist. (Philos. Magazine [6] 50. 361—75. Princeton [N. J.] FRANKENBURGER.

C. N. Hinshelwood, *Notiz zu Herrn Garners Abhandlung über das kritische Inkrement bei chemischen Reaktionen*. Vf. legt dar, daß bei „irreversiblen“ bimolekularen Rkk. in Gasen die Geschwindigkeitskonstante  $K$  sich durch die Beziehung  $K = 2 \times \text{Stoßzahl} \times e^{-Q/RT} \times P$  darstellen läßt. Hierbei bedeutet  $e^{-Q/RT}$  den Bruchteil von Moll., deren Energie im Temp.-Gleichgewicht größer als die zur Vollziehung der chem. Rk. beim einzelnen Zusammenstoß nötige Mindestenergie  $Q$  (= krit. Inkrement) ist,  $P$  bedeutet die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Einzelzusammenstoß derartig aktivierter Moll. die Rk. eintritt. Vf. weist darauf hin, daß  $P$  in der Größenordnung von 1 liegt. Da die Stoßzahl proportional  $\sqrt{T}$  ist, so kann man die obige Formel in der Form:

$$K = \text{const.} \times \sqrt{T} \cdot e^{-Q/RT} \text{ oder } \frac{d \log K}{dT} = \frac{1}{2T} + Q/RT^2$$

schreiben u. hieraus  $Q$  berechnen. Vf. wendet sich gegen die von GARNER vertretene Ansicht (Philos. Magazine [6] 49. 463; C. 1925. I. 1840), daß eine derartige Best. von  $Q$  aus dem Temp.-Koeffiz. der Reaktionsgeschwindigkeit unrichtig sei, da  $P$  eine unbekannte Funktion der Temp. ist. Vf. bemerkt hierzu, daß  $P$  eine, für den einzelnen Zusammenstoß geltende Größe ist u. daß der Temperaturbegriff für derartige molekulare Einzelprozesse sinnlos ist, sobald für die innere Energie der zusammenstoßenden Moll. Bedingungen gegeben sind (in diesem Fall, daß sie  $\Sigma Q$  ist). Die aktivierten Moll. haben stets dieselbe „Temp.“ unabhängig von der Gesamtemp. des Gases; nur ihre relative Zahl ist je nach der Größe der letzteren durch die statist. Verteilungsgesetze gegeben. (Philos. Magazine [6] 50. 360—61. Oxford, Trinity Coll.)

FRANKENBURGER.

G. van Lerberghe, *Affinität und Reaktionsgeschwindigkeiten idealer Gase und Dämpfe*. Die maximale Arbeit bei der B. fl. Phasen wird für den Fall berechnet, daß diese in Form von Tröpfchen mit dem Radius  $r$  auftreten. Es wird bemerkt, daß für das Verhältnis von Kondensationsgeschwindigkeit u. Verdampfungsgeschwindigkeit die Differenz der thermodyn. Potentiale von Dampf u. Fl. in analoger Weise maßgebend ist, wie bei Gasreaktionen die maximale Arbeit für das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Kombination u. Dissoziation. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 11. 241—48.)

CASSEL.

H. Fischvoigt und F. Koref, *Versuche über das Weiterwachsen von Metallkrystallen durch Abscheidung aus der Gasphase*. II. (I. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 28. 511; C. 1923. I. 1009.) Aus einer  $H_2$ - $WCl_6$ -Atmosphäre wird das Metall auf  $W$ -Einkristalle niedergeschlagen, u. der  $W$ -Krystall wächst weiter. Um von vornherein biegsame Anwachskrystalle zu erhalten, muß das Gasgemisch stark mit  $H_2$  verd. werden. Es gelingt auch, andere Metalle aus einer Gasatmosphäre auf  $W$ -Einkristallen einkrystallin abzuscheiden. Am besten glückte die *Einkrystallbewachung* bei  $Mo$  u.  $Ta$ , während  $V$ ,  $Cr$ ,  $Fe$ ,  $Zr$  u.  $Ti$  unbefriedigende Resultate ergaben. Es wird hieraus geschlossen, daß einkrystallines Aufwachsen fremder Metalle bei geringen Abweichungen des Gitterparameters stattfinden kann. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 296—98.)

HANTKE.

G. I. Taylor und C. F. Elam, *Die plastische Dehnung und das Reißen von Aluminiumkrystallen*. Anschließend an eine frühere Arbeit der Vff. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 102. 643; C. 1923. I. 1560) wird eine größere Anzahl von  $Al$ -Einkrystallstäben bei verschiedenen Dehnungsgraden u. beim Reißen untersucht. Die plast. Dehnung der Einkristalle ging in allen Fällen so vor sich, daß im Einklang mit dem früheren Befund eine (111)-Ebene sich als Gleitebene u. eine [110]-Richtung sich als Gleitrichtung betätigte. Befinden sich zwei (111)-Ebenen unter gleichem Winkel zur Dehnungsachse, dann setzt ein Gleiten nach zwei Gleitflächen ein, indem sich noch die zweite (111)-Ebene als Gleitebene betätigt. Doch ist die Gleit-

beanspruchung der ersten Gleitebene stärker als die der neu hinzugekommenen Gleitebene. Bei der weiteren Dehnung behalten beide Gleitebenen nicht den gleichen Winkel zur Achse bei. Doch konnte der Vorgang des doppelten Gleitens nicht eingehender untersucht werden, da bald nach dem Einsetzen einer zweiten Gleitfläche der Bruch des Stabes eintritt. An Hand der Verss. entwickeln Vf. eine Reißtheorie, deren drei wesentliche Punkte sind: 1. Aus dem Dehnungsdiagramm ergibt sich, daß das Reißen eines Al-Einkristalles nicht eintreten kann, wenn für den Gleitvorgang nur eine einzige Gleitfläche zur Verfügung steht. 2. Schon aus den geometr. Bedingungen ergibt sich, daß das Reißen um so eher erfolgt, je leichter sich eine zweite Gleitfläche ausbildet. 3. Beim Ausbilden einer zweiten Gleitfläche reißt der Stab dann, wenn  $\frac{\epsilon}{S} \frac{dS}{d\epsilon}$  den Wert 1 erreicht. ( $\epsilon =$

Dehnung,  $S =$  Belastung. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 108. 28—51.) BE-RO.

B. Foresti, *Untersuchungen über Katalyse mittels fein verteilter Metalle*. III. *Absorptionswärme von Wasserstoff an Nickel*. (II. vgl. Gazz. chim. ital. 54. 132; C. 1924. I. 2228.) Vf. untersucht das Absorptionsvermögen des Ni an Wasserstoff u. die dabei auftretende Absorptionswärme an zwei Arten von Ni. Das eine wurde durch Red. des NiO mittels  $H_2$  bei 300°, das zweite bei 350° dargestellt. Ferner untersucht Vf. Absorptionsvermögen u. Absorptionswärme bei verschiedenen Temp. des Ni u. zwar zwischen 0° u. 300°. Im ersten Falle ist ein deutliches Nachlassen der Absorptionsvermögen u. damit der Absorptionswärme bei dem bei 350° reduzierten Ni nachzuweisen. Im zweiten Fall weist Vf. experimentell nach, daß bei dem bei 300° evakuierten Ni die Absorptionswärme des  $H_2$  bedeutend höher ist als bei dem bei 0° evakuierten Ni. Die betr. Werte für  $Q_p$  sind 16175 bzw. 10460. Bei dem bei 350° reduzierten Ni sind die entsprechenden Werte 15620 (bei 304°) u. 11395. — Nochmaliges Erhitzen des Ni auf 400—420° erniedrigt die entsprechenden Werte. Bei dem bei 300° reduzierten Ni ist  $Q_p$  bei dem bei 300° evakuierten Ni 16175, nach Erhitzen auf 400—420° nur 15230, nach Erhitzen auf 450—470° 14615. Vf. führt diese Erscheinungen auf einen veränderten Verteilungszustand des Ni zurück. (Gazz. chim. ital. 55. 185—201.)

GOTTFRIED.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. S. Russell, *Umwandlung von Quecksilber in Gold*. Zu den Verss. der Umwandlung von Hg in Au nach MIETHE bzw. NAGAOKA u. deren Deutung durch SODDY (Nature 114. 244; C. 1924. II. 1431) bemerkt Vf., daß die Möglichkeit der Umwandlung eines Atomkerns in den des nächstniederen Elements durch Absorption eines Elektrons wohl am besten entdeckt werden kann, wenn beide Kerne stabil sind. Dies tritt am klarsten dann ein, wenn die beiden Elemente isobar sind u. zwar, da gerade Massenzahlen sich bei nicht radioaktiven Elementen von ungerader Ordnungszahl nicht finden, bei Isobaren von ungerader Massenzahl. Diese gibt es bei den Massenzahlen 205 u. 199. Es dürfte sowohl ein Tl-Isotopes wie auch ein Pb-Isotopes von der Massenzahl 205 existieren wie auch ein Au- u. ein Hg-Isotopes von der Zahl 199. ASTON (S. 1502) fand ein Hg-Isotopes 199 u. aus dem At.-Gew. 197,2 des Au ist auf 2 Isotope, 197 u. 199, zu schließen. Vf. folgert daraus, daß die Umwandlung von Pb in Tl genau so möglich sein muß wie die von Hg in Au. (Vgl. dazu SMITS u. KARSEN S. 1411). Es ist möglich, daß die Umwandlung von Pb in Tl durch obigen Prozeß schon in der Natur vorgekommen ist. (Nature 116. 312. Oxford, Christ Church.)

BEHRLE.

G. Shearer, *Über die Intensitätsverteilung im Röntgenspektrum gewisser organischer Verbindungen mit langen Ketten*. Vf. gibt eine mathemat. Interpretation des Intensitätsverlaufes in den einzelnen Ordnungen der Reflexionsmaxima von organ. Verb. mit langen Kohlenstoffketten, wie KW-stoffen, aliph. Säuren, Alkoholen, Estern u.

Ketonen, deren Krystallstruktur früher untersucht wurde. (Vgl. MÜLLER, Journ. Chem. Soc. London 123. 2043; C. 1924. I. 891.; SHEARER, Journ. Chem. Soc. London 123. 3152; C. 1924. I. 892; MÜLLER und SHEARER, Journ. Chem. Soc. London 123. 3156; C. 1924. I. 892; SAVILLE und SHEARER, S. 264; MÜLLER und SAVILLE, S. 265). Vom röntgenograph. Standpunkt werden diese Verb. dabei in zwei Gruppen eingeteilt. Solche, bei welchen die gemessene Gitterperiode der Längenstruktur eines Mol. entspricht u. solche, bei welchen zwei Moll. in dem Netzebenenabstand liegen würden. Die teilweise Strukturfaktorbildung bestätigt die eben früher gemachten Annahmen des Vfs. (l. c.). Eine vollständige Best. der Krystallstruktur dieser Verb. war aber noch nicht möglich. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 108. 655—66.)

BECKER.

William Duane, *Die Berechnung der zerstreuen Wirkung von Röntgenstrahlen in einem Krystall*. Vf. diskutiert die Abhängigkeit der Streuung in einem Krystall von dessen Symmetrie u. wendet die Fouriersche Reihenentwicklung zur Berechnung der Streuung in einzelnen Punkten des Krystalls an. Neben den anderen bekannten Korrektionsgliedern bei der Berechnung der Intensitätsmaxima ist noch eine weitere Korrektion anzubringen, welche die Streuung des Röntgenstrahles im Krystall (ähnlich der Fraunhoferschen Streuung) berücksichtigt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 489—93. Harvard Univ.)

BECKER.

R. J. Havighurst, *Die Verteilung der Streukraft im Natriumchlorid*. Vf. berechnet an Hand der von DUANE (vorst. Ref.) entwickelten Theorie die Verteilung der Elektronendichte im NaCl-Krystall. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 502—07.)

BECKER.

R. J. Havighurst, *Die Verteilung der Streukraft in einigen Krystallen*. In Fortsetzung der vorst. Arbeit werden die Elektronendichten in  $KJ$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4J$ , *Diamant* berechnet. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 507—12. Harvard Univ.)

BECKER.

Henry E. Hartig, *Die scheinbare Durchlässigkeit von langsamen Elektronen durch Aluminiumfolien*. Von einer Glühkathode ausgehende Elektronen werden durch ein Feld beschleunigt u. treffen auf eine Al-Folie von 0,0003 cm Dicke auf. Hinter dieser Folie befindet sich in 1 mm Abstand eine Ni-Auffangplatte, welche mit einem Elektrometer verbunden ist. Das Verhältnis der Elektronen, welche die Auffangplatte erreichen zu jenen, welche die Folie erreichen, zeigt bei 8 V ein Maximum. Bei Verwendung eines verzögernden Potentials erreichen alle jene Elektronen die Auffangplatte, deren Geschwindigkeit kleiner als 10 V ist, selbst wenn die primäre Geschwindigkeit 1600 V beträgt. Es scheint somit Al eine selektive Durchlässigkeit für langsame Elektronen zu zeigen, ähnlich wie dies bei Edelgasen der Fall ist. Würden zwei Al-Folien übereinander gelegt, dann war der Effekt nur  $10^{-4}$  mal so groß wie bei Verwendung einer einzigen Folie. Außer den durchgelassenen langsamen Elektronen erreichen noch Photoelektronen die Auffangplatte, welche von den an der Rückseite der Folie ausgelösten weichen Röntgenstrahlen herrühren. Bei Anlegung eines verzögernden Potentials an die Auffangplatte werden hauptsächlich Photoelektronenströme gemessen. Auf diese Weise wurde die  $K\alpha$  u.  $K\beta$  Linie des Al bei 1490 u. 1560 V. bestimmt. (Physical Review [2] 26. 221—31. Univ. of Minnesota.)

BECKER.

Pierre Auger, *Über die experimentelle Erforschung der Emissionsrichtung von Photoelektronen*. Vf. vergleicht die Forderungen der Theorie (vgl. S. 1508) mit eigenen (C. r. d. l'Acad. des sciences. 178. 1535; C. 1924. II. 581) u. fremden Messungen. Die experimentelle Kurve „Zahl der sekundären Elektronen-Winkel mit dem erregenden Röntgenstrahl“ ist gegen die theoret. um ca.  $16^\circ$  zu den kleineren Winkeln hin verschoben. — Die tertiären Elektronen werden in allen Richtungen

mit der gleichen Wahrscheinlichkeit ausgesandt (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences. 180. 65; C. 1925. I. 1385). (C. r. d. l'Acad. des sciences. 180. 1939—41.) BKM.

Paul D. Foote und F. L. Mohler, *Photoelektrische Ionisierung von Cäsiumdampf*. Nach der Methode von HERTZ (Physikal. Ztschr. 18. 307; C. 1924. I. 460) u. KINGDON (Physical Review [2] 21. 408; C. 1924. I. 7) wird die photoelektr. Ionisation in Cs-Dampf gemessen. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß ein Glühelektronenstrom durch die Anwesenheit positiver Ionen verstärkt wird. Es wird nun die Änderung eines Glühelektronenstroms während der Belichtung von Cs-Dampf durch eine Quecksilberlampe als Funktion der angelegten Spannung, Temp. des Glühdrahtes u. Dampfdrucks gemessen. Ferner wird der photoelektr. Effekt in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge der primären Strahlung bestimmt. Mit zunehmender Wellenlänge nimmt die Ionisation im Cs-Dampf zu u. erzielt bei 3184 Å (Grenze der Hauptserie) ein scharfes Maximum. Mit weiterhin zunehmender Wellenlänge nimmt die Ionisation wieder ab. Mit der Theorie steht die Ionisation oberhalb von 3184 Å nicht im Einklang. Man kann jedoch annehmen, daß diese langwellige Strahlung angeregte Atome erzeugt, welche durch Zusammenstoß mit anderen Atomen genügend Energie aufnehmen, um ionisiert zu werden. Diese Versuchsordnung kann auch für photometr. Zwecke verwendet werden. (Physical Review [2] 26. 195—207. Washington, Bureau of Standards.) BECKER.

J. F. Lehmann und T. H. Osgood, *Die in Luft durch vollständige Absorption langsamer Elektronen hervorgerufene Ionisation*. Vf. bestimmt die mittlere Anzahl der Ionen, welche bei der Absorption langsamer Elektronen in Luft ausgelöst werden. Elektronen, welche von einem Wolframdraht emittiert werden, passieren eine Kapillare u. treten von hier in die mit Luft gefüllte Ionisationskammer ein. Die Anzahl der pro Elektron gebildeten Ionen ist klein. Bei 200 V. Anfangsenergie der Elektronen entstehen 5,8 Ionen pro Elektron, bei 1000 V. Anfangsgeschwindigkeit 45 Ionen pro Elektron. Die mittlere, zur B. eines Ions verbrauchte Energie nähert sich mit zunehmender Geschwindigkeit der Elektronen dem Ionisierungspotential von 17 V. Bei einer Geschwindigkeit von 200 V. werden pro Ion 35 V., bei 1000 V. pro Ion 22 V. gebraucht. (Nature 116. 242. Cambridge.) BECKER.

F. H. Newman, *Niederspannungsbögen in Rubidium und Caesiumdämpfen*. In Fortsetzung der Verss. mit Na- u. K-Dampf (S. 451) bestimmen Vf. die Zünd- u. Brennspannungen für Niederspannungsbögen im Rb- u. Cs-Dampf. Auch hier zeigt es sich, daß die Zündung des Bogens bei einem tiefer als das Ionisierungspotential der Atome liegenden Potential und das Weiterbrennen des einmal gezündeten Bogens bei einer noch niedrigeren Spannung zu erfolgen vermag. Sind die Metallatome infolge von Resonanzstrahlung vom Potential  $E_r$  in metastabilem Zustand und ist  $E_0$  = Austrittsenergie der Glühelektronen, so erniedrigt sich die Zündspannung  $Z$  gegenüber dem Ionisierungspotential  $E_i$  auf den Wert  $Z = E_i - E_r - E_0$ . Nach erfolgter Zündung verändern sich die Verhältnisse des Bogens insofern, als daß die in Nachbarschaft der Kathode entstandenen negativen Raumladungen durch die positiven Ionen neutralisiert werden u. hierdurch die Elektronenemission des Glühfadens stark anwächst. Weiterhin bildet sich eine Verstärkung des Kathodenfalls infolge einer Ansammlung positiver Ionen in der Umgebung der Kathode aus; beide Effekte erleichtern die Ionisierung der zur Resonanzstrahlung angeregten Atome im einmal gezündeten Bogen. Das Ionisierungspotential des Rb ist 4,16 V, das Resonanzpotential 1,59 V, somit ist die minimale Zündspannung  $Z = (2,57 - E_0)$  V u. analog für Cs  $Z = 2,43 - E_0$  V. Bei hoher Temperatur des Glühfadens u. hoher D. des Metaldampfes erzielen Vf. Zündungspotentiale für Rb- bzw. Cs-Dampf von 3,2 bzw. 2,7 V. (Philos. Magazine [6] 50. 463—70. Exeter, Univ.) FRKB.

Allan C. G. Mitchell, *Die Aktivierung von Wasserstoff durch angeregte Quecksilberatome*. Vf. untersucht die Versuchsbedingungen, unter welchen  $H_2$  bei

wechselndem Druck u. Zusätzen von  $O_2$  u. Ar durch die Ggw. von Hg-Atomen aktiviert wird, welche durch die Bestrahlung mit der 2537-Linie angeregt worden waren. Es wird das Licht einer Quarzlampe auf das Reaktionsrohr fallen gelassen, welches von einem elektr. Ofen umgeben war. Das Reaktionsrohr wurde dann mit einem Gasgemisch von bekannter Zus. gefüllt u. aus der Druckänderung während der Rk. deren Verlauf bestimmt. In einem seitlichen Ansatz des Reaktionsrohres befanden sich 2 ccm Hg, dessen Dampf durch die Quarzlampe angeregt wurde. Wurde  $H_2$  u.  $O_2$  allein ohne fremde Zusätze in das Reaktionsrohr eingelassen, dann zeigte sich ein konstanter zeitlicher Abfall des Druckes. Bei konstantem Partialdruck des  $O_2$  verläuft die Rk. desto schneller, je mehr  $H_2$  dem Gasgemisch zugesetzt wird. Die Konz. von Ar hält die Rk. auf. Sie verzögert sie desto mehr, je größer die Ar-Konz. im Gasgemisch ist. — Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem  $O_2$ -Gehalt erklärt sich daraus, daß  $O_2$  nicht selbst durch Stöße mit den angeregten Hg-Atomen aktiviert wird u. so ein Teil der Energie in zwecklosen Stößen verloren geht. Ähnlich erklärt sich die verzögernde Wrkg. des Ar. Dieses nimmt einen Teil der Energie der Hg-Atome im  $2p_3$ -Zustand auf, so daß diese nicht mehr den  $H_2$  aktivieren können. Weiter könnte der aktivierte Wasserstoff atomarer Natur sein. Bei einem Dreierstoß zweier H-Atome mit einem Ar-Atom entstehen dann vielleicht wieder  $H_2$ -Moll. Doch ist der Mechanismus dieser Rk. noch nicht vollständig geklärt. Das Optimum der Reaktionsgeschwindigkeit trat bei einem Partialdruck von 0,01 mm  $O_2$  u. 0,6 bis 0,7 mm  $H_2$  ein. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 458—63. Cal. Inst. of Technology.)

BECKER.

**Freda Hoffmann**, *Über Beschleunigung von Kanalstrahlen*. Mit Hilfe eines longitudinalen elektr. Feldes werden die aus dem Entladungsrohr in das hohe Vakuum austretenden Kanalstrahlen zu hohen Geschwindigkeiten beschleunigt. Die Geschwindigkeit der schnellsten Kanalstrahlen betrug  $3 \cdot 10^8$  cm/sec. Trotz des äußersten Vakuums ist der Geschwindigkeitszuwachs der Kanalstrahlen im elektr. Feld nur ein Bruchteil des theoret. zu erwartenden Wertes. Die stark beschleunigten Kanalstrahlen sind prakt. homogen. Szintillationen konnten bei den schnellen Kanalstrahlen nicht beobachtet werden. (Ann. der Physik [4] 77. 302—12.) STEINER.

**W. Wien**, *Zur vorstehenden Arbeit von Freda Hoffmann „Über Beschleunigung von Kanalstrahlen“*. Vf. hält das Ergebnis der vorstehenden Arbeit, daß die Kanalstrahlen im elektr. Feld im äußersten Vakuum nicht die theoret. zu erwartende Beschleunigung erfahren, für unverständlich u. nimmt daher eine experimentelle Nachprüfung mit etwas veränderter Apparatur vor. Vf. findet im Gegensatz zur vorstehenden Arbeit Übereinstimmung zwischen zu erwartender u. gemessener Beschleunigung. Die übrigen Resultate der vorstehenden Arbeit bleiben unverändert erhalten. (Ann. der Physik [4] 77. 313—16.)

STEINER.

**Gerhard Kirsch**, *Über den Vorgang bei der „Atomzertrümmerung“ durch  $\alpha$ -Strahlen*. (Vgl. S. 452.) Vf. führt verschiedene Gründe experimenteller Natur dafür an, daß bei der Atomzertrümmerung durch  $\alpha$ -Teilchen dieses vorübergehend in den getroffenen Kern eintritt, worauf dieser unter spontaner Abspaltung eines H-Partikels „explodiert“. Diese Ansicht wird vor allem durch Nachprüfung der Energiebilanz beim Zertrümmerungsvorgang sowie durch die Beobachtung der Absorptionskurven der entstehenden H-Strahlen gestützt, Vf. legt dies für den Zerfall von  $N_7$  u. Al dar. In weiteren Ausführungen werden die Fragen nach dem Aufbau der Atomkerne erörtert. (Physikal. Ztschr. 26. 457—65. Wien, II. Physikal. Inst. d. Univ.)

FRANKENBURGER.

**D. Skobeltzyn**, *Die effektive Wellenlänge von  $\gamma$ -Strahlen*. Vf. bespricht die Differenz der effektiven Wellenlänge von  $\gamma$ -Strahlen, die sich aus der Arbeit von GRAY (Nature 115. 13; C. 1925. I. 932) u. des Vf. (Ztschr. f. Physik 28. 278;

C. 1925. I. 13) ergibt. Während GRAY als effektive Wellenlänge  $0,008 \text{ \AA}$  annimmt, findet Vf.  $0,02 \text{ \AA}$ . (Nature 116. 206—7. Petersburg, Polytechn. Inst.) BECKER.

Gustav Mie, *Bremstrahlung und Comptonsche Streustrahlung*. Die Lichtemissionstheorie von BOHR, KRAMERS u. SLATER kann nur dann die Röntgenbremstrahlung erklären, wenn auch die freien Elektronen verschiedene innere Zustände annehmen können. Die Bremstrahlung wird durch Stöße erster Art hervorgerufen, welche die freien Elektronen des Kathodenstrahls selber anregen. Die Comptonsche Streustrahlung ist die Fluoreszenzstrahlung der durch opt. Resonanz angeregten freien Elektronen. Sie geben Rückstoßelektronen, wenn sie ungestört zu Ende strahlen. Wenn die Strahlung vorzeitig durch einen Stoß zweiter Art unterbrochen wird, entstehen schnelle Photoelektronen. (Ztschr. f. Physik 33. 33 bis 41. Freiburg i. Br., Physikal. Inst.) BECKER.

O. K. DeFoe und G. E. M. Jauncey, *Veränderter und unveränderter Streukoeffizient von Röntgenstrahlen in der Materie*. (Vgl. S. 450.) Vf. berechnen das Verhältnis der Streukoeffizienten der verschobenen u. unveränderten Linie beim Comptoneffekt. Die Streuung an Cu wird als Beispiel angeführt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 517—20. St. Louis. Washington, Univ.) BECKER.

G. E. M. Jauncey und O. K. DeFoe, *Das Wiedererscheinen der Energie als charakteristische Röntgenstrahlung, wenn Röntgenstrahlen von Kupfer absorbiert werden*. Nach derselben Methode wie zur Berechnung der Streukoeffizienten der beiden Linien des Comptoneffektes (vgl. vorst. Ref.) läßt sich auch der Fluoreszenzkoeffizient der absorbierten Strahlung berechnen. Die Verss. wurden an Cu durchgeführt. Der sphär. Massenfluoreszenzkoeffizient ergab sich zu  $F/\rho = 1,80 \text{ pro g}$ , der wahre Absorptionskoeffizient  $\tau/\rho = 8,8 \text{ pro g}$  für eine Strahlung von  $0,385 \text{ \AA}$ , eine Kupferfolie von  $0,0025 \text{ cm}$  Dicke u. einen Einfallswinkel von  $90^\circ$ . Der Fluoreszenzkoeffizient beträgt also unter diesen Bedingungen  $20\%$  des Absorptionskoeffizienten. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 520—22. Harvard Univ.) BECKER.

Samuel K. Allison und William Duane, *Eine experimentelle Bestimmung der kritischen Anregungsfrequenz beim Auftreten der Fluoreszenzröntgenstrahlung*. Vf. bestimmen die primäre Anregungsspannung einer Röntgenröhre mit Wolframantikathode, welche eine Silberplatte als Streustrahler bestrahlt, wenn die K-Serie des Ag gerade auftritt. Es zeigt sich, daß die gesamte K-Serie der Fluoreszenzstrahlung des Ag dann emittiert wird, wenn die primäre Strahlung der Röntgenröhre mit der Wolframantikathode Wellenlängen enthält, welche kleiner als die krit. Absorption des Ag sind. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 485—89. Harvard Univ.) BECKER.

Erik Bäcklin, *Das  $K_{\alpha_1, \alpha_2}$ -Dublett der leichteren Elemente und die Abhängigkeit der Röntgenspektren von der chemischen Bindung*. (Vgl. S. 1335.) Mit Hilfe sehr großer Glanzwinkel werden die  $K_{\alpha_1 - \alpha_2}$  Dublettenabstände der Elemente 20 (Ca) bis 13 (Al) bestimmt. Trägt man den Dublettenabstand als Funktion der Ordnungszahl des betreffenden Elements auf, dann ergibt sich eine leicht gekrümmte Kurve. Für die Elemente 19 (K) u. 17 (Cl) wurden kleinere Werte gemessen, als von früheren Autoren angegeben ist. Die neuerdings gemessenen Zahlen reihen sich gut in die Kurve ein. Weiter wurde ein Einfluß der chem. Bindung der emittierenden Substanz auf das  $K_{\alpha_1 - \alpha_2}$  Dublett festgestellt u. eine kleine Verschiebung der Emissionslinien bei verschiedenen Verbb. nachgewiesen. So beträgt die Verschiebung der  $K_{\alpha}$ -Linien bei  $Al-Al_2O_3$ ,  $1,72 \text{ XE}$ ,  $Si-SiO_2$ ,  $2,34 \text{ XE}$ ,  $P$  (rot)- $P_2O_5$ ,  $2,72 \text{ XE}$  u.  $S-BaSO_4$ ,  $3,05 \text{ XE}$ . Diese Verschiebung mit dem Übergang zu einer anderen chem. Bindung steht mit der von LINDH (Ztschr. f. Physik 31. 210; C. 1925. I. 1944) an den Absorptionsbandkanten beobachteten Verschiebung überein. Im Fall der Absorptionsbandkanten ist die Wellenlängendifferenz etwa zehnmal so groß. Je

mehr sich die Übergänge dem Kern nähern, desto kleiner wird der Einfluß der chem. Bindung. Dadurch wäre der kleine Wert bei der Verschiebung der  $K_{\alpha}$ -Linie gegenüber der Verschiebung der Absorptionsbandkanten durch die chem. Bindung zu erklären. Die Zunahme der Verschiebung mit steigender Atomnummer tritt bei den Bandkanten nicht auf. (Ztschr. f. Physik 33. 547—56. Upsala, Physikal. Inst.)

BECKER.

**R. A. Millikan und I. S. Bowen**, *Neue Aufschlüsse über Zwei-Elektronensprünge*. Vff. verweisen darauf, daß die im Heißfunkenspektrum studierten Atome bzw. Ionen derselben Elektronenkonfiguration, also z. B. Na,  $Mg^+$ ,  $Al^{++}$ ,  $Si^{+++}$  usw. (= „1 Valenz-Elektron-Atome“) auch bezüglich ihres opt. Spektrums dem im Röntgengebiet festgestellten Gesetz der „irregulären Dubletts“ gehorchen, d. h. ein gegebener Linientyp in den betreffenden Spektren liegt bei Frequenzen, deren Wert linear mit der Ordnungszahl ansteigt. Für die „2 Valenz- u. 3 Valenz-Elektronen-Atome“, also z. B. Mg,  $Al^+$ ,  $Si^{++}$  u. Al,  $Si^+$  usw. finden Vff. einen weiteren typ. Effekt, nämlich ein eng gestreiftes Linienaggregat (= flag). Es läßt sich zeigen, daß diese Linienaggregate durch den gleichzeitigen Sprung zweier Elektronen verursacht sein müssen. Die für dieselben gemessenen Frequenzen stellen die Summe der von beiden Elektronen betätigten Energiegewinne beim Doppelsprung dar. Vff. diskutieren näher die Energieniveaus, zwischen denen der gleichzeitige Sprung der beiden Elektronen stattfindet u. legen auf Grund atomtheoret. Betrachtungen dar, in welcher Weise es zu einem solchen Doppelsprung kommt. Vff. werfen die Frage auf, ob es angesichts dieser Tatsache, daß ein gleichzeitiger Sprung zweier Elektronen die Emission einer monochromat. Strahlung verursacht, überhaupt möglich ist, mittels Feststellung der Frequenzen emittierter Lichtwellen auf die energet. Veränderungen der Lage eines einzelnen oszillierungsfähigen Körpers innerhalb eines Atoms Rückschlüsse zu ziehen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 329—33. California-Inst.)

FRANKENBURGER.

**Paul D. Foote, T. Takamine und R. L. Chenault**, *Die Anregung verbotener Spektrallinien*. Vff. diskutieren die Fälle, in welchen das Bohrsche Auswahlprinzip nicht befolgt wird u. beobachten eine Anzahl von verbotenen Linien bei Hg, Cd u. Zn im positiven Raum einer Entladungsröhre mit Glühkathode, kleinem Spannungsabfall u. niedrigem Druck. Diese verbotenen Linien zeigten die höchste Intensität bei einer Stromstärk von 250 Milliamp./qcm. Mit zunehmender Stromstärke nimmt ihre Intensität rasch ab. (Physical Review [2] 26. 165—75. Washington, Bureau of Standards.)

BECKER.

**R. Mecke**, *Zum Nachweis des Verschiebungssatzes bei Bandenspektra*. Vf. weist die Gültigkeit des Verschiebungssatzes, welcher besagt, daß das Funkenspektrum eines Atoms mit dem Bogenspektrum der im period. System vorangehenden Elemente gewisse Ähnlichkeiten aufweist, auch für Bandenspektren nach. Die Ähnlichkeit des Spektrums eines ionisierten Mol. mit dem des entsprechenden Mol., welches das im period. System vorangehende Element enthält, wird an den Beispielen  $C^+ O$  u.  $BO$ , sowie  $N^+ N$  u.  $CN$  gezeigt. Die Bandenspektren des  $C^+ O$  u.  $BO$  lassen sich durch 3 Energieterme darstellen, deren Größen fast gleich sind. Desgleichen lassen sich für die Spektren von  $N^+ N$  u.  $CN$  2 Terme mit annähernd gleichen Werten aufstellen. Da sämtliche 4 Moll. 13 Elektronen enthalten, nimmt Vf. an, daß 2 Elektronen die K-Schale der beiden Atome aufbauen, 8 Elektronen eine gemeinsame Achterschale bilden, u. das 13. Elektron als Leuchtelektron das Mol. umkreist. Der Vergleich der Bandenspektren zeigt nur, daß die Erhöhung der Kernladung von 13 auf 14 keinen wesentlichen Einfluß auf die Frequenz besitzt. Die größere Ähnlichkeit von  $C^+ O$  mit  $BO$  als von  $C^+ O$  mit  $CN$  zeigt, daß die Ionisierung des CO auf Kosten des C-Atoms vor sich geht. (Naturwissenschaften 13. 698—99. Bonn, Physikal. Inst.)

BECKER-ROSE.



**H. Deslandres**, *Ergänzende Untersuchungen über die Struktur und die Verteilung der Bandenspektren*. Vf. setzt seine Studien über die Gesetzmäßigkeiten der Bandenspektren fort (vgl. S. 1655); er behandelt nun das infrarote Bandenspektrum des  $\text{NH}_3$  auf Grund der Messungen von SCHIERKOLK (Ztschr. f. Physik 29. 277; C. 1925. I. 467). Auch hier findet Vf. die gesetzmäßige Beziehung der Frequenzen der Absorptionsmaxima von der „Grundfrequenz“  $1062,5 \text{ \AA}$ . wieder; auch die Intervalle zwischen den sekundären Maxima genügen der Regel. Weiterhin werden vom Gesichtspunkt des Vf.s aus die infraroten Spektren von HF, HCl u. HBr diskutiert; es wird festgestellt, daß die Bandenfrequenzen der einzelnen Verbb. mit der Grundfrequenz derart verknüpft sind, daß sie sich durch Quotienten darstellen lassen, deren Zähler die Grundfrequenz u. deren Nenner die Ordnungszahl des schwereren, in den betreffenden Verbb. enthaltenen Atoms ist. Vf. gibt eine, im wesentlichen im Rahmen der früher von ihm entwickelten Vorstellungen enthaltene atomtheoret. Theorie des Emissionsmechanismus der Bandenspektren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 265—71.)

FRANKENBURGER.

**A. C. Menzies**, *Regelmäßigkeiten optischer Abschirmungskonstanten*. Mittels Anwendung der Relativitätsformel für Dubletts und Triplets:  $\delta \nu = K(Z - s)^4$ , worin  $\delta \nu$  das Frequenzintervall zwischen den Linien der Multipletts,  $Z$  die Ordnungszahl des betreffenden Atoms und  $K$  eine umgekehrt proportional der Hauptquantenzahl variierende Konstante bedeutet, werden die Abschirmungskonstanten  $s$  für Gruppen von Atomen berechnet. Es zeigt sich, daß innerhalb einer vertikalen chem. Untergruppe des period. Systems  $s$  direkt proportional mit der Ordnungszahl sich ändert und zwar sind diese Änderungen für mehrere dieser Untergruppen annähernd gleich beim Übergang von einem Element zum benachbarten; so ergibt sich für Änderungen von  $Z$  um 8, 18 und 32 Einheiten eine Änderung des  $s$ -Wertes um 5, 13 und 23 Einheiten. Die so erhaltenen Werte stimmen mit den nach einfachen Überlegungen zu erwartenden überein. Die Bedeutung der Formel wird im Hinblick darauf diskutiert, ob die Multipletts eher magnet. als relativist. Ursachen ihre Entstehung verdanken. (Philos. Magazine [6] 50. 414—22. Leeds, Univ.) FRKB.

**Arthur Bramley**, *Multiplettstruktur*. Mathemat. Entwicklungen, in denen mittels quantenmäßiger u. atomtheoret. Ansätze die Frequenzintervalle zwischen den Einzellinien der Multipletts verschiedener Atome berechnet werden. Ein Vergleich der berechneten mit den experimentellen  $\Delta \nu$ -Werten für Alkali- und Erdalkaliatome zeigt befriedigende Übereinstimmung. (Philos. Magazine [6] 50. 375—81. Princeton, Univ.)

FRANKENBURGER.

**G. Gianfranceschi**, *Über die Theorie des Zeemaneffekts*. Bemerkung zu der Notiz von HICKS. (S. 1336.) (Nature 116. 207—8. Rom, Univ.)

BECKER.

**R. de L. Kronig**, *Über die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeeman-komponenten*. II. (I. vgl. S. 7.) Es werden die Intensitätsverhältnisse in normalen Multipletts höherer Stufe korrespondenzmäßig behandelt u. gezeigt, warum sich der Gültigkeitsbereich der Formeln auch auf dieses Gebiet erstreckt. Weiter wird versucht, einen Zusammenhang zwischen der Größe der Multiplettintervalle u. dem Auftreten von Störungen festzustellen. (Ztschr. f. Physik 33. 261—72. Kopenhagen, Univ.)

BECKER.

**O. W. Richardson**, *Struktur im sekundären Wasserstoffspektrum*. Vf. setzt die Aufzählung der Linien des sekundären Wasserstoffspektrums (vgl. S. 137) und deren Einreihung in Serien fort. Hierbei werden verschiedene numer. Beziehungen der Einzelterme festgestellt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 108. 553—61. London, Kings Coll.)

FRANKENBURGER.

**T. Tanaka**, *Wellenlängen von zusätzlich auftretenden Linien im Viellinienspektrum des Wasserstoffs*. Vf. bringt eine Aufzählung zahlreicher (563) schwacher Spektrallinien, die im Viellinienspektrum des Wasserstoffs neben den stärkeren

Linien noch auftreten. Die entsprechenden, von MERTEN gemachten Aufnahmen sind mittels eines Konkavgitters gemacht; die Anregung des Wasserstoffs erfolgt bei relativ hoher Stromdichte in einer, mit enger Kapillare versehenen Vakuumröhre. Um alle, von Verunreinigungen herstammenden Linien als solche auszuschalten, wird eine Präzisionsbest. der OH-Banden ausgeführt, indem das Licht einer Knallglasflamme mittels eines Quarzspektographen spektr. aufgelöst wird. Durch Vergleich der letzteren Aufnahme mit dem Viellinienspektrum des H<sub>2</sub> gelingt die Feststellung, daß keine der Linien des H<sub>2</sub>-Spektrogramms mit den OH-Linien der Kontrollaufnahme ident. ist. Auch von anderen Verunreinigungen herrührende Linien sind nicht nachzuweisen, höchstens eine dem Hg zuzuschreibende Linie. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa  $\pm 0,04 \text{ \AA}$ . Gewisse (etwa 10) von andern Autoren beobachtete Linien sind nicht feststellbar; entweder rühren sie also von Verunreinigungen her oder sie treten unter anormalen Bedingungen auf. Die Messungen erstrecken sich von  $\lambda = 6572,01$  bis  $\lambda = 3952,48 \text{ \AA}$ . (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 108. 592—606. London, Kings College.) FRANKENBURGER.

**Ian Sandeman**, *Das sekundäre Spektrum des Wasserstoffs bei höheren Drucken*. Vff. photographiert das in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre zwischen W-Elektroden sich ausbildende Bogenspektrum und findet, daß es sich wesentlich von dem bei niedrigeren Drucken erhaltenen Viellinienspektrum unterscheidet. Vor allem wird eine, bei  $4532,58 \text{ \AA}$  beginnende, gegen Violett zu abschattierte Bande isoliert. Bei Anwendung der Formel von KRAMER u. PAULI ergibt sich für das Trägheitsmoment des die Bande emittierenden Mol. der Wert  $19,326 \times 10^{-41} \text{ gem}^2$ , was mit dem für ein stat. Modell eines H<sub>3</sub>-Mol. berechneten Wert übereinstimmt. Die von RICHARDSON u. TANAKA gefundenen Serienkombinationen finden sich in der gleichen Intensitätsverteilung in dem untersuchten Bogenspektrum vor. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 108. 607—16. St. Andrews, Univ.) FRANKENBURGER.

**George R. Harrison** und **J. C. Slater**, *Linienbreiten und Absorptionswahrscheinlichkeiten in Natriumdampf*. Vff. berechnen aus früheren experimentellen Messungen (vgl. S. 1331) den theoret. Wert der Halbwertsbreite einiger Absorptionslinien der Hauptserie des Na. Die Verbreiterung der ersten Linie ist etwa 100-mal so stark, wie man aus dem Starkeffekt erwarten würde. Die Breite der anderen Linien nimmt mit zunehmender Termnummer stark ab, wenn man mit hohem Dampfdruck arbeitet. Bei niedrigem Dampfdruck tritt die entgegengesetzte Erscheinung ein. Die Verbreiterung bei hohem Dampfdruck rührt von der Anwesenheit zweiatomiger Moll. her. Die Übergangswahrscheinlichkeit  $A_{i,j}$  u.  $B_{i,j}$  aus einem Zustand  $i$  in den Zustand  $j$  ist nur  $1/50$  von jener, welche man in einem Gas von gewöhnlichen atomaren Verhältnissen erwarten würde. Die Halbwertsbreite variiert annähernd mit der Quadratwurzel aus der Anzahl der absorbierenden Moll. Mit zunehmendem Dampfdruck nehmen die Na<sub>2</sub>-Moll. zu u. erreichen bei  $600^\circ$  einen Höchstwert. Daraus kann geschlossen werden, daß die Dissoziationsenergie des Na<sub>2</sub> beim absoluten Nullpunkt negativ ist. (Physical Review [2] 26. 176—88. HARVARD-Univ.) BECKER.

**S. Pina de Rubies**, *Über das Bogenspektrum des Scandiums*. Vff. benützt ein von URBAIN erhaltenes Präparat von Sc-Oxalat, führt es in Acetylacetonat über, das mehrfach im Vakuum sublimiert und umkrystallisiert wird und wandelt es in Oxyd um. Letzteres wird im Lichtbogen zur Emission seines Spektrums erregt. Es werden die  $\lambda \lambda > 3000 \text{ \AA}$  bis auf  $0,1 \text{ \AA}$  bestimmt, der mittlere Fehler für die Linien kleinerer Wellenlängen beträgt etwa  $0,03 \text{ \AA}$ . Es werden tabellar. 184 gemessene Linien nebst ihren Intensitäten aufgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 108—10.) FRANKENBURGER.

**H. Schmidt-Reps**, *Über das ultrarote Emissionsvermögen einiger Oxyde*. Chromoxyd, Ceroxyd, Thoroxyd u. Auermasse (Thoroxyd + 1% Ceroxyd) werden bei ver-

schiedenen Temp. zwischen 1000 u. 2000° auf ihr Emissionsvermögen von *ultra-roten Strahlen* untersucht. Mit dem Spiegelspektrometer von RUBENS wurden die Strahlen der Lichtquellen auf die Lötstellen eines Thermoelements konzentriert u. die Spannung des Elements, die durch eine Kompensationsmethode gemessen wurde, bestimmt. Es konnten sämtliche Spektralbereiche beobachtet werden. Die erhaltenen Werte wurden wegen des Verlustes durch Reflexion u. Absorption so korrigiert, wie es infolge einer Eichung mit der Strahlung eines schwarzen Körpers sich als erforderlich erwies. Die Ergebnisse sind auf 10% im ultraroten u. auf 15% im sichtbaren Lichte genau. Auermasse u. Thoroxyd zeigen in der Absorptionskurve starke Selektivität der Strahlung, während das Absorptionsvermögen von Chromoxyd u. Peroxyd nicht so stark veränderlich ist. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 322—25.)

HANTKE.

**R. V. Zumstein**, *Das Absorptionsspektrum von Bleidampf im Ultraviolett*. Es wird bei Temp. bis 1600° das Absorptionsspektrum des Pb zwischen 5000 u. 2000 Å bestimmt. Dabei werden 34 Linien vermessen u. eingeordnet, von denen 20 neu sind. Ferner wird das Bogenspektrum des Pb bei 100 Ampère bis 2000 Å aufgenommen. (Physical Review [2] 26. 189—94. Univ. of Michigan.) BECKER.

**W. F. Meggers**, *Multipletts im Spektrum des ionisierten Vanadiums*. (Vgl. S. 890.) Es werden 33 Multipletts des Vanadinspektrums angegeben, die als Kombinationen von Quintett- u. Triplettermen gedeutet werden. (Ztschr. f. Physik 33. 509—28. Washington, Bureau of Standards.)

BECKER.

**J. C. McLennan** und **A. B. McLay**, *Über das Serienspektrum des Goldes*. Vf. untersuchen das Spektrum des Au, um aus den sich ergebenden Serienbeziehungen Aufschlüsse über die Struktur des Au-Atoms zu erhalten. Es wird eine Methode angegeben, mittels derer die Linienabsorption durch metall. Dämpfe von Au, Ag und Cu im Schumanngebiet (kurzwelliges Ultraviolett) gemessen werden kann. Es werden die verschiedenen Wellenlängen und ihre Deutung auf Grund des Serienschemas tabellar. aufgeführt; wie gemäß der Bohrschen Theorie zu erwarten ist, stellt das Bogenspektrum eine Kombination von Dublettsystemen dar. Es wird gezeigt, daß zwischen den Termsystemen des Au I, Cu I u. Zn II enge Analogien bestehen, die für die Systeme des Ag I und Cd II nicht zu gelten scheinen. Aus den Beobachtungen läßt sich schließen, daß die Ionisierungsspannung des Au-Atoms 9,25 V beträgt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 108. 571—82. (Toronto Univ.)

FRANKENBURGER.

**G. Bruhat** und **M. Pauthenier**, *Theoretische Untersuchung der Bande 320 μμ des Schwefelkohlenstoffs*. (Vgl. S. 891.) Vf. stellt fest, daß der Dampf des CS<sub>2</sub> ein Bandenspektrum in Absorption aufweist, welches in Einzellinien auflösbar ist; er berechnet die Feinstruktur derselben. Die Breite des Absorptionsgebietes des fl. CS<sub>2</sub> beträgt etwa 220 Å; ihre Struktur läßt mit Sicherheit daraufschließen, daß sie durch eine Überlagerung der bei der Verflüssigung sich verbreiternden Absorptionslinien des CS<sub>2</sub>-Dampfes entsteht. Vf. ordnet die Linien in 5 Terme ein, bestimmt den Extinktionskoeffizienten zu 0,02 u. berechnet hieraus die anormale Dispersion; diese stimmt mit den beobachteten Werten befriedigend überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 104—05.)

FRANKENBURGER.

**Frederick K. Bell**, *Die infraroten Absorptionsspektren von organischen Ammoniakderivaten. I. Anilin und einige Mono- und Dialkylaniline*. Zur Unters. gelangten die Absorptionsspektren von Anilin u. einigen Derivv. im Gebiet zwischen 1,0 bis 12,0 μ, nachdem Vf. auf die analyt. Bedeutung der genauen Kenntnis der Spektren dieser Verb. wegen ihrer Rolle in der Biologie u. Medizin verwiesen hat. Es folgt genaue Beschreibung u. Abbildung der Apparatur. Die Spektren wurden gemessen bei *Anilin, Monomethylanilin, Dimethylanilin, Methyläthylanilin, Monoäthylanilin, Diäthylanilin, Mono-n-propylanilin, Di-n-propylanilin, Mono-n-butylanilin,*

*Di-n-butylanilin* u. *i-Amylanilin*. Die substituierten Aniline haben mit Anilin folgende Banden gemeinsam: eine dunkle Bande bei  $6,1 \mu$ , hellere Banden bei  $2,3 \mu$ ,  $5,1 \mu$ ,  $10,0 \mu$  (nur Diäthylanilin hat diese Bande nicht),  $6,6 \mu$  u.  $8,6 \mu$ . Die  $11,3 \mu$ -Bande des Anilins ist bei den substituierten Anilinen nach  $11,5$  oder  $11,6 \mu$  verschoben, mit Ausnahme des Di-n-propylanilins, wo zwei Banden,  $11,3$  u.  $11,7 \mu$ , erscheinen. Die  $3,2 \mu$ -Bande des Anilins erscheint bei allen Derivv. konstant bei  $3,3 \mu$ . Zwischen  $3,5$  u.  $12,0 \mu$  sind alle untersuchten Spektren ziemlich ähnlich; die größten Unterschiede liegen zwischen  $2,7$  u.  $3,4 \mu$ . CORLENTZ (CARNEGIE Inst. Pub. 35 [1905]) hat schon erkannt, daß die  $2,98 \mu$ -Bande des  $\text{NH}_3$  nicht dem W., welches eine Bande bei  $3,0 \mu$  hat, zuzuschreiben ist; bestätigt wird diese Ansicht durch die Absorptionskurven des Anilins u. der monosubstituierten Aniline, die alle zwischen  $2,7$  u.  $2,9 \mu$  eine deutliche Bande zeigen; beim Anilin ist diese Bande sehr dunkel, bei den Monoalkylanilinen bedeutend heller, während sie bei den Dialkylanilinen prakt. fehlt.  $\text{NH}_3$  hat bei  $2,98 \mu$  eine einzelne dunkle Bande; durch Einführung einer Phenylgruppe wird diese Bande nach  $2,8 \mu$  verschoben u. aufgehellt, während gleichzeitig die Benzolbande  $3,25 \mu$  erscheint; durch Einführung eines Alkyls wird die  $2,8 \mu$ -Bande noch heller, während die Benzolbande nach  $3,3 \mu$  verschoben wird; bei Einführung eines zweiten Alkyls verschwindet die  $2,8 \mu$ -Bande, während die  $3,3 \mu$ -Bande dunkler wird. Die  $3,3 \mu$ -Bande der Mono- u. Dialkylaniline ist das Mittel zwischen der  $3,25 \mu$ -Bande des Bzl. u. der  $3,43 \mu$ -Bande des Methyls u. kann als Kombination dieser beiden Banden aufgefaßt werden. — Die vorliegenden Daten ermöglichen die qualitative spektroskop. Unterscheidung des Anilins von sekundären u. tertiären Alkylanilinen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2192—207. Baltimore [Maryland], JOHN HOPKINS Univ.) ZANDER.

T. Thorne Baker und L. F. Davidson, *Änderungen in der Ultraviolettabsorption der Gelatine*. Vff. stellen fest, daß das Absorptionsspektrum der Gelatine im Ultraviolett in charakterist. Weise sich ändert, je nachdem, auf welcher Seite des isoelekt. Punktes sie sich befindet. Dies deutet darauf hin, daß die verschiedenen  $\text{pH}$ -Werte mit einer Änderung des chem. Charakters verknüpft sind. Nimmt man den isoelekt. Punkt zu  $4,7$  an, so tritt nach dessen Überschreitung eine deutliche Zunahme der Absorption der Gelatine von  $3500 \text{ \AA}$  gegen Rot zu ein, während eine Verminderung des  $\text{pH}$ -Wertes eine Zunahme der Absorption im Gebiet der kürzeren Wellenlängen bewirkt. (Nature 116. 172.) FRANKENBURGER.

Richard Gans, *Die molekulare Lichtstreuung in festen isotropen Körpern und Flüssigkeiten*. (Vgl. S. 1509.) Theoretisch. (Ann. der Physik [4] 77. 317—24.) STEI.

Charles Chéneau, *Über einige Eigenschaften optisch trüber fester Harze*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 136; C. 1925. I. 1847.) Die künstlichen oder natürlichen opt. trüben Harze gehorchen den allgemeinen Gesetzen opt. trüber Medien mit großen Teilchen, insbesondere gilt die Rayleighsche Absorptionsformel für verschiedene Farben. (C. d. l'Acad. des sciences 180. 1105—6.) CASSEL.

C. V. Raman und L. A. Ramdas, *Die Zerstreuung des Lichtes an Flüssigkeits-Grenzflächen und ihre Beziehung zur Oberflächenspannung*. I. Vff. untersuchen die opt. Eigenschaften der Grenzflächen von Fl.; in vorliegender Abhandlung werden die Vorgänge an metall. Fl. behandelt. Die Verss. werden mit Hg-Oberflächen ausgeführt; das Metall wurde durch chem. Methoden u. wiederholte, sorgfältige Dest. im Vakuum von Staub u. anderen, die Oberflächeneffekte störenden Substanzen befreit. Bei starker Beleuchtung mit einem Strahlenbündel wird das Licht nach allen Richtungen hin zerstreut; dies ist vermutlich durch die Wärmebewegung der Moll. verursacht, wie sie sich in der Oberflächenspannung der Fl. bemerkbar macht. Die Intensität der bläulich weißen Opaleszenz der bestrahlten Hg-Oberflächen wird gemessen u. im einzelnen beschrieben, wie der Polarisationszustand u. die Intensitätsverteilung des nach verschiedenen Richtungen abgebeugten Lichtes mit

Änderungen des Polarisationszustandes u. der Einfallsrichtung des auftretenden Lichtstrahles variieren. Vff. zeigen photograph. Aufnahmen der Zerstreuungsercheinungen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 108. 561—71. Calcutta, Univ.)

FRANKENBUBGER.

**Bergen Davis**, *Eine Beziehung zwischen den kritischen Potentialen und den Brechungsindizes der Elemente und Verbindungen*. Die Lorentzsche Dispersionsformel enthält die krit. Resonanzfrequenzen. Vf. berechnet aus der Dispersionsformel den Brechungsindex von H<sub>2</sub>, Zn, Cd, Hg, C, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, S, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, indem er das gemessene Resonanzpotential in die Formel einsetzt. Es wird eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten erhalten. Bei den Edelgasen He, Ne, A stimmt die Formel jedoch nicht. Ferner wird bei einer Anzahl von Verb. der Brechungsindex berechnet, indem angenommen wird, daß die Bildungswärme sich aus der Energieänderung der Valenzelektronen ergibt u. daß bei Berücksichtigung dieser Voraussetzung der Brechungsindex einer Verb. additiv aus den Brechungsindizes der einzelnen Komponenten berechnet werden kann. Die Berechnung stimmt bei folgenden Verb. gut mit den experimentellen Messungen überein: N<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OH, Essigsäure, Äthylenoxyd, n-Butylalkohol, Bzl., Pentan, Hexan, Dekan, HCl, CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, CHBr<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br, HBr, CH<sub>3</sub>J, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Physical Review [2] 26. 232—40. Columbia, Univ.)

BECKER.

**M. Rakusin**, *Über das optische Drehungsvermögen der Arabinsäure und der Arabinate der Alkalimetalle*. Gummi arabicum ( $[\alpha]_D = -24,8^\circ$ ) wurde mit HCl behandelt u. die Arabinsäure mit A. gefällt.  $[\alpha]_D = -27,86^\circ$ . Die  $[\alpha]_D$  der Arabinate der Alkalimetalle ist geringer als die der Arabinsäure; sie steigt gesetzmäßig mit dem At.-Gew. des Metalls.  $[\alpha]_D$  des Li-Salzes =  $-17,81^\circ$ ; NH<sub>4</sub>- =  $-19,81^\circ$ ; Na- =  $-21,67^\circ$ ; K- =  $-23,06^\circ$ . (Biochem. Ztschr. 160. 285—87.) LOHMANN.

**W. Kapuscinski**, *Die Fluorescenz des Cadmium-Dampfes*. Vf. untersucht die Fluorescenz von Cd-Dampf, indem in einen sorgfältig von Gasen befreiten Quarzkolben einige mg Cd hineindest. werden, das Quarzgefäß zwecks Verdampfung des Cd erhitzt wird u. mittels einer Quarzlinse das Licht eines kondensierten Funkens, Lichtbogens oder einer Hg-Lampe durch das Gefäß geworfen wird. Es tritt hierauf eine bläuliche Fluorescenz des Cd-Dampfes auf; sie beginnt von einer Temp. von 450° an sichtbar zu werden u. verstärkt sich mit Steigerung der Temp. auf 600—750°; bei höheren Temp. ist sie infolge der Temp.-Strahlung des Ofens schwer zu beobachten, jedoch scheint sie bis 950°, wenn auch schwächer, noch vorhanden zu sein. Sowohl die kondensierten Funken zwischen Cd-, Zn-, Al-, Mg-, Cu-, Pb-, Sn-, C- u. Fe-Elektroden als auch Fe- u. Cd-Bögen, sowie die Hg-Lampe veranlassen das Auftreten der Fluorescenz. Besonders stark wird sie durch das Licht der Cd-Funken, sehr schwach nur durch das der Mg-Funken, garnicht durch das des Kohlebogens angeregt. Das Erregungsgebiet der Fluorescenz scheint also ziemlich breit zu sein, liegt aber sicher unterhalb 3000 Å, da Uviolglas an Stelle von Quarz die Fluorescenz sofort erlöschen läßt. Zugabe geringer Mengen anderer Gase schädigt ebenfalls die Fluorescenz: die beim 14std. Erhitzen des Quarzgefäßes mit einer Gasflamme durch die Quarzwand eindiffundierende, geringe Menge von H<sub>2</sub> vernichtet die Leuchterscheinung vollständig. Die spektrograph. Analyse des Fluorescenzspektrums läßt es als breites, kontinuierliches, von 5000—3950 Å reichendes Band erkennen, dessen Maximum bei etwa 4630 Å liegt u. das allmählich an Intensität nach der kurzwelligeren Seite hin sich abschwächt. Dieser Typ des Spektrums ist dem Fluorescenzspektrum des Hg-Dampfes analog. (Nature 116. 170. Warschau, Univ.) FRBU.

**K. F. Bonhoeffer**, *Chemiluminescenzen mit aktivem Wasserstoff*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 113. 199; C. 1925. I. 347.) Vf. beobachtet ausgesprochene Chemi-

lumineszenzen bei der Berührung des akt. Wasserstoffes mit erhitztem Glase — Emission der *D*-Linie, Auftreten eines metall. Beschlages durch Red. des Glases — mit Alkalimetallen u. Hg, die sich unter katalyt. Entaktivierung des Gases entsprechend erhitzen, Fluoreszenzen u. Phosphoreszenzen mit Anthracen, sulfid. Phosphoren — ausgenommen die Tiedeschen Phosphore — u. erhitztem Quarzglas. Es zeigt sich, daß zur Anregung der genannten Erscheinungen direkte Berührung mit dem akt. Gase nötig ist; werden die betreffenden Stoffe in dünnwandige Quarzgefäße eingeschmolzen in den Gasstrom gebracht, so bleibt jeglicher Effekt aus. Dasselbe erfolgt durch „Ausfrieren“ u. durch Einführen eines Pt-Drahtes vor der Rk.-Stelle, während durch Zusatz von wenig O<sub>2</sub> eine Belebung der Erscheinungen bewirkt wird. Aufnahmen mit einem Steinheilschen Quarzspektrographen ergeben, daß der akt. Wasserstoff selbst im Ultraviolett mit der Wasserbande 3064 Å. nachleuchtet u. daß bei Hg — jedoch nur über dem kondensierten Metalle — die Hydridbanden gemeinschaftlich mit der Resonanzlinie 2537 auftreten. Bei Na kommt das zweite Glied der Hauptserie 3303 — wohl infolge zu geringer Intensität — nicht zur Abbildung. Wird der Mechanismus der Lichtanregung so gedeutet, daß jeweils zwei freie At. in einem Dreierstoß mit einem dritten zusammen treffen, wobei dieses dritte einen Teil der Rekombinationswärme gequantelt aufnimmt u. dadurch das Fortbestehen der geb. Mol. ermöglicht, so befriedigt das für die Anregung der *D*-Linie u. der Wasserbande, führt jedoch beim Hg zu widersprechend hohen Werten der Dissoziation des H<sub>2</sub>, eine Schwierigkeit, aus der allerdings, soll nicht die angenommene Atomarität des akt. Wasserstoffes fallen gelassen werden, die Konstruktion stark endothermer, metastabiler Hg-Hydridgebilde, die zur Anregung der Linie 2537 führen könnten, herauszuhelfen scheint, jedoch, weil sie an der Erfahrung nicht prüfbar ist, von Vf. nicht weiter diskutiert wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 391—400. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.)

GOLTERMANN.

Ernest Orlando Lawrence, *Der lichtelektrische Effekt in Kaliumdampf als eine Funktion der Frequenz des Lichtes*. Vf. bestimmt den im K-Dampf auftretenden lichtelektr. Effekt als Funktion der Wellenlänge der erregenden Strahlung. Zwecks Vermeidung störender thermion. Effekte und durch „Streulicht“ an den Elektroden der Ionisierungskammer bewirkter Photoeffekte ist die Versuchsanordnung derart gewählt, daß ein Strahl von K-Dampf erzeugt wird, der sich an einer mit fl. Luft gekühlten Fläche niederschlägt. Ein von einem Fe-Bogen stammendes, durch einen Monochromator auf Bereiche von 40—80 Å beschränktes Strahlenbündel wird mittels einer opt. Anordnung von Quarzlinsen und Blenden derart quer durch den K-Dampfstrahl geworfen, daß reflektierte und Streustrahlung sowie eine Beleuchtung der Elektroden der Ionisierungskammer nach Möglichkeit vermieden wird. Nach Durchtritt durch den Dampfstrahl tritt der Strahl in eine lichtelektr. Zelle; in dieser wird seine Intensität mittels Photostromes bestimmt. Die positiven Ionen, die sich infolge eines lichtelektr. Effektes im K-Dampf bilden, werden in einer Ionisierungskammer mittels eines beschleunigenden Potentials zu einer Auffangplatte getrieben; die Intensität dieses Photostromes wird ebenfalls mittels Elektrometers gemessen. Es zeigt sich, daß Strahlung von  $\lambda > 2610$  Å keinen ionisierenden Effekt im K-Dampfstrahl hervorruft, und daß die von diesem Schwellenwert ab einsetzende Ionisierung um so intensiver wird, je kürzer die Wellenlängen der erregenden Strahlung sind. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch mit der Bohrschen theoret. Deutung der spektr. Daten für atomares K, welche einen lichtelektr. Schwellenwert von 2856 Å erwarten läßt. Eine Deutung des experimentellen Befundes wäre die, daß im K-Dampf Aggregate von K-Atomen, vermutlich K<sub>2</sub>-Molekeln vorhanden sind, deren Dissoziationsenergie etwa 0,4 V beträgt und daß diese Moll. leichter zur lichtelektr. Ionisierung zu bringen sind als die K-Atome. Auch spektr.

Daten sprechen für das Vorhandensein mehratomiger Moll. in Alkalidämpfen. (Philos. Magazine [6] 50. 345—59. Yale, Univ.; Sloane Lab.) FRANKENBURGER.

**Rudolf Suhrmann**, *Rote Grenze und Austrittsarbeit lichtelektrischer Elektronen*. Es werden die lichtelektr. Empfindlichkeitskurven von *Pt*, *Au* u. *Ag* bei verschiedener Gasbeladung aufgenommen u. unter Anwendung der Theorie der Glüh-elektronen auf den lichtelektr. Effekt „lichtelektr. Geraden“ berechnet, welche für das lichtelektr. Verh. eines Metalles charakterist. sind. Aus den Konstanten dieser Geraden kann man die Austrittsarbeit lichtelektr. Elektronen u. die rote Grenze beim absol. Nullpunkt berechnen. Mittels der „lichtelektr. Geraden“ kann man eine Temperaturskala definieren u. Photozellen als Gesamtstrahlungs-pyrometer benutzen. Die Ergebnisse sind ausführlich in Kurven u. Tabellen wiedergegeben. (Ztschr. f. Physik 33. 63—84. Breslau.) BECKER-ROSE.

**H. Dember**, *Über eine Beeinflussung der lichtelektrischen Elektronenemission durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen*. Vf. untersucht die Beeinflussung der lichtelektr. Elektronenemission durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen, indem er einmal den reinen lichtelektr. Strom bei Bestrahlung einer Al-Platte mit Licht, das zweitemal den sekundären Elektronenstrom beim Bombardement der Al-Platte mit Kathodenstrahlen u. das drittemal den gesamten Elektronenstrom bei Bestrahlung der Al-Platte mit Licht u. Kathodenstrahlen mißt. Es zeigt sich, daß die Elektronenemission bei Bestrahlung mit Licht u. Kathodenstrahlen größer war als die Summe dieser beiden Einzelwirkungen, indem noch ein lichtelektr. Zusatzstrom hinzukommt. Dieser Zusatzstrom zeigt in seiner Abhängigkeit vom Glüh-elektronenstrom ein Maximum, was dafür spricht, daß eine bestimmte Lichtintensität nur eine bestimmte Anzahl von Elektronen auslösen kann. Während der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen erstreckt sich die lichtelektr. Empfindlichkeit des Al bis zu den roten Lichtstrahlen. Das mit Elektronen bombardierte Metall nähert sich also in seinen lichtelektr. Eigenschaften den Alkalimetallen. (Ztschr. f. Physik 33. 529 bis 532. Dresden, Techn. Hochschule.) BECKER.

**Z. Gyulai**, *Zum Absorptionsvorgang in lichtelektrisch leitenden NaCl-Krystallen*. (Vgl. S. 454.) Vf. vermißt die Kurve der selektiven opt. Absorption im lichtelektr. leitenden *NaCl*, nachdem der Krystall vorher mit lichtelektr. wirksamen Licht bestrahlt worden war. Gegenüber dem unerregten *NaCl* zeigt die Absorptionskurve des erregten Krystalls eine Erniedrigung im Maximum u. eine Verbreiterung gegen das langwellige Ende des Spektrums. Man kann die sich überlagernden Absorptionskurven der erregten u. unerregten Zentren rechner. voneinander trennen u. ihr Zahlenverhältnis bestimmen. Maximal können 60% der vorhandenen Zentren erregt werden. Wie die selektive Absorption beruht auch die Wrkg. von langwelligem Licht, welches den erregten Krystall in den unerregten Anfangszustand zurückversetzt u. im elektr. Feld den positiven Primärstromanteil fließen läßt, auf quantenhafter Lichtabsorption. Dabei liefert ein  $h\nu$  des langwelligeren Lichtes im positiven Primärstrom eine Elektrizitätsbewegung von der gleichen Größe, wie ein  $h\nu$  des kurzwelligen Lichtes bei der Auslösung des negativen Primärstroms. (Ztschr. f. Physik 33. 251—60. Göttingen, Univ.) BECKER.

## A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

**Alfred Wolf**, *Eine Theorie der elektrischen Leitfähigkeit in Metallen*. Es wird eine Theorie unter der Annahme abgeleitet, daß die Elektronen eine kinet. Energie besitzen, welche sich aus der thermoion. Austrittsarbeit berechnen läßt u. daß sie sich in Bahnen bewegen, welche ein Gitter mit konstanten Gitterabständen bilden. Die Rechnung wird an *Na*, *K*, *Cu*, *Ag*, *Au* durchgeführt. (Physical Review [2] 26. 256—60. Univ. of Pennsylvania.) BECKER.

**R. T. Lattey**, *Der Durchgang eines Wechselstromes durch Schwefelsäure*. Vf. untersucht die elektr. Bedingungen beim Durchgang eines Wechselstromes durch wß.  $H_2SO_4$ ; infolge der Polarisationserscheinungen vermag die elektrolyt. Zelle, je nach Vorbehandlung der verwendeten Pt-Elektroden und nach der Frequenz des angelegten Wechselstromes hierbei als Kondensator zu wirken. Die Kapazität  $C$ , die Periodizität  $p$  und der Widerstand  $S$  scheinen dabei durch die Gesetzmäßigkeiten:  $pC = A + pB$  und  $pS = D$  verknüpft zu sein, wobei  $A$ ,  $B$  und  $D$  Konstanten sind, deren Größe durch die Natur der Elektrodenoberflächen bestimmt ist. (Philos. Magazine [6] 50. 444—53. Oxford, The Electric. Lab.) FRBR.

**Stefan Meyer**, *Bemerkung zu den Magnetisierungszahlen seltener Erden*. Ergänzend zu seiner früheren Arbeit (Physikal. Ztschr. 26. 51; C. 1925. I. 1569) weist Vf. darauf hin, daß die von ihm benutzten Präparate seltener Erden geringe Beimengungen anderer seltener Erden besaßen, was einige Änderungen für die Magnetisierungszahlen bzw. die Magnetonenzahl mit sich bringt. (Physikal. Ztschr. 26. 478—79. Wien.) FRANKENBURGER.

**Marcel Peschard**, *Über die Magnetisierung der Eisen-Nickellegierungen (Paramagnetische Eigenschaften)*. (Vgl. S. 1661.) Unters. der magnet. Eigenschaftsänderungen von Fe-Ni-Legierungen bei verschiedenen Temp. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 99—101.) FRANKENBURGER.

**W. T. David**, *Der Einfluß infraroter Strahlung auf die Verbrennungsgeschwindigkeit entzündbarer Gasgemische*. Vf. unternimmt Verss., um die Frage zu entscheiden, ob Eintritt infraroter Strahlung in entzündbare Gasgemische die Verbrennungsgeschwindigkeit zu erhöhen vermag. Die Gasgemische sind in Bomben enthalten; die nach erfolgter elektr. Zündung sich ergebende Verbrennungsgeschwindigkeit wird durch Verfolgung des Druckanstiegs mittels eines opt. Indicators bestimmt. Es werden 2 Versuchsanordnungen benützt. In der einen wird die Strahlung eines elektr. geheizten Ni-Chrom-Drahtes durch ein Fluorit- oder Quarzfenster in das Explosionsgefäß geworfen. Die Verss. werden derart ausgeführt, daß die Zeitdruckkurven miteinander verglichen werden, welche 1. ohne, 2. mit eintretender infraroter Strahlung von dem explodierenden Gemisch erhalten werden. In der zweiten Anordnung werden die Gasgemische in einem Gefäß zur Explosion gebracht, dessen Innenflächen versilbert sind u. daher durch Polieren oder Berußen derart verändert werden können, daß sie die von den brennenden Gasen emittierte infrarote Strahlung reflektieren oder absorbieren. Es werden die Zeitdruckkurven für die Explosionen im polierten u. berußten Gefäß miteinander verglichen. Es werden Verss. mit  $H_2$ /Luft, CO/Luft u.  $CH_4$ /Luftgemischen ausgeführt. In allen Fällen, in denen die von außen eingestrahelte (Anordnung 1) oder verstärkte (Anordnung 2) Strahlung derart beschaffen ist, daß sie von den brennbaren Gasen absorbiert zu werden vermag, erfolgt eine Erhöhung der Verbrennungsgeschwindigkeit. Demnach scheint die intramolekulare Energie (Rotations- u. Schwingungsenergie) der reagierenden Moll. der oder einer der ausschlaggebenden Faktoren beim Verbrennungsvorgang zu sein. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 108. 617—27. Leeds, Univ.) FRANKENBURGER.

**O. C. de C. Ellis und R. V. Wheeler**, *Flammenbewegung in geschlossenen Gefäßen*. Beschreibung u. Wiedergabe von Lichtbildaufnahmen zur Ermittlung der Zeit u. des Weges der Fortpflanzung von Flammerscheinungen, wie sie beim Entzünden explosiver Gasgemische durch den elektr. Funken in geschlossenen Räumen auftreten. Die Aufnahmen erfolgten in Abständen von 4,58 Millisekunden bei 1,69 Millisekunden Belichtungsdauer in wagerechter u. senkrechter Ebene in kugelförmigen u. cylindr. Gefäßen unter Verschiebung der Zündstelle. (Fuel. 4. 356—61. Dep. of Fuel Techn., Sheffield Univ.) WOLFFRAM.



**Harald Helberg**, *Erstarrungskurve der Lösungen von Natriumnitrit in Wasser*. Die Eisausscheidung findet in 9,8%ig. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. bei -5,0° statt, in 12,65%ig. bei -7,0°, in 16,1%ig. bei -10,0°, in 17,35%ig. bei -11°, in 20,35%ig. bei -14°, in 30,8%ig. bei -20,5°; durch Extrapolation findet man die Zus. des Kryohydrats (38,0% NaNO<sub>2</sub>) u. seinen E.: -26°. Die molekulare Depression beträgt 1,82—1,98°, hat also die übliche Größe, wodurch die entgegengesetzte Behauptung OSWALDS (Ann. de Chimie [9] 1. 31; C. 1914. I. 1151) widerlegt wird. (Ann. de Chimie [10] 4. 121—25. Rjukan, Chem. Lab. der Nitratfabriken.)

BIKERMAN.

**K. Nesselmann**, *Über die spezifische Wärme von Luft*. Aufbauend auf die Ergebnisse von R. PLANK (Ztschr. f. techn. Physik 5. 397 [1924]), daß sich die spezif. Wärme von Wasserdampf u. Ammoniak als Funktion von  $v T^{n+1}$  u.  $\beta = \frac{v-b}{v}$  darstellen läßt, findet Vf., daß die spezif. Wärme von Luft im Bereich von 0—200 at u. -79,3 bis +250° sich mit genügender Genauigkeit berechnen läßt nach der Gleichung:  $c_p = c_p^0 + \frac{4,76 \beta - 2,84}{v T^{1,5} - 4,34}$ . (Ztschr. f. techn. Physik 6. 151—53.

Danzig, Techn. Hochschule.)

HANTKE.

**Witold Jazyna**, *Bemerkung über die  $C_m T$ - oder  $C_m \Theta$ -Diagramme und über die wahre (augenblickliche) spezifische Wärme*. Zur Berechnung der mittleren spezif. Wärme  $C_m$  aus den  $c T$ -Diagrammen müssen diese planimetriert werden. Man kann aber auch die wahre spezif. Wärme  $c$  aus den  $C_m T$ - oder  $C_m \Theta$ -Diagrammen berechnen. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 261—62.)

BECKER.

**M. Grenet**, *Über die Rückverwandlung in den stabilen Zustand unter Wärmeabsorption in chemischen Systemen bei der Abkühlung*. Die Arbeit beschäftigt sich mit den Zustandsänderungen eines Stoffes beim Abkühlen u. insbesondere mit den bei diesen Umwandlungen auftretenden calorischen Effekten. Vf. zeigt, daß unter gewissen Bedingungen bei der Abkühlung von W. in der Nähe von 4° der Vorgang mit Wärmeabsorption verbunden ist, desgleichen die Umwandlung von  $\delta$ -Eisen in  $\gamma$ -Eisen bei Abkühlung von 1450° auf 925°. (Rev. de Métallurgie 22. 472 bis 475.)

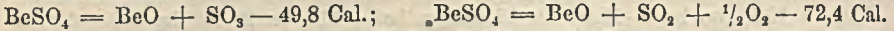
HANTKE.

**Germaine Marchal**, *Untersuchungen über die Zersetzung der Metallsulfate durch Wärme*. Die für die thermodynam. Behandlung der Dissoziation nötige Bildungswärme von BeSO<sub>4</sub> wurde aus folgenden neu gemessenen Wärmetönungen berechnet:

1. BeO (fest) + 2HF (gel.) = BeF<sub>2</sub> (gel.) + H<sub>2</sub>O + 23,3 Cal.
2. BeO·H<sub>2</sub>O (fest) + 2HF (gel.) = BeF<sub>2</sub> (gel.) + 2H<sub>2</sub>O + 20,35 Cal.
3. BeO·II<sub>2</sub>O (fest) + 2HCl (gel.) = BeCl<sub>2</sub> (gel.) + 2H<sub>2</sub>O + 13,65 Cal.
4. BeSO<sub>4</sub> (gel.) + BaCl<sub>2</sub> (gel.) = BeCl<sub>2</sub> (gel.) + BaSO<sub>4</sub> (gefällt) + 6,97 Cal.
5. BeSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (fest) + n NaOH (gel.) =  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (gel.) + BeO (gel.) + H<sub>2</sub>O + (n-2) NaOH + 17,5 Cal.
6. BeSO<sub>4</sub> (fest) + n NaOH (gel.) =  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (gel.) + BeO (gel.) + H<sub>2</sub>O + (n-2) NaOH + 34,5 Cal.
7. BeSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (fest) + aq = BeSO<sub>4</sub> (gel.) + 1,5 Cal.

Das mit BeO·H<sub>2</sub>O bezeichnete gefällte Berylliumhydroxyd enthielt zufolge der Analyse 1,14 H<sub>2</sub>O. Man mußte im Vers. 7. die Lösungswärme des hydratisierten Salzes bestimmen (was die Best. der Hydratationswärme aus 5. u. 6. notwendig machte), weil das wasserfreie Sulfat sich zu träge auflöst. Für die Bildungswärme des festen BeO wird 131,3 Cal. (vgl. COPAUX u. PHILIPPS, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 579; C. 1923. I. 1387) angenommen; übrige Wärmetönungen werden der Thermochemie von BERTHELOT entnommen. Für die Bildungswärme von BeSO<sub>4</sub> ergibt sich 273,3 Cal. Mit Hilfe des Thomsenschen Wertes für die Lösungswärme

von BeO in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> berechnet sich diese Bildungswärme zu 272,9 Cal. Es folgt für die Dissoziation:



Aus den Lösungswärmen von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, BeSO<sub>4</sub> u. des Doppelsalzes K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·BeSO<sub>4</sub> wurde gefunden: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + BeSO<sub>4</sub> = K<sub>2</sub>Be(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 8,4 Cal.; desgleichen für BeSO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O = BeSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O + 14,7 Cal. — Der Mitteilung geht voran eine ausführliche Literaturübersicht bezgl. der Wärmezersetzung der Sulfate. (Journ. de Chim. physique 22. 325—48. Paris, Collège de France.) BIK.

**Georges Boitard**, *Die chemische Theorie der korrespondierenden Zustände*. Da das Gesetz der übereinstimmenden Zustände nicht erfüllt wird, so muß die Zustandsgleichung mehr als 3 individuelle Parameter ( $T_c$ ,  $p_c$ ,  $v_c$ ) enthalten; da es für Körper derselben Familie (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F usw.) beinahe erfüllt ist, so sind der 4. u. folgende Parameter nicht streng individuell, sind vielmehr eine Eigenschaft der Körperklasse. — Für die Größe  $L/p_c \cdot v_c$  ( $L$  die Verdampfungswärme,  $p_c$  u.  $v_c$  krit. Druck bezw. Vol.) wird die Bezeichnung „reduzierte Verdampfungswärme“ eingeführt. (Journ. de Chim. physique 22. 349—52. Saint-Contest.) BIKERMAN.

**A. Leduc**, *Die Formeln oder Gleichungen für den Gaszustand*. Histor. Rückblick auf die Entw. der Zustandsgleichungen bis VAN DER WAALS u. CLAUSIUS, Aufstellung einer empirischen Gleichung, welche sich den Beobachtungen an CO<sub>2</sub> gut anschließt, Diskussion der neueren Formeln von KAMMERLINGH ONNES, REINGANUM u. a. insbesondere der auf der Assoziationshypothese beruhenden Gleichung von J. DUCLAUX. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 36. 166—69. 197—205. Paris, Univ.) CASSEL.

### A<sub>2</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

**G. Stadnikow und N. Gawrilow**, *Methode zur technischen Herstellung kolloider Eisenhydroxydlösungen*. Die Methode beruht auf der Oxydation einer Eisenbicarbonatlösung mit Chlorwasser oder HClO. Die Eisenbicarbonatlsg. wird durch Einw. von CO<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>-haltigen Rauchgasen auf unter W. befindliche Eisenspäne oder eiserne Abfälle hergestellt. Die Lsg. der HClO kann durch Einw. von CO<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>-haltigen Rauchgasen auf eine Lsg. von Chlorkalk erhalten werden. Die Lsgg. von kolloidem Eisenhydroxyd können nach D. R. P. 362739 (C. 1923. II. 1045) zur Kongulation von Torfmassen (Hydrotorf) zu ihrer künstlichen Entwässerung verwendet werden. (Kolloid-Ztschr. 37. 40—46. Karpowsches chem. Inst. des obersten Volkswirtschaftsrats u. chem. Lab. des Hydrotorfs Moskau.) LASCH.

**N. Gawrilow**, *Herstellung kolloider Eisenhydroxydlösungen durch Oxydation des Eisenoxydulbicarbonats*. Die Oxydation von Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch O<sub>2</sub> oder Luft geht verhältnismäßig langsam vor sich. Wird zuerst die zur Peptisation nötige Menge HCl hinzugefügt, so findet eine Oxydation des entstandenen FeCl<sub>2</sub> überhaupt nicht statt. Durch kleine Mengen FeCl<sub>3</sub> tritt bei der Oxydation keine Peptisation ein, beim Hinzufügen größerer Mengen entsteht Eisenhydroxydsol. — Bei Anwendung energischerer Oxydationsmittel zu Beispiel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> können kolloide Eisenhydroxydlsgg. aus Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> leicht erhalten werden. Es bildet sich eine weiße voluminöse Masse, die durch Zusatz von FeCl<sub>3</sub> als Peptisator kolloid wird. Der Gehalt des Peptisators muß auf FeCl<sub>3</sub> gerechnet etwa 7% des gesamten Fe ausmachen. (Kolloid-Ztschr. 37. 46—50. Chem. Lab. des Hydrotorfs Moskau.) LASCH.

**D. T. Mac Dougal und B. L. Clarke**, *Die hydrophile Wirkung von Ionen auf Agar und auf Bestandteile des Protoplasmas*. Vff. untersuchen die Quellfähigkeit von Agargelen u. gemischten Agar-Gelatinegelen in sehr verd. Elektrolytlsgg. Es zeigen sich merkliche Unterschiede in der Wrkg. der Anionen u. Kationen im Sinne der Hofmeisterschen Reihe. Sowohl bei den reinen als auch bei den ge-

mischten Gelen ist die Quellung in wss. Lsgg. von Aminosäuren am größten. (Science 62. 136—37. Desert Labor.) KRÜGER.

Karl Schultze, *Capillarität und Benetzung*. Vf. schlägt die Bezeichnung „Capillarräume“ für geschlossene Räume von capillaren Dimensionen, vor u. die Bezeichnung „Capillaren“, für Räume capillarer Dimensionen, die irgendwo eine Öffnung haben, ganz unabhängig von der Gestalt. Ist die Querschnittslinie überall ein Kreis, so hat man es mit „echten“ Capillaren zu tun; ist die Querschnittslinie an einer Stelle geöffnet, so wird aus der geschlossenen eine offene Capillare (LORENZ, Kolloid-Ztschr. 35. 358; C. 1925. I. 2422.) Mehrere offene Capillaren bilden gemischte Capillaren. — Zur Berechnung der Steighöhe in geschlossenen gemischten Capillaren dient folgende Formel  $2\pi r\sigma = \pi r^2 h \rho g$ .  $\sigma$  = die auf Längeneinheit wirkende Spannung,  $h$  = Steighöhe,  $\rho$  = D. der Fl.,  $r$  = Radius,  $g$  = Erdbeschleunigung. Daraus geht hervor, daß die Steighöhe bei echten Capillaren am geringsten ist. Bei diesen ist die Steighöhe abhängig vom Querschnitt im Meniskusstand u. eine Änderung des Querschnittes oberhalb desselben ist ohne Einfluß, bei gemischten Capillaren dagegen ist eine Änderung von Einfluß, weil die Flüssigkeitsarme in den geänderten Querschnitt hineinreichen. Es wird eine Methode angegeben, bei der man durch Heberwrkg. diese Erscheinung beobachten kann, ferner eine Methode bei der durch Lösungsvorgänge die Reichweite der Meniskusarme beobachtet werden kann. — Für die Flüssigkeitsfüllung (Benetzung) von gemischten Capillaren ist die Lage der Capillaren nicht gleichgültig. Auch die Oberflächenspannung kann eine Rolle spielen u. zwar je größer die Oberflächenspannung desto schwerer die Füllung der Capillaren, was an A. von verschiedenen Konz. bewiesen wurde. — Vf. unterscheidet spezif. Benetzbarkeit u. effektive Benetzung. Die schwere Benetzbarkeit von Ruß u. Torf wird hauptsächlich durch Luftadsorption verursacht (vgl. EHRENBURG u. SCHULTZE, Kolloid-Ztschr. 15. 183). Die Benetzung von Chemikalienpulvern macht TRAUBE (Chem.-Ztg. 1924. 633; C. 1924. 2366) von der Löslichkeit abhängig. Die effektive Benetzung ist nur von der jeweils herrschenden Druckverteilung abhängig. (Kolloid-Ztschr. 37. 10—17. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) LASCH.

N. B. Dhar und A. C. Chatterji, *Theorien der Liesegangringbildung*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 31. 15; 34. 270; C. 1923. I. 488; 1924. II. 1062; Journ. Physical Chem. 28. 41; C. 1925. I. 205.) Vf. unterscheidet zwei Klassen von Liesegangringen, u. zwar solche, bei denen auf eine Niederschlagschicht eine niederschlagsfreie Zone folgt u. solche bei denen die Ringe aus einem koagulierten Sol bestehen u. darunter sich eine Schicht peptisiertes Sol befindet. Die Theorie besagt, daß die Ringe durch Koagulation eines peptisierten Sols gebildet werden u. daß die koagulierten Massen dieselbe Substanz aus benachbarten Schichten adsorbieren u. niederschlagen. Es werden Verss. mitgeteilt, um diese Theorie zu stützen. Folgende Sole werden von ihren frisch gefällten Ndd. adsorbiert u. koaguliert:  $As_2S_3$ ,  $MnO_2$ ,  $BaSO_4$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $HgO$ ,  $Co(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $HgS$ ,  $ZnS$  u.  $FeS$ . Bei  $CaS$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Ag_2S$  ist dies nicht der Fall. Diese bilden dann wahrscheinlich Ringe vom zweiten Typus. Es werden die entsprechenden Verss. beschrieben u. tabellar. wiedergegeben. — Ferner werden Ringbildungen in anderen Gelen untersucht. In Stärke-Gelen bekommt man Ringbildung durch  $PbS_2$ ,  $AgJ$ ,  $HgS_2$ ,  $Mn_3(PO_4)_2$ ,  $Sr_3(PO_4)_2$ , in  $SiO_2$ -Gelen durch  $AgCl$ ,  $AgJ$ ,  $PbCl_2$ ,  $PbSO_4$  u. die Phosphate von  $Cu$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $Mn$ . — In Agar durch  $AgCl$ ,  $PbCrO_4$ ,  $Hg_2CrO_4$ ,  $CoCrO_4$ ,  $AgJ$ ,  $PbJ_2$ ,  $HgJ_2$ . — Rythm. Fällungen bilden sich auch in Sand, Kieselgur u. anderen Substanzen. Vff. sind der Meinung, daß alle wl. Stoffe in dem entsprechenden Gel Liesegangringe bilden können, aber nur bei wenigen Rkk. wie  $Ag_2CrO_4$  sind die Zwischenräume frei von der unl. Komponente. Wl. OSTWALD (Ztschr. f. physik. Ch. 23. 365 [1895]) erklärt die Ringbildung als Übersättigungserscheinung, doch sprechen viele Beobachtungen dafür,

daß sich die Substanzen in kolloider Lsg. befinden, so zum Beispiel genügen nicht so kleine Mengen wie bei gesätt. Lsgg., um  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  zur Koagulation zu bringen. Auch die Möglichkeit der B. von zwei Ringsystemen (vgl. LIESEGANG, Kolloid-Ztschr. 16. 76) spricht gegen die Ostwaldsche Theorie. (Kolloid-Ztschr. 37. 2—9. Allahabad u. Lucknow [Indien].) LASCH.

**Julius Kleesberg**, *Berylliumverbindungen als Adsorptionsmittel*. Es wurde das Hydroxyd, Carbonat u. Borat des Berylliums untersucht.  $\text{Be}(\text{OH})_2$  dargestellt aus  $\text{BeCl}_2$  u. konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg. unter  $\text{CO}_2$ -Ausschluß. Als Adsorbendum wurde Eosin, Methylblau, Kongorot, Essigsäure, ferner Amylase aus Pankreas u. Invertin aus Hefe verwendet. — Das wirksamste Adsorbens ist  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Es adsorbiert Kongorot u. Amylase sehr gut, die anderen Präparate kaum oder gar nicht. Seine größte Wirksamkeit hat es in frischem Zustande besonders in statu nascendi. In der Basizität steht es zwischen Tonerde u. Eisenhydroxyd. (Kolloid-Ztschr. 37. 17—18. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) LASCH.

**W. Daudt und H. Ewest**, *Einige Untersuchungen über die Entfernung und das Verhalten von an Glasoberflächen adsorbierten Gasschichten*. Es wird die Gasabgabe verschieden vorbehandelter Glasoberflächen während des Evakuierens verfolgt. Die Verss. wurden mit Glühlampenkolben vorgenommen, die mit verschiedenen Waschl. gereinigt u. auf eine bestimmte Temp. (100—400°) geheizt waren. Die Drucke wurden mit einem *Ionisationsmanometer*, dessen Eichung u. Gebrauch beschrieben werden, gemessen. Es wird nach dieser Methode (Hg-Diffusionspumpe) ein Druck von  $4 \cdot 10^{-5}$  mm bei h. Kolben erreicht, d. h. bei diesem Grenzdruck besteht Gleichgewicht zwischen Gasabgabe u. Absorption. Am besten gelingt die Beseitigung der Gashaut durch vorheriges Erhitzen des Gefäßes in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bis dicht an den F. des Glases u. nachfolgendes Pumpen bei der gewünschten Temp. Die Verss., die Haut durch Elektronenbombardement zu entfernen, lieferten weniger günstige Resultate. Während des Pumpens abgeschmolzene Kolben zeigten starke Druckerhöhung, die auf die Gasabgabe des schmelzenden Glases zurückzuführen sind. Weiter wird ein „Nachgasen“ der abgeschmolzenen Kolben festgestellt, wenn diese nachträglich wieder erhitzt werden. Diese Gasreste können mit fl. Luft nicht ausgefroren werden, sie bestehen wahrscheinlich zum größten Teil aus Luft. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 329—32.) HANTKE.

**J. Mukherjee**, *Die Wirkung von Kieselsäure auf Elektrolyte*. Vf. führt die Differenz zwischen seinen Verss. (Nature 115. 157; C. 1925. I. 1436) u. jenen von JOSEPH (Nature 115. 460; C. 1925. I. 2543) auf die in beiden Fällen verschiedene Darstellungsweise der Kieselsäure zurück. (Nature 116. 313—14.) BECKER.

**M. Rakusin und A. Nesmejanow**, *Über das Verhalten des Kaolins gegen wässrige Lösungen von Alkohol und einigen Salzen*. Beiträge zur Kenntnis der negativen Adsorption. VIII. (Vgl. S. 533.) Frisch geglühtes Kaolin rief in wss. Lsgg. von A. u. verschiedenen anorgan. Salzen keine Konzentrationsveränderung hervor. Frühere Ergebnisse mit  $\text{NaCl}$ - u.  $\text{CuSO}_4$ -Lsgg., in denen eine negative Adsorption beobachtet wurde, waren nicht reproduzierbar. (Biochem. Ztschr. 160. 288—90. Moskau, I. Univ.) LOHMANN.

**Adolf Jezler**, *Versuche über Jodbindung*. I. Mitt. *Jodbindung an aromatische Körper*. Modellverss. an Phenol-W.-Systemen u. an Serum ergaben übereinstimmend: Die Bindung des J ist eine Funktion von  $p_{\text{H}}$ ; im sauren Gebiet herrscht die adsorptive, im alkal. die chem. Jodbindung vor. Die adsorptive Bindung ist außerdem abhängig vom Dispersitätsgrad des Eiweißes. Bei gleichem  $p_{\text{H}}$  u. gleichem Dispersitätsgrad ist die Jodbindung außerdem noch durch die qualitative Zus. des Ionenmilieus beeinflussbar. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 486—99. Basel, Univ.) WOLFF.

Emil Hatschek, *Die Elastizität von Ammoniumoleatlösungen und die variable Viscosität zweiphasiger Systeme.* Im Anschluß an eine Arbeit von FREUNDLICH u. KORES (S. 274) teilt Vf. mit, daß *Ammoniumoleat* bei sehr niedrigen Konz. ca.  $\frac{1}{140}$ -n. ausgesprochene Elastizität besitzt, was an einem einfachen Vers. (Zurück-schnellen nach rotierender Bewegung) bewiesen wird. — HUMPHREY u. Vf. (vgl. Proc. Physical Soc. London 28. 274 [1916]) haben an einer Suspension von *Reisstärke* in einem  $\text{CCl}_4$ -Toluolgemisch (wo man keine Elastizität annehmen kann) eine mit steigendem Schergefülle abnehmende Viscosität nachgewiesen. Um die Teilchen bilden sich vermutlich sehr labile Hüllen von unbeweglicher Fl., die bei zunehmendem Schergefülle abgebaut werden, bei abnehmendem wieder anwachsen. Diese Hypothese ist auf alle dispersen Systeme anwendbar, doch können noch andere Faktoren sich bemerkbar machen. (Kolloid-Ztschr. 37. 25—26. London.) LASCH.

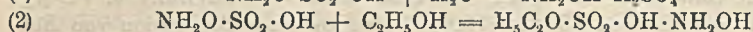
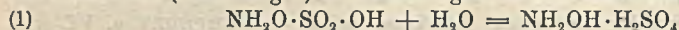
F. Diénert, *Die aktiven Schlämme vom kolloidchemischen Standpunkt.* (Vgl. S. 1552.) Die akt. Schlämme sind negativ geladen, ebenso das nicht aktive  $\text{MnO}_2$ ; letzteres reinigt das trübe Abwasser im Gegensatz zu den Schlämmen. Dies zeigt, daß ein elektronegatives Pulver auch elektronegative Kolloide adsorbieren kann. Bei den akt. Schlämmen scheint ihre koagulierende Wrkg. von ihrer oxydierenden Kraft abhängig zu sein; in dem Falle, wo dieselben  $\text{NH}_3$  oxydieren, hat ihre koagulierende Kraft den höchsten Wert erreicht. Die akt. Schlämme besitzen in verschiedenem Maße die Fähigkeit, den Bakterien-schlamm abzufiltrieren, in jedem Falle wird durch Durchlüftung diese Fähigkeit gefördert. Durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  erhält man aus Abwässern akt. Schlamm, der bedeutend bessere Eigenschaften besitzt in bezug auf Filtrationsgeschwindigkeit; auch die Temp., bei der die Fällung erfolgt, ist von Einfluß. (Rev. gén. des Colloïdes. 3. 193—99.) HA.

## B. Anorganische Chemie.

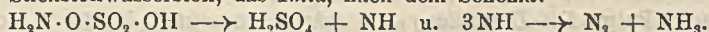
Ignacio Puig, *Die Darstellung von Schwefelwasserstoff in den Laboratorien.* Bei der Darst. von *Schwefelwasserstoff* bildet sich bei Ggw. von  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  im benutzten Schwefeleisen neben  $\text{H}_2\text{S}$  auch  $\text{H}_2$  oder S bei Verunreinigung mit  $\text{FeS}_3$ , die beide störend wirken können. In dem vom Vf. beschriebenen App. von BROWN u. KEENOX wird die B. dieser Stoffe vermieden. Als besonderer Vorzug des App. ist zu erwähnen, daß die in Rk. tretende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stets frisch ist. Der  $\text{H}_2\text{S}$ -App. von P. SAZ, der ebenfalls beschrieben wird, hat seinen Vorteil darin, daß der Behälter für das  $\text{FeS}$ , das während der  $\text{H}_2\text{S}$ -Entw. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  betropft wird, leicht gereinigt werden kann, u. daß die in der Säure unl. Verunreinigungen unschädlich gemacht werden. (Quimica e Industria 2. 141—44. Barcelona, Inst. Quim. de Sarrià.) HAN.

F. Sommer, O. F. Schulz und M. Nassau, *Über die Sulfoperamidsäure.* Die Darst. der reinen O-substituierten *Hydroxylaminisomonosulfosäure*, kurz *Sulfoperamidsäure* genannt, erfolgt durch langsames Fließen von *Chlorsulfonsäure* auf *Hydroxylaminsulfat*. Nach dem Erwärmen auf  $100^\circ$  fällt die Säure aus; es wird noch 5 Min. erhitzt, bis die Zähigkeit des anfangs dünnen Breies nicht mehr zunimmt. Nach Erkalten des Rk.-Gemisches im Exsiccator wird es in eisgekühlten Ä. eingetragen. Die gut verriebene Aufschlammung der Säure in Ä. wird abgesaugt u. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Exsiccator aufbewahrt. Man erhält die Säure krystallisiert, wenn man sie in gut getrocknetem, eisgekühltem Methylalkohol löst, wobei keine Temp.-Steigerung eintreten darf, die Lsg. filtriert u. in das doppelte Vol. völlig trocken Chlf. tropfen läßt. Die Krystalle, langgestreckte Prismen, zeigen zwischen gekreuzten Nikols Interferenzfarben. Die Säure ist sehr hygroskop. u. geht allmählich in Hydroxylaminbisulfat über. Sie kann jodometr. bestimmt werden nach einstdg. Einw. auf eisgekühlte KJ-Lsg. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Eine 20%ig. Sulfo-

peramidsäurelg. ist bei 0° nach 24 Stdn. nur zu 5% hydrolyt. gespalten, nach 8 Tagen zu 25%; eine mit NaOH neutralisierte Lsg. war dagegen nach 24 Stdn. bei 0° schon zu 23% zers. Ähnlich wie mit W. (Gleichung 1) reagiert die Säure mit Alkoholen (Gleichung 2) nach einstdg. Erhitzen auf dem Wasserbad unter B.



von alkylschwefelsauren Hydroxylaminsalzen, die nach Abtreiben des überschüssigen Alkohols mit Ä. ausgefüllt wurden. *Methyl-* u. *äthylschwefelsaures Hydroxylamin* wurden auf diese Weise rein dargestellt. Durch Schmelzen der Sulfoperamidsäure mit Phenol bei 80° erhält man nach Entfernen des überschüssigen Phenols u. Krystallisieren des Rückstandes aus einer A.-Bzl.-Lsg. (1:2) reines *p-phenolsulfosaures Hydroxylamin*, das sich wahrscheinlich über das isomere phenolschwefelsaure Hydroxylamin bildet. Mit Aldehyden u. Ketonen bildet die Sulfoperamidsäure die bisher unbekanntenen *Oximsulfosauren*, die in Form der K-Salze,  $\text{H}\cdot\text{R}\cdot\text{C}=\text{NO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OK}$  bzw.  $\text{R}\cdot\text{R}'\cdot\text{C}=\text{NO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OK}$ , isoliert wurden. Es wurden dargestellt die oximsulfosauren K-Salze von *Acetaldehyd*, *Benzaldehyd*, *Salicylaldehyd*, *Zimtaldehyd*, *Aceton* u. *Acetophenon*. Die oximsulfosauren Salze oxydieren HJ, sie sind beständig gegen Alkali, beim Kochen mit Säuren zerfallen sie in der Weise, daß bei den Aldehyden Aufspaltung in Nitril u. Sulfat stattfindet, daneben Rückspaltung in Aldehyd,  $\text{NH}_2\text{OH}$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei den Ketonen findet nur Rückspaltung statt. — Zur Darst. der festen Salze der Sulfoperamidsäure wurde die eiskalte alkoh. Lsg. der Säure mit NaOH neutralisiert, beim Absaugen verpuffte das Salz plötzlich, in der bläulichen Rauchwolke ließ sich der Geruch nach  $\text{N}_3\text{H}$  wahrnehmen u. bei Absorption der Zers.-Gase konnte in minimaler Menge das Ag-Salz des Azoimids nachgewiesen werden. Das  $\text{NH}_4$ -Salz verpuffte ebenfalls, das Anilinsalz zers. sich sogar in propylalkoh. Lsg. unter Gasentw. u. Wärmetönung. Vff. erklären die alk. Zers. der Sulfoperamidsäure in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$  u.  $\text{N}_2$  über den einfachsten Stickstoffwasserstoff, das *Imid*, nach dem Schema:



Den explosiven Charakter schreiben Vff. einer Verb. zu, die durch vorübergehende salzartige Bindung des Imids durch Nebenvalenzen an die Schwefelsäure entsteht. Nach Angaben von ANGELI (Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge S. 25) u. den Befunden der Vff. unterscheiden sich die isomeren Hydroxylaminmonosulfosauren dadurch, daß die N-substituierte Nitroxyl, die O-substituierte Imid liefert. Läßt man eine wss. Lsg. der Sulfoperamidsäure in sd. h. Alkalilsg. tropfen, so bildet sich *Hydrazin*, das als Benzalazin isoliert wurde. Die B. von  $\text{N}_2\text{H}_4$  wird durch Rk. von  $\text{NH}_3$  mit NH erklärt. Demnach müßte es möglich sein, organ. Amine mit Sulfoperamidsäure, ähnlich wie mit Chloramin (vgl. RASCHIG, Schwefel- u. Stickstoff-Studien 1924. 78; C. 1924. II. 162), höher zu amidieren, u. es gelang den Vff. auch, *Anilin*, *Sulfanilsäure*, *Anthranilsäure*, *Piperidin*, *Benzylamin*, *Methylamin* u. *Äthylendiamin* in guter Ausbeute in die entsprechenden Hydrazine überzuführen, u. zwar sind dazu nur äquivalente Mengen Sulfoperamidsäure u. Amin nötig. Auf diese Weise wurde z. B. das Äthylendiamin in das bisher unbekannte *1-Hydrazin-2-aminoäthan*,  $\text{NH}_2\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ , übergeführt, das als *Dioxalat* isoliert wurde, ll. in warmem W. u. warmem A., unl. in Chlf. u. Ä. Es diente als Ausgangsprod. zur Darst. des *Dipikrats*, F. 166° unter Zers., ll. in Ä., Alkoholen, h. W., durchsichtige gelbe Krystalle, schwacher Pleochroismus; des *Dichlorids*, Zers. bei 200 bis 205° unter Gasentw., ll. in W., Aceton, Bzl., unl. in Ä. u. Chlf., Krystalle doppelbrechend. Mit Benzaldehyd u. Salicylaldehyd gibt 1 Hydrazin-2-aminoäthan ölige Kondensate. In reiner Form wurden dargestellt *1-Benzalhydrazin-2-aminoäthanoxalat*,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHN}:\text{HCC}_6\text{H}_5$ , F. 150—152° unter Zers., u. das *1-o-Oxybenzalhydrazin-2-aminoäthanoxalat*,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHN}:\text{HC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ . Die Aldehyd-

verb. red. Fehlingsche Lsg. in der Kälte nur langsam, beim Erhitzen in W. wird Aldehyd abgespalten, beim Abkühlen krystallisieren Verb. verschiedener Zus. u. FF. aus, die Fehlingsche Lsg. in der Kälte reduzieren. Die reinen Aldehydverb. zers. sich in feuchter Luft. — Die Hydrazinsynthese wurde quantitativ verfolgt. Bei Verwendung eines  $\text{NH}_3$ -Überschusses ist die Ausbeute ziemlich konstant, bei  $0^\circ$  u. 25 Moll.  $\text{NH}_3$  betrug sie etwa 50%. Amidierung organ. Amine wird am besten bei Siedehitze vorgenommen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 142—55. Berlin.) Jos.

F. Baschig, *Chlorimidodisulfosaures Kalium*. Bei dem Vers., das K-Salz der Hydrazintetrasulfosäure durch Oxydation von imidodisulfosaurem K nach der Gleichung:  $2\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{NaOCl} = \text{N}_2(\text{SO}_3\text{K})_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  zu gewinnen, entstand statt des erwarteten Prod. *chlorimidodisulfosaures K*,  $\text{ClN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ , in wasserklaren Krystallen. Mit saurer KJ-Lsg. wird sofort Jod frei, u. es bildet sich imidodisulfosaures K. Das chlorimidodisulfosaure K zers. sich bei gewöhnlicher Temp. selbst im Exsiccator, wobei *Chlorstickstoff* auftritt. Die Zers. wurde bei  $180^\circ$  quantitativ verfolgt. Die Hauptrk. verläuft so, daß fast der ganze Cl-Gehalt der Substanz u. mehr als der 3. Teil des N-Gehalts als Elemente abgespalten werden, da sich bei dieser Temp.  $\text{NCl}_2$  sofort zers. Die beiden durch den Austritt des N frei werdenden  $\text{KSO}_3$ -Gruppen schließen sich an  $2\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ -Reste u. bilden mit diesen *nitrilosulfosaures K*  $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3$ , das sich beim Kochen mit W. in amidosulfosaures K u.  $\text{KHSO}_4$  spaltet. —  $\text{NH}_3$  reagiert mit chlorimidodisulfosaurem K in dem Sinne, daß dabei imidodisulfosaures K u. Chloramin entsteht, dieses liefert mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  *Hydrazin*. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 1—4. Ludwigshafen a. Rh.) JOSEPHY.

Gerhart Jander und Lothar Brandt, *Über amphotere Oxyhydrate, deren alkalische Lösungen und Alkalisalze (Isopolysäuren und isopolysaure Salze)*. III. Mitt. *Über die aus wäßrig-alkalischen Lösungen sich abscheidenden Alkaliantimonate*. (II. vgl. S. 535.) Die Darst. der *Na-Pyroantimonate* erfolgte folgendermaßen: Sb wurde aus 1 l Fl., der ca. 1,94 g Sb enthielt, durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  wurde mittels Membranfilter abfiltriert u. ausgewaschen, bis es chlorfrei war. Der Nd. wurde ohne Spüfl. in einen Erlenmeyerkolben gebracht u. mit wechselnden Mengen (10—100 ccm) reinster  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH unter Erwärmen gelöst. Schwach getrübe Fl. wurden durch Glaswolle-Asbest klar filtriert, die Filtrate auf 180 ccm verd. u. bei verschiedenen Temp. mit je 20 ccm 10%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorsichtig unter Innehaltung der gewünschten Temp. oxydiert. Die ausfallenden, krystallin. Na-Pyroantimonate haben keine konstante Zus., ihr Alkaligehalt wächst mit der NaOH-Konz. der Mutterlauge u. mit abnehmender Temp. Fast stets ist  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Sb}_2\text{O}_5 > 1$ . Ein Na-Pyroantimonat mit  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Sb}_2\text{O}_5 = 1$  wird bei Siedetemp. in einer Lsg. erhalten, die nur wenig freies NaOH enthält. Der W.-Gehalt der Antimonate hängt ebenfalls von der Temp. u. den Konz. in der Mutterlauge ab, die bei  $0^\circ$  hergest. Präparate haben 7—8, die bei  $80^\circ$  6—6,4 Moll. Krystallwasser. Durch Umkrystallisieren aus h. W. — die Salze lösen sich selten völlig klar — werden Salze derselben Zus. aber mit anderer Krystallform erhalten. Diese Befunde beweisen, daß die Best. des Sb als Na-Pyroantimonat nicht zuverlässig ist. — *Li-Pyroantimonat* wurde ähnlich wie das Na-Salz dargestellt. Das K-Salz ließ sich nicht in der entsprechenden Weise gewinnen, denn bei der Abkühlung der oxydierten Lsgg. schied sich stets  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ab. Zu seiner Darst. wurde  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , das aus gereinigtem  $\text{SbCl}_3$  hergestellt war, getrocknet u. in wechselnden Mengen chem. reiner KOH gel. u. mit 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  vollständig oxydiert. Die *K-Pyroantimonate* sind sehr schwer gut krystallin. zu erhalten. Nur bei einem ganz bestimmten KOH-Überschuß der Mutterlauge wurden bei vorsichtigem Einengen bei niederen Temp. 2 gut ausgebildete Krystallformen erhalten. Bei anderer OH'-Konz. scheiden sich meist zähklebrige gummiartige MM. ab, die beim Umrühren mit einem Glasstab

seidenartigen Glanz haben, allmählich gehen sie in harte, porzellanartige Krusten über. Bei fast allen Präparaten ist das Verhältnis  $K_2O:Sb_2O_5$  nahezu 1. Die kristallinen Modifikationen sind unbeständig u. verwittern, ihr ursprünglicher W.-Gehalt (ca. 9 Moll.) ist höher als der der gummiartigen Massen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 5—15. Göttingen, Univ.)

JOSEPHY.

P. Herasymenko, *Untersuchungen an Lösungen von Mannitaluminaten*. Mittels der Kryoskop. Methode läßt sich zeigen, daß selbst in konz. Lsgg. von Na-Aluminat nur die folgenden Ionen vorliegen:  $Na^+$ ,  $Al(OH)_4^-$  u.  $OH^-$ . Die Gefrierpunkts-erniedrigung der Aluminatlsg. wird also durch die Gleichung:

$$\Delta t_0 = 1,86^\circ ([Na^+] + [Al(OH)_4^-] + [OH^-] + [NaOH])$$

gegeben. Da nun ein geringer Zusatz von Mannit zu dieser Lsg. eine Verkleinerung der Gefrierpunkts-erniedrigung hervorruft, so folgt 1. daß sich Komplexverb. bilden, 2. daß diese nicht die Ionen  $\{Al(OH)_4-M\}^-$  enthalten. Um ein Bild von der Zus. der entstandenen Komplexionen zu bekommen, setzt Vf. die nach Zusatz von Mannit beobachtete Gefrierpunkts-erniedrigung:

$$\Delta t_1 = 1,86^\circ ([Na^+] + [Al(OH)_4^-] - x + [OH^-] - y + z + [NaOH]).$$

( $x$  = Konz. der Aluminationen,  $y$  = Konz.  $OH^-$ , die in den Komplex eintreten,  $z$  = Konz. des Komplex-Ions.) Nimmt man für das Komplex-Ion die Zus.

$(Al(OH)_3)_a \cdot M \cdot (OH)_b + a$  an, so folgt schließlich:  $\frac{a+b-1}{c} = \frac{\Delta t_0 - \Delta t_1}{1,86^\circ \cdot [M]} = k$ .

( $M$  = Konz. des Mannit.) Es zeigte sich, daß  $k$  unabhängig ist von der Al-Konz., dagegen bestimmt wird durch die Summe  $[OH^-] + [Al(OH)_4^-]$ .  $k$  wächst, wenn diese Summe größer wird. Konstruiert man die Kurven aus  $\Delta t_0 - \Delta t_1$  gegen  $[M]$ , so weisen diese ein Maximum auf. Es liegt ungefähr bei dem Punkt, wo  $[M] = \frac{1}{2} ([OH^-] + [Al(OH)_4^-])$  ist.  $Al(OH)_3$  fällt stets dann aus, wenn ein Überschuß von  $Al(OH)_4^-$  über  $OH^-$  vorhanden ist u. eine so große Menge Mannit zugefügt worden ist, daß durch die B. der Komplexionen die  $OH^-$  verbraucht worden sind. Vf. nimmt daher an, daß sich vorherrschend das Ion  $Al(OH)_3 \cdot M \cdot (OH)_2$  bildet. Wenn  $[OH^-] > [Al(OH)_4^-]$ , so bilden sich auch Ionen, die auf 1 Al mehrere Moll. Mannit u.  $OH^-$  enthalten. — Leitfähigkeitsmessungen in  $NH_3$  zeigten, daß die Acidität des Mannit-Aluminat-Komplexes  $3 \cdot 10^{-10}$  ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 435—46. Prag, Karl-Univ.)

OHLE.

Alfred Stock, Paul Praetorius und Otto Prieß, *Die Darstellung des Berylliums*. Vf. gingen darauf aus, die elektrolyt. Darst. des Be bei so hoher Temp. vorzunehmen, daß das Metall von vornherein fl. abgeschieden u. in kompakter Form erhalten würde. Ein geeigneter Elektrolyt fand sich in Gemischen von Be- u. Ba-Fluorid. Diese geben klare, leichtfl., hinreichend luftbeständige Schmelzen, verdampfen bei  $1350^\circ$  noch nicht allzu stark u. lassen sich gut elektrolysieren. — Die Reinigung des Berylliummaterials erfolgte zuerst durch Überführung des käuflichen Oxyds (mit 0,5—5,5%  $Al_2O_3$  u. sehr wenig  $Fe_2O_3$ ) in die bas. Acetate (Rohoxyd in Essigsäure gel. u. mit Eg. eingedampft); die Dest. der Acetate (bei  $340^\circ$ ) ergab ein sehr reines Prod. Da das Verf. nur für kleinere Mengen anwendbar ist, wurde die Reinigung der Hauptmengen des käuflichen Oxyds über die bas. Chloride vorgenommen, die durch Soda u. Einleiten von  $CO_2$  in die bas. Carbonate übergeführt wurden; das bas. Be-Carbonat ging hierbei größtenteils in Lsg., während Al u. Fe als Oxyhydrate ungel. zurück blieben. Die Lsg. wurde zur Entfernung von Fe-Resten noch mit  $H_2S$  behandelt, zur Entfernung von Al-Resten mit  $HCl$  bis zum Auftreten eines bleibenden, neben Be noch Al u. etwas Fe enthaltenden Nd. (bas. Be-Carbonat) versetzt. Zur Ausfällung des Be wurde das Filtrat bis zu deutlich saurer Rk. auf Methylrot mit  $HCl$  versetzt; die im Nd. enthaltenen Alkalimengen ließen sich nur schwer durch W. auswaschen. Das so erhaltene, bei  $150-160^\circ$  getrocknete Be-Hydroxyd enthielt 55—65%  $BeO$ , kein oder nur spurenweise Alkali, ca.



0,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. Spuren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — Zur Überführung in die Fluoride wurde das Be-Hydroxyd oder -Oxyd in reiner Flußsäure gel. u. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{BaCO}_3$  versetzt, zur Trockene gebracht u. zur Entfernung von W. zuerst langsam erhitzt u. schließlich über dem Gebläse geschm. —  $\text{NaBeFe}_3$ , F. unterhalb  $500^\circ$ , verdampft bei  $900^\circ$  schon stark, eignet sich nicht zur Elektrolyse, die oberhalb  $1300^\circ$  verlaufen muß.  $\text{BaBeF}_4$ , F. oberhalb  $1000^\circ$ , erstarrt bei  $999\text{--}1000^\circ$  krystallin.; die Verdampfung ist bei  $1000^\circ$  noch ganz gering, bei  $1150^\circ$  beträchtlicher.  $\text{BaBe}_2\text{F}_6$ , F. ca.  $900^\circ$ , verdampft leichter als das vorige. — Bei der Elektrolyse diente ein Tiegel aus Achesongraphit, welcher den Elektrolyten aufnahm, als Anode; dieser stand in einem weiten Cu-Blechzylinder, der mit dem positiven Pol der Stromquelle (110 Volt Gleichstrom, Stromstärke bis 120 Amp., Regulierwiderstand von ca. 10 Ohm) verbunden ist; der Zwischenraum ist mit Kryptol ausgefüllt. Die Kathode bestand aus einem Eisenrohr von 15 cm Länge, 1 cm äußerer Weite u. 1—2 mm Wandstärke. Die Elektrolyse wurde mit dem niedrigschm.  $\text{NaBeF}_3$  begonnen; ist dieses geschm., wird  $\text{BaBeF}_4$  zugesetzt u. die Kathode in die Schmelze getaucht. Hat der Elektrolyt die erforderliche Temp. von  $1350^\circ$  erreicht, wird die Elektrolyse zwecks Säuberung der Kathode von der ersten schlackendurchsetzten Be-Schicht für kurze Zeit unterbrochen; nach der Säuberung der Kathode beginnt die eigentliche Elektrolyse. Man läßt die von einem kräftigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Strom durchflossene Kathode wenige mm in den Elektrolyten eintauchen, Temp.  $1350^\circ$  (ca. 50 Amp., 80 Volt), u. trägt alle paar Min.  $\text{BaBe}_2\text{F}_6$  nach. Nach 3 Stdn. wird die Elektrolyse unterbrochen u. die Kathode mit dem daran haftenden, schnell erstarrenden Be-Regulus herausgezogen, der mit mechan. Mitteln (nötigenfalls Hammer u. Meißel) entfernt wird. Beim zweiten u. dritten Teil der Elektrolyse wird wieder  $\text{NaBeF}_3$  zugesetzt, um die Schmelze leichtfl. zu erhalten; während der Elektrolyse wird wieder, wie vorher ( $1350^\circ$ , 60—65 Amp., 65—70 Volt), alle paar Min.  $\text{BaBe}_2\text{F}_6$  zugesetzt; Dauer je 3 Stdn. Nach diesen 3 Elektrolysen hat der Graphittiegel meist so stark gelitten, daß er zu weiteren Elektrolysen nicht gut zu verwenden ist. Die Fe-Kathode ist haltbarer. Die Ausbeute an metall. Be beträgt 38—44% (auf das angewandte Material berechnet) u. 45—51% (unter Berücksichtigung des im Schmelzkuchen verbleibenden Rückstandes). Ein großer Teil der angewandten Fluoride geht durch Verflüchtigung verloren. — Das Innere des Be-Regulus ist ebenso metall. wie die Oberfläche (die anhaftende Schlacken- u. Oxydhaut der letzteren springt leicht beim Abklopfen mit einem Hammer ab) u. einschlußfrei. D.<sup>18</sup> ca. 1,842. Das Be hält sich in lose verschlossener Flasche jahrelang unverändert blank, unter W. wird die Oberfläche ein wenig blind. An Verunreinigungen enthielt das Be nur Fe (einige  $\frac{1}{100}\%$  bis  $0,4\%$ ), Ba garnicht oder nur qualitativ nachweisbar, dagegen kein Al u. Na.

Die analyt. Best. von Al neben Be: Von den drei untersuchten Verf. (PARSONS u. BARNES, Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1589; Ztschr. f. anal. Ch. 46. 292; C. 1907. I. 67; WENGER u. WÄHRMANN, An. chim. analyt. appl. [2] 1. 337; C. 1920. II. 680; ATACK, Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 936; C. 1916. I. 176) erwies sich das zweite als wenig empfehlenswert; am besten eignete sich das letzte, weil es die Best. geringer Al-Mengen (colorimetr.) erlaubte. Zur quantitativen Best. des Al wurde es folgendermaßen modifiziert: Die zu untersuchende, möglichst neutrale Lsg. wird auf ca. 10 cem gebracht, gleich im Zentrifugenglas mit 10 cem Alizarinreagens (s. weiter unten) versetzt u. 48 Sdn. stehen gelassen. Man zentrifugiert danach 5 Min., wobei sich der Al-Lack gut absetzt; die geringen in der überstehenden Fl. schwimmenden Flöckchen von Al-Lack sammelt man durch Filtrieren der Fl. durch ein Glaswollefilter. Den Nd. übergießt man mit 5%ig.  $\text{NH}_4\text{-NO}_3$ -Lsg. (Prüfung auf Al-Verunreinigung!) u. wäscht durch Umrühren. Zentrifugieren u. Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis die Waschl. nach dem Zentrifugieren

farblos oder nur schwach rötlich ist u. mit NaOH nur geringe Blaufärbung gibt. Alsdann wird der Al-Lack im Zentrifugenglas u. auf dem Glaswollefilter in verd. NaOH gel. u. die Lsg. so verd., daß sie bei 100 ccm Gesamtv. ca. 5 ccm 2-n. NaOH-Lsg. enthält. — Zur Herst. des Alizarinreagens löst man 100 g  $\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2$  u. 4 g alizarinsulfonsaures Na (jedes für sich) in wenig W., vereinigt die unfiltrierten Lsgg., verd. auf ca. 350 ccm, versetzt mit 50 ccm Eg. u. 50 ccm 2-n.  $\text{NH}_3$ -Lsg., füllt auf 500 ccm auf u. filtriert nach frühestens 24 Stdn. 10 ccm Lsg. genügen für 2 mg Al. — Als Vergleichslsg. wurde eine Lsg. von 0,3 g alizarinsulfonsaurem Na in 11 W. verwandt; von ihr wurden 10 ccm mit 25 ccm 2-n. NaOH versetzt u. auf 500 ccm aufgefüllt. Der „Al-Wert“ wurde durch colorimetr. Vergleich mit Al-Lacken von bekanntem Al-Gehalt ermittelt. Die neutralen Vergleichslsgg. sind lange Zeit haltbar, die alkal. nur kurze Zeit. — Bei Ggw. von Fe bleibt das Verf. so lange brauchbar, als weniger Fe als Al vorhanden ist. Der Fe-Alizarinlack fällt mit dem Al-Lack zusammen aus; durch besondere Best. des Fe (z. B. colorimetr. als Rhodanid) erhält man dann den Al-Wert. Bei Ggw. von viel Fe scheidet sich der Fe-Lack weniger gut ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1571—80. Berlin-Dahlen, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Chemie.) ZANDER.

F. Zambonini und G. Carobbi, *Beitrag zum Studium der Chromate der Metalle der Cergruppe.* (Vgl. S. 149.) Vff. erhalten durch Zusammenschmelzen von  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$  u.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  in einem elektr. Ofen bei 600—700°  $\text{La}(\text{CrO}_4)_3$ , gelbes Kristallpulver,  $\text{Pr}_2(\text{CrO}_4)_3$  grasgrüne Prismen,  $\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3$  gelbes Kristallpulver. Durch doppelte Umsetzung der betr. Nitate mit einer fast gesätt. Lsg. von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  bei 10° erhalten Vff.  $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Alle diese Hydrate haben die Neigung, allmählich einen Teil ihres Kristallwassers zu verlieren. Bei La u. Sm bildet sich nach längerem Stehen das Chromat mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Nicht geglückt ist Vff. die Darst. von  $\text{Ce}_2(\text{CrO}_4)_3$ , weder wasserfreien noch wasserhaltigen, anscheinend wegen dessen leichter Zersetzlichkeit durch  $\text{H}_2\text{O}$ . (Rend. della R. Accad. delle Scienze fisiche e matem. di Napoli. [3.]. 31. 8 Seiten. Sep.) GOTTFRIED.

I. Arvid Hedvall, *Platzwechselreaktionen beim Erhitzen von Sulfiden, Carbiden, Siliciden, Phosphiden, Silicaten und Spinellen zusammen mit Erdalkalioxyden.* Vorläufige Mitteilung. (Vgl. Journ. Physical Chem. 28. 1316; C. 1925. I. 2485.) Es werden die Rkk. der Oxyde des Ba, Sr, Ca u. Mg mit  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  u.  $\text{Cu}_2\text{S}$  im  $\text{O}_2$ -Strom untersucht. Die Umsetzungen verlaufen nach der Gleichung z. B.:  $\text{CaO} + \text{ZnS} + 2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 + \text{ZnO}$ . Beim  $\text{ZnS}$  steigen die Reaktionstemp. in der Reihenfolge Ba, Sr, Ca, Mg. Es wird festgestellt, daß keine oder nur ganz minimale  $\text{SO}_2$ -Bildung nach der Gleichung  $\text{ZnS} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{SO}_2$  stattfindet. Beim  $\text{Ag}_2\text{S}$  liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim  $\text{ZnS}$ . Die Verss. mit  $\text{Cu}_2\text{S}$  zeigen, daß BaO bei 342° reagiert, d. h. normal, während die anderen Oxyde bei 377° reagieren. Auf Grund früherer Erfahrungen schließt Vf., daß  $\text{Cu}_2\text{S}$  kurz unterhalb 377° einen Umwandlungspunkt besitzen muß. Auch in dieser Rk. spielt B. von  $\text{SO}_2$  keine Rolle. Verss. mit  $\text{Cr}_2\text{C}_2$ ,  $\text{FeSi}_2$  u.  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ , die ebenfalls mit den Oxyden von Ba, Sr u. Ca im  $\text{O}_2$ -Strom erhitzt wurden, zeigen, daß die Rkk. unter B. von Carbonat, Silicat u. Phosphat verlaufen, z. B.:  $2\text{CaO} + \text{FeSi}_2 + 5\frac{1}{2}\text{O} = 2\text{CaSiO}_3 + \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Beim Erhitzen der Silicate *Wollastonit*, *Enstatit*, *Sillimanit*, *Rhodonit* mit Erdalkalioxyden im  $\text{N}_2$ -Strom findet ebenfalls Platzwechsel der Metalle statt nach dem Schema:  $\text{MO} + \text{MeSiO}_3 = \text{MeO} + \text{MSiO}_3$ . Die untersuchten Spinelle (mineral. *Zinkspinell*,  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , *Chrom Eisenstein*,  $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) reagieren nach der Gleichung z. B.:  $\text{CaO} + \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$ . Die Reaktionsintensität dieser Stoffe ist bedeutend kleiner als die der übrigen untersuchten Salze. (Svensk Kem. Tidskr. 37. 166—73.) HANTKE.

Fritz Paneth und Erich Thilo, *Über neue Verbindungen von Nickel und Kupfer mit Diacetyldioxim*. Vff. stellen durch Überleiten eines trockenen Stromes HCl-Gas über *Ni-Diacetyldioxim*,  $(C_4H_7O_2N_2)_2Ni$  (I), dessen chlorwasserstoffsäures Salz,  $[(C_4H_7O_2N_2)_2Ni]Cl$ , (II), dar. Das blaugraue Pulver wird beim Reiben leicht elektr. u. haftet daher an den Glaswänden, in trockner Luft ist es bis 100° beständig, in Zimmerluft zers. es sich. Von A., W.,  $NH_3$ ,  $C_6H_5NH_2$  u. anderen Basen wird es unter HCl-Abgabe wieder in das Ni-Diacetyldioxim zurückverwandelt, mit  $(NH_4)_2S$  geht es über I in NiS über, mit acetoniger Br-Lsg. wird es schwarz u. löst sich mit rotbrauner Farbe darin. Als bestes Lösungsm. erwies sich trockenes Aceton, in dem es sich wie in Methyläthylketon u. Essigester mit blauer Farbe löst, aber langsam in die hellgrüne Verb.  $(C_4H_7O_2N_2NiH_2O)Cl_2$  (III) übergeht. Die Verb. II wird auch noch durch Einleiten von HCl-Gas in eine Suspension von trockenem I in absol. A. oder durch Kochen einer acetonigen Lsg. von NiCl<sub>2</sub> mit Diacetyldioxim gewonnen. Dasselbe Salz wurde aus h. Aceton auch in dunkelblauen Krystallen erhalten. Durch Kochen von II in Aceton wird III erhalten. Die hierzu erforderliche Wassermenge wird entweder durch eine Mesityloxydcondensation des Acetons frei, oder sie ist von vornherein im Aceton vorhanden, sie macht nur 0,1% des Lösungsm. aus. Die Lsg. von II ist grün, beim Abkühlen wird sie wieder blau. Bei sämtlichen Operationen auch beim Abhebern der Krystalle wurde Zutritt von Luft vermieden. An der Luft, in A., W., Essigsäure u. Basen, in konz.  $H_2SO_4$  u.  $(NH_4)_2S$  tritt Zers. ein. Acetonige Br-Lsg. ist ohne Einw. Bei trockenem Erhitzen über  $P_2O_5$  im Vakuum wird bei 118° 1 Mol.  $H_2O$  abgegeben, dabei entsteht die gelbgrüne Verb.  $(C_4H_7O_2N_2Ni)Cl_2$  (IV), die sich an der Luft, in W., A., wss.  $NH_4OH$  u. anderen Basen zers. In den meisten organ. Lösungsm. sind III u. IV unl. Bei längerem Erhitzen in trockenem Aceton nimmt IV wieder 1 Mol. W. auf u. geht also wieder in III über. — Beim Überleiten von trockenem  $NH_3$  nimmt II 2 Moll.  $NH_3$  auf,  $NH_4Cl$  wird abgespalten, alles Ni bleibt als I zurück; III nimmt unter Wärmeentw. 4 Moll.  $NH_3$  auf u. gibt 1 Moll.  $H_2O$  ab, eine karminrote Substanz entsteht, die durch 3 Min. langes Kochen in W.  $NH_3$  u. Cl abgibt u. wahrscheinlich in  $C_4H_7O_2N_2Ni(OH)_2$  übergeht, bei längerem Kochen zerfällt diese. IV nimmt 3,1—5,5 Moll.  $NH_3$  auf, ohne W. abzugeben. Alle  $NH_3$  enthaltenden Verbb. sind rot. — Aus entwässertem  $CuCl_2$  u. Diacetyldioxim wurde die blaugrüne Verb.  $(C_4H_7O_2N_2Cu)Cl_2$  (V) dargestellt, die auch durch Überleiten von trockenem HCl-Gas über *Cu-Diacetyldioxim* gewonnen werden kann. Die Verb. ist an der Luft beständig, in viel W. zers. sie sich unter Abspaltung von HCl u.  $CuCl_2$  aber nur bis zu einem Gleichgewicht, das durch Zugabe von  $CuCl_2$  verschoben werden kann. Die trockenen Krystalle zers. sich erst bei 210—220°, sie sind ll. in A. u. Aceton, unl. in Essigester u. A., in Säuren wird Diacetyldioxim in weißen Flocken abgeschieden, daß dann weiter zers. wird. Aus den Rkk. dieses Cu-Salzes wird gefolgert, daß die Haftfestigkeit des Diacetyldioxim am Cu wesentlich geringer ist als am Ni, damit steht im Einklang, daß andere Verbb. von Cu mit Diacetyldioxim als die genannten nicht erhalten werden konnten, obgleich alle den Ni-Verbb. entsprechenden Methoden versucht wurden. Die II entsprechende Verb., die auch beim Co existiert, scheint beim Cu nicht zu existieren. Die Konst. der dargestellten Verbb. wird diskutiert, es ergibt sich die in den Formeln zum Ausdruck gebrachte: IV u. V als Einlagerungsprod. des Dioxims in die Metallchloride, I u. das Cu-Diacetyldioxim als Innerkomplexsalz, II als Salz der Base Ni-Acetyldioxim oder als Einlagerungsprod. von  $2C_4H_7O_2N_2$  in  $NiCl_2$ . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 196—216. Berlin, Univ.) JOSEPHY.

Fritz Paneth und Eugen Rabinowitsch, *Über die Gruppe der flüchtigen Hydride*. 1. *Die Arten der Hydride*. Vff. unterscheiden drei Arten: die flüchtigen Hydride (Typus ClH), die salzartigen Hydride (Typus LiH) u. die metallartigen

Hydride (Typus  $\text{CuH}$ ). Es scheint, daß jedes Element nur imstande ist, eine Art von Hydriden zu bilden, u. daß seine Stellung im period. System dafür entscheidend ist, welche Art dies ist. Alle mit H beladenen Metalle können in eine systemat. Gruppe zusammengefaßt werden, die im Gegensatz steht zu den flüchtigen u. salzartigen Hydriden. Wenn man betonen will, daß es sich bei der Absorption des H durch Pd, Fe usw. um keine stöchiometr. chem. Verb. handelt, ist vielleicht die Bezeichnung *Absorptionsverbb.* brauchbar, während in *Adsorptionsverbb.* eine durch chem. Kräfte bedingte u. den eigentlichen Verbb. sehr nahestehende Art von Adsorption angenommen wird. — Vorliegende Arbeit soll feststellen, ob sich die Konstanten der einfachen flüchtigen Hydride so verhalten, daß man von einer einheitlichen Gruppe reden darf. — Die Nachprüfung des Kp. von  $\text{GeH}_4$  (vgl. SCHENCK u. IMKER, Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 569; C. 1923. I. 25) ergab, daß eine Nachprüfung der Literaturangaben sehr wünschenswert ist. — 2. *Reindarst. des  $\text{GeH}_4$*  (mit W. Haken) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1877; C. 1925. I. 31). B. aus  $\text{GeO}_2$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Verd. u. Elektrolyse zwischen Pb-Elektroden; Kp.  $-88,5^\circ$ . In einer Tabelle werden die Sättigungsdrucke des  $\text{GeH}_4$  von  $-147$  bis  $-87^\circ$  angegeben. Im Gegensatz zu SCHENCK u. IMKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 271; C. 1925. I. 1482 ist  $\text{GeH}_4$ , eine sehr beständige Verb., die sich nicht einmal im Gaszustand im Laufe einiger Stdn. zers.; in kondensiertem Zustand bei der Temp. der fl. Luft sind sogar so labile Verbb. wie  $\text{TeH}_2$ ,  $\text{BiH}_3$  oder  $\text{SnH}_4$  unbegrenzt haltbar. Aus einer Fig. im Original geht hervor, daß der Kp. des  $\text{GeH}_4$  gut den Kpp. der höheren Ge-Hydride (vgl. DENNIS, COREY, MOORE, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 657; C. 1924. I. 2677) entspricht. Die molekulare Verdampfungswärme des  $\text{GeH}_4$  ist 3,65 kg-cal.; F.  $-164,8^\circ$ . — 3. *Die therm. Konstanten der flüchtigen Hydride.* Aus einer Zusammenstellung der FF. u. Kpp. der flüchtigen Hydride u. graph. Darst. ergibt sich, daß sie in allen Gruppen des period. Systems mit der Periodennummer steigen; in erster Annäherung ist der Anstieg linear. Alle Kurven sind den Kurven der FF. bzw. Kpp. der die Perioden abschließenden Edelgase parallel. In jeder Periode sind die Hydride der IV. Gruppe nächst den Edelgasen am flüchtigsten, dann kommen die Mono-, dann die Tri- u. dann die am höchsten sd. Di-Hydride; der Verlauf der Kpp. entspricht auch dem Verlauf der Kpp. der freien Elemente Ne,  $\text{Fe}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ . Die Konstanten der Hydride können demnach aus der Lage des hydridbildenden Elementes im period. System berechnet werden. Durch Extrapolation der Kpp. ergibt sich für  $\text{PbH}_2$ ,  $260^\circ$  abs. =  $-13^\circ$ ,  $\text{BiH}_3$ ,  $295^\circ$  abs. =  $+22^\circ$ ,  $\text{PoH}_2$ ,  $310^\circ$  abs. =  $+37^\circ$ . — Über Abweichungen, die durch eine nicht genügend genaue Best. der Konstanten hervorgerufen sein können, vgl. Original. — Die therm. Konstanten des monomolekularen  $\text{H}_2\text{O}$ , FH u.  $\text{NH}_3$  können mit weniger Willkür als bisher extrapoliert werden, für Wasser Kp.  $170^\circ$  abs., F.  $130^\circ$ , für Fluorwasserstoff Kp.  $140^\circ$ , F.  $110^\circ$ , für Ammoniak Kp.  $145^\circ$ , F.  $85^\circ$ . — In einer Tabelle werden die *Verdampfungswärmen der Hydride beim Kp.* angegeben, die noch sehr unsicher sind. Vff. haben deshalb für alle Hydride, für die es möglich erschien, die logarithm. Dampfdruckgeraden gezeichnet u. aus ihrer Neigung die Verdampfungswärmen beim Kp. ber. Die *molekularen Verdampfungswärmen* ergaben so für:

$\text{CH}_4$	1,95	$\text{NH}_3$	5,6	$\text{OH}_2$	9,8	FH	(7,2)
$\text{SiH}_4$	3,05	$\text{PH}_3$	3,7	$\text{SH}_2$	4,7	ClH	3,95
$\text{GeH}_4$	3,65	$\text{AsH}_3$	4,25	$\text{SeH}_2$	4,9	BrH	4,0
$\text{SnH}_4$	4,5	$\text{SbH}_3$	?	$\text{TeH}_2$	5,5	JH	4,75

Die Neigung zur Assoziation nimmt in der Gruppe der flüchtigen Hydride in der Richtung von F nach links u. nach unten ab, so daß in der oberen Reihe merkliche Assoziation bis zum dritten Glied ( $\text{NH}_3$ ), in der zweiten nur noch bis zum zweiten Glied ( $\text{SH}_2$ ) stattfindet. — Für  $\text{SbH}_3$  u. FH ist die Berechnung un-

möglich, da die Dampfdruckkurven hiervon noch nicht aufgenommen wurden, für FH ist der Wert von GUNTZ (C. r. d. l'Acad. des sciences 96. 1659) eingesetzt. — 4. *Andere Konstanten der flüchtigen Hydride.* Die *Molekularvolumina* der Hydride zeigen einen Verlauf, der dem der Kpp. parallel ist u. in derselben Beziehung zu den entsprechenden Konstanten der Edelgase steht. Einen analogen Verlauf zeigen auch die *Brechungsindices*. Ein Vergleich der *Bildungswärmen* der Hydride ist nicht quantitativ durchführbar. Auch ein genauer Vergleich der *Zersetzungstemp.* ist schwer durchführbar. — Über die *pharmakolog. Wrkg. des Hydride* vgl. PANETH u. JOACHIMOGLU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1925; C. 1925. I. 113. Die Giftigkeit der flüchtigen Hydride hängt nicht mit der Giftigkeit des hydridbildenden Elementes in anderen Verbb. oder in freiem Zustande zusammen. Wahrscheinlich nimmt ihre Giftigkeit in der Richtung vom  $\text{SiH}_4$  zum  $\text{PbH}_4$  zu. — Vff. weisen noch auf die Regelmäßigkeit in der Acidität der Hydride u. darauf hin, daß  $\text{AgNO}_3$  mit allen Hydriden außer denen der ersten Horizontalreihe charakteristische, außer  $\text{AgCl}$ , Fällungen gibt u. so ein allgemeines *Reagens auf Hydride* darstellt. — In jeder Hinsicht erweisen sich also die flüchtigen Hydride als eine einheitliche Familie. So weit ihre Eigenschaften zahlenmäßig ausdrückbar sind, ändern sich die Werte sehr regelmäßig innerhalb der einzelnen Perioden u. Gruppen des natürlichen Systems. Hierbei tritt eine unverkennbare Ähnlichkeit ihrer physikal. Konstanten mit denen der Edelgase in die Erscheinung. Diese erstreckt sich sowohl auf die absoluten Werte der Konstanten, wie besonders auf ihre gesetzmäßige Änderung mit der Periodennummer. — 5. *Vergleich der flüchtigen Hydride mit anderen flüchtigen Verbb.* Theoret. Erörterungen, die im Original nachzulesen sind. — Offenbar gehören flüchtige Hydride u. flüchtige Halogenide in den rechten Gruppen des langperiodigen Systems ebenso zu einem Strukturtypus, wie in den linken Gruppen die salzartigen Hydride in jeder Hinsicht sich den typischen Salzen zuordnen lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1138—63. Berlin, Univ.) Bu.

## D. Organische Chemie.

Merrill A. Youtz, *Schnelldarstellung von Cetylalkohol.* Entgegen den Angaben in der Literatur kann Walrat leicht u. schnell verseift u. der *Cetylalkohol* mit PAe. extrahiert werden. Nach dem vom Vf. beschriebenen Verf. können mehrere hundert g innerhalb weniger Stdn. mit gewöhnlichen App. hergestellt werden. Ein Gemisch von 100 cem 95%ig. A. u. 100 g Walrat werden im Dampfbad bis zum Schmelzen des Wachses erhitzt u. langsam mit 12 g KOH in 10—12 cem W. versetzt (Rühren oder Schütteln), 15 Min. weiter erhitzt u. bewegt, in einen Scheidetrichter von 1 l Inhalt gegossen, mit 75 cem A. u. 200 cem W. nachgespült u. noch warm mit 400 cem PAe. extrahiert. Bildet sich ein Gel oder eine Emulsion, werden noch 10 cem A. zugesetzt, bis sich die PAe.-Schicht gut abscheidet. Durch dreimalige Extraktion mit PAe. wird prakt. der ganze Cetylalkohol gewonnen. Die Reinigung erfolgt am besten durch Überführung in das *Acetat*, F. 22,7°, Kp.<sub>5</sub> 184°, korr.; Reinigung des Alkohols durch Umkrystallisation ist mit großen Verlusten verbunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2252—54. Standard Oil Co. Whiting [Indiana]).

ZANDER.

Le Roy S. Weatherby, Lillian McIlvaine und David Matlin, *Butyrin.* Der bisher zu 285° angegebene Kp. des *Butyrins* ist zu niedrig; die Präparate, an denen diese Bestst. ausgeführt wurden, enthielten offenbar noch niedrigere Ester. Bei einem reinen Präparat ergab sich der Kp. zu 305—310°, Kp.<sub>15</sub> ca. 190°, D.<sup>21</sup> 1,027. Bei tiefen Temp. wird das Butyrin zähfl., ist aber bei — 75° noch nicht fest; ist farblos, hat einen charakterist., doch nicht unangenehmen Geruch u. bitteren Geschmack. — Der Verlauf der Veresterung des *Glycerins* mit *n-Butter-*

säure wird untersucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2249—52. Los Angeles, Univ. of South. California.) ZANDER.

Georg Scheff, *Beitrag zur Oxydation der Oxalsäure durch Kaliumpermanganat.* (Vgl. GOMBOS, Biochem. Ztschr. 151. 1; C. 1924. II. 2353.) Bei längerer Einw. von Na-Oxalat in Ggw. von  $H_2SO_4$  auf überschüssiges  $KMnO_4$  bei  $70^\circ$  wird mehr  $KMnO_4$  reduziert als dem Verhältnis: 2 Mol. Permanganat auf 5 Mol. Oxalsäure entspricht. Bei derselben Versuchsdauer ist die Menge des reduzierten  $KMnO_4$  der verwendeten Oxalsäure proportional. — Das überschüssige  $KMnO_4$  wurde titrimetr. u. spektrophotometr. bestimmt. Die günstigste Spektralstelle liegt bei  $565,0 \mu$ , das Absorptionsverhältnis ist hier gleich 0,000121. (Biochem. Ztschr. 160. 390—97. Budapest, Physiol.-chem. Inst.) LOHMANN.

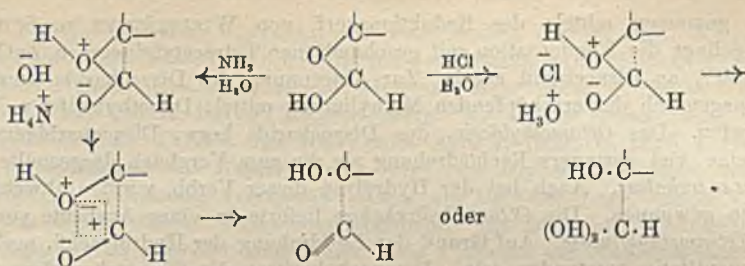
Emile Votoček und R. Lukeš, *Über die Oxydation der Zuckeralkohole unter Berücksichtigung stereochemischer Gesichtspunkte.* Zuckeralkohole, die ein unsymmetr. gebautes Mol. besitzen, sollten bei der Oxydation je 2 Aldosen u. zwei 2-Ketosen liefern, je nachdem der Angriff am  $C_1$  oder  $C_2$ , bzw.  $C_3$  oder  $C_4$  erfolgt. Vf. prüfen diese Frage am Sorbit. Dieser sollte einerseits Glucose u. Fructose liefern, was bekannt ist, andererseits Gulose u. Sorbose. In der Tat konnten Vf. das 2. Zuckerpaar in Form ihres gemeinsamen Phenyl-Osazones nachweisen, das sich auf Grund seiner leichten Löslichkeit in Aceton vom Glucosazon bequem abtrennen läßt. — Die Oxydation wurde mit Br in wss. Lsg. bei  $60^\circ$  ausgeführt. — Die bei der früher behandelten Oxydation des Arabits aufgetretenen Differenzen bei der Ausbeute-Best. a) mittels der Furfuroldest., b) mittels Diphenylhydrazin dürften im gleichen Sinne zu deuten sein. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 345—51. Prag, Tschech. Polytechnikum.) OHLE.

Hans v. Euler, Arne Ölander und Erik Rudberg, *Zur Theorie der Katalyse. I. Kinetik der Mutarotation.* In Bestätigung der Theorie, daß die in homogener Lsg. wirksamen Katalysatoren eine Rk. in dem Maße beschleunigen, als sie die Konz. der reaktionsvermittelnden Ionen des Substrates erhöhen, wurde durch neue Präzisionsmessungen der Mutarotationsgeschwindigkeit der Glucose gezeigt, daß die experimentell ermittelte Aktivitäts- $p_H$ -Kurve in vollständiger Übereinstimmung mit der sich aus der Theorie ergebenden Formel steht:

$$k_1 + k_2 + k_0 + r_{q_2} \frac{K_b}{K_w} \cdot [H^+] + r_{q_1} \frac{K_a}{[H^+]},$$

in welcher  $K_a$  u.  $K_b$  die Dissoziationskonstanten der Glucose als Säure bzw. Base,  $r_{q_1}$  u.  $r_{q_2}$  die spezif. Reaktionsfähigkeit der Glucoseanionen u. Kationen bedeuten. — Aus der Theorie ergibt sich die Möglichkeit, elektrolyt. Dissoziationskonstanten, die wegen ihres geringen Betrages den üblichen Messungsmethoden nicht mehr zugänglich sind, kinet. zu bestimmen. Für die bas. Dissoziation der Glucose wurde der Wert  $2 \cdot 10^{-18}$  für  $5,2^\circ$  gefunden. — Die spezif. Reaktionsfähigkeit der Glucoseanionen bei der Mutarotation in wss. Lsg. wurde für die Temp.  $5,2^\circ$  zu  $r_q = 40$  gefunden, die halbe Umsatzzeit dieser Ionen demgemäß zu 0,45 Sekunden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 45—68. Stockholm, Hochschule.) OHLE.

Thomas Martin Lowry, *Studien über dynamische Isomerie.* Teil XVIII. *Der Mechanismus der Mutarotation.* (XVII. vgl. S. 718.) Vf. lehnt die Auffassung von BAKER, INGOLD u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 125. 268; C. 1924. I. 2242) ab, daß die Mutarotation der Zucker ohne Vermittlung eines Katalysators, insbesondere ohne Ggw. von W., stattfindet. Er nimmt vielmehr an, daß die Mutarotation der Zucker in ähnlicher Weise zustandekommt wie die Hydrolyse der Ester. Danach geht das Zuckermol. durch katalyt. wirkende Zusätze von Säuren oder Basen oder Verunreinigungen in den Ionenzustand über gemäß dem Schema:



(Journ. Chem. Soc. London 127. 1371—85.)

OHLE.

**Thomas Martin Lowry** und **Evan Matthew Richards**, *Studien über dynamische Isomerie*. Teil XIX. *Versuche zur Aufhebung der Mutarotation der Tetramethylglucose*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus der in der vorstehenden Arbeit entwickelten Theorie der Mutarotation ergibt sich, daß das W. an der Rk. teilnimmt. Es ist demnach zu prüfen, ob 1. die Mutarotation in wasserfreien Medien unterdrückt werden kann, 2. ob andere Lösungsm. die Rolle des W. übernehmen können. Als Testsubstanz wurde *Tetramethylglucose* gewählt, die einer außerordentlich gründlichen Reinigung u. Trocknung unterworfen wurde. In der Tat gelang es, bei Anwendung von sorgfältig getrocknetem *Chlf.* die Mutarotation zu verhindern. Allerdings setzte in diesem Fall auch nach Zusatz von Spuren von W. oder Pyridin keine Mutarotation ein, so daß Vf. annehmen, daß das durch Zers. des *Chlf.* entstehende  $\text{COCl}_2$  als Katalysatorgift wirkt. — Beim *Bzl.* liegen die Verhältnisse komplizierter. Denn selbst das sorgfältigst gereinigte u. getrocknete Lösungsm. verhindert nicht die Mutarotation, obgleich es gelang,  $k$  bis auf 0,0001 herabzudrücken. Die Geschwindigkeit in feuchtem *Bzl.* wechselt stark. Bei Sättigung mit W. wurden gefunden  $k=0,0003$  u. 0,0011, bei Halbsättigung 0,0008 u. 0,0005. Jedenfalls scheint das *Bzl.* noch Verunreinigungen zu enthalten, die katalyt. wirksam sind. Wurde zu dem stark getrockneten *Bzl.* W. zugegeben, so stieg  $k$  von 0,0001 auf 0,018, woraus der Einfluß des W. deutlich hervorgeht. — In trockenem *Essigester* blieb die Drehung der Tetramethylglucose ca. 10 Stdn. konstant u. fiel dann äußerst langsam. Vf. nehmen an, daß der Beginn der Mutarotation durch Entstehung von Verunreinigungen bewirkt wird. In Ggw. von W. setzt die Mutarotation sofort ein, wenn auch sehr viel langsamer wie beim *Bzl.*, da in diesem Falle auch das Äthylacetat W. anlagert, u. dadurch die auf den Zucker wirkende M. an W. herabsetzt. — Bei Lsgg. von *Glucose* in  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder *Tetramethylglucose* in  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. *A.* wurde keine Aufhebung der Mutarotation beobachtet. In trockenem *Pyridin* verläuft die Mutarotation der *Glucose* sehr langsam, die der *Tetramethylglucose* tritt erst nach einiger Zeit ein, woraus hervorgeht, daß auch hier Katalysatoren eine Rolle spielen. Vf. teilen auf Grund dieser Ergebnisse die Lösungsm. in bezug auf ihre Rolle bei der Mutarotation in 3 Klassen ein. 1. *Inaktive Lösungsm.*, z. B. *Chlf.*, die keine katalyt. Eigenschaften haben, 2. *ampholyt. Lösungsm.*, z. B. *W.*, die als vollständige Katalysatoren wirken, 3. *Lösungsm.*, wie *Pyridin*, die als solche keine Katalysatoren sind, aber in Ggw. eines Hilfskatalysators katalyt. Eigenschaften entfalten. Diese gemischten Katalysatoren sind viel wirksamer wie die allein wirkenden Lösungsm. der 2. Klasse. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1385—1401. Cambridge, Univ.)

OHLE.

**Hans Heinrich Schlubach** und **Kurt Maurer**, *Synthese von Polysacchariden*. I. *Synthese einer i-Trehalose*. Die Kondensation von *Tetracetyl-d-glucose* mittels benzol.  $\text{HCl}$  ohne u. mit wasserentziehenden Mitteln oder Katalysatoren erwies sich als ungeeignet zur Darst. von Verb. des Trehaloseotypus. Die Kondensation erreichte keinen höheren Betrag als 10% u. ging vielfach wieder bei längerer Einw.

zurück, gemessen mittels des Reduktionsverf. von WILLSTÄTTER u. SCHUDEL. Besser gelingt die Kondensation mit geschmolzener Tetracetylglucose u.  $ZnCl_2$ , die bis zu 50% an Disaccharid ergab. Zur Abtrennung des Disaccharids wurde das Reaktionsgemisch der erschöpfenden Methylierung mittels Dimethylsulfat u. NaOH unterworfen. Das *Octamethylderiv.* des Disaccharids bzw. Disaccharidgemisches zeigte eine viel geringere Rechtsdrehung als die zum Vergleich dargestellte *Octamethyl- $\alpha$ , $\alpha$ -trehalose*. Auch bei der Hydrolyse dieser Verb. wurden abweichende Resultate gewonnen. Die *Octamethyltrehalose* lieferte in einer Ausbeute von 73% *2,3,5,6-Tetramethylglucose*. Auf Grund der Enddrehung der Hydrolysenfl. mußte sie sogar quantitativ entstanden sein. Demnach besitzen die Glucosekomplexe in der natürlichen Form der *Trehalose* die n. 1,4-oxyd. Struktur. Dagegen konnte bei der Hydrolyse des synthet. Prod. die *2,3,5,6-Tetramethylglucose* nur in einer Ausbeute von 17,5% isoliert werden u. die Drehung des restlichen Anteils läßt auf das Vorhandensein anderer Methylglucosen schließen. — Da während der Kondensation der Tetracetylglucose Essigsäure abgespalten wird, können sich natürlich auch Disaccharide von anderem Typus bzw. Trehalosen mit anderer Ringstruktur bilden. Trotzdem nehmen Vf. an, daß in der Hauptsache  *$\alpha$ , $\beta$ -Trehalose* entstanden ist, da die Drehung des synthet. Disaccharidgemisches in der Nähe des von HUDSON berechneten Wertes für diesen Zucker liegt. — Die besten Ausbeuten an Kondensationsprod. wurden erhalten durch 2 Min. lange Einw. von 2 g  $ZnCl_2$  auf 5 g geschmolzene Tetracetylglucose bei 140° u. Extrahieren der Mischung mit sd. Bzl. — *Octamethyl- $\beta$ -trehalose*,  $C_{20}H_{38}O_{11}$ , Sirup,  $Kp_{0,015}$  160°,  $n_D^{20} = 1,4626$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +82,8^{\circ}$  (Bzl.;  $c = 0,64$ ). — *Octamethyltrehalose*, aus natürlicher Trehalose, Sirup,  $Kp_{0,05}$  170°,  $n_D^{20} = 1,4598$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +199,8^{\circ}$  (Bzl.;  $c = 0,626$ ). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1178—84.)

OHLE.

Hans Heinrich Schlubach und Wolfgang Rauchenberger, *Synthesen von Polysacchariden. II. Über die Galaktosidoglucose von E. Fischer und E. F. Armstrong.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die synthet. *Galaktosidoglucose* von FISCHER u. ARMSTRONG wird vielfach als ident. mit *Melibiose* bezeichnet, obgleich FISCHER diese Identität niemals behauptet hat. Um diese Frage definitiv zu entscheiden, wurde das synthet. Prod. der erschöpfenden Methylierung unterworfen. Das *Octamethylderiv.* war sirupös u. weder mit *Octamethylmelibiose*, die in schönen Krystallen erhalten werden konnte, noch mit *Octamethylactose* ident. Bei der Hydrolyse lieferte das *Octamethylderiv.* des synthet. Disaccharids neben *2,3,4,6-Tetramethylgalaktose*, identifiziert als *Anilid*, eine sirupöse *Trimethylglucose*, die auf Grund ihrer Drehung weder mit *2,3,6-* noch mit *2,3,5-Trimethylglucose* ident. ist. Da die synthet. *Galaktosidoglucose* ein Osazon zu bilden vermag, kann der Galaktosekomplex nicht am  $O_1$  oder  $O_2$  haften. Es käme demnach für das Prod. die Konst. einer *2,5,6-Trimethylglucose* in Frage. Jedoch ist die Einheitlichkeit des Prod. nicht sicher. Die Konst. der synthet. *Galaktosidoglucose* bleibt also noch ungewiß. — Die hier vorgenommene Reaktionsfolge stellt eine Überführung der *Pentacetylgalaktose vom F. 142°* in *2,3,4,6-Tetramethylgalaktose* vor. Unter der Voraussetzung, daß während dieser Umwandlung die O-Brücke keine Verschiebung erfahren hat, sind den 4 *Pentacetylgalaktosen* folgende Konst. zuzuerteilen.  *$\alpha$ -1,2,3,4,6-Pentacetyl-d-galaktose- $\langle 1,5 \rangle$*   $[\alpha]_D = +106,0^{\circ}$ , die entsprechende  *$\beta$ -Verb.*  $[\alpha]_D = +7,5^{\circ}$ ,  *$\alpha$ -1,2,3,5,6-Pentacetyl-d-galaktose- $\langle 1,4 \rangle$*   $[\alpha]_D = +61^{\circ}$  u. der entsprechenden  *$\beta$ -Verb.*  $[\alpha]_D = -42^{\circ}$ . — *Octamethylgalaktosidoglucose*,  $C_{20}H_{38}O_{11}$ , Sirup,  $Kp_{0,05}$  160°,  $n_D^{20} = 1,4660$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +8,39^{\circ}$  (W.;  $c = 0,7149$ ),  $[\alpha]_D^{20} = -6,15^{\circ}$  (96%ig. A.;  $c = 1,1385$ ),  $[\alpha]_D^{20} = -12,21^{\circ}$  (Bzl.;  $c = 0,9008$ ). Die bei der Hydrolyse derselben anfallende *Trimethylglucose* wurde in das *Methylglucosid* übergeführt, das durch Dest. im Hochvakuum gereinigt wurde. Es zeigte  $n_D^{20} = 1,4548$ . Die daraus regenerierte *Trimethylglucose* zeigte  $n_D^{20} = 1,4762$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +35,8^{\circ}$  ( $CH_3OH$ ;  $c = 1,2$ ). — *Hepta-*



*methyl-β-methylmelibiosid*,  $C_{20}H_{38}O_{11}$ , aus PAc. Nadeln vom F. 98,5°,  $Kp_{0,015}$  163°,  $n_D^{20} = 1,4662$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +1,0416$  (96% ig. A.;  $c = 1,0272$ ), = 87,72 (Bzl.;  $c = 1,0374$ ). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1184—89. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) OILE.

P. Karrer und H. Illing, *Polysaccharide*. XXX. *Zur fermentativen Spaltung der Gerüstcellulose*. (XXIX. vgl. Helv. chim. Acta 7. 1039; C. 1925. I. 656.) Sowohl *Viscosecellulose* wie *Kupfercellulose* wird vom *Hepatopankreassaft* der Weinbergschnecke vollständig verzuckert. Auch aus  $Ca(NCS)_2$ -Lsgg. umgel. Cellulose wird von diesem Enzym weitgehend abgebaut. Mit  $ZnCl_2$  kalt behandelte Watte wird dagegen viel schwerer angegriffen. Das Optimum der *Schnecken-cellulase* liegt bei  $p_H$  5,28. — Auch in Würmern u. anderen Avertebraten haben Vff. eine Cellulase angetroffen. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 91—95.) OILE.

P. Karrer und H. Illing, *Polysaccharide*. XXXII. *Über die Kinetik des enzymatischen Celluloseabbaus*. (XXX. vgl. vorst. Ref.) Beim enzymat. Abbau von aus Kupferoxydammoniak umgefällter Baumwolle mit *Hepatopankreassaft* von *Helix pomatia* treten ganz ähnliche Gesetzmäßigkeiten auf wie beim Abbau des Lichenins. Die Enzymsg. wurde durch Auflösen von 1,2 g Trockenenzym in 120 ccm W. bereitet u. gelangte bei  $p_H = 5,28$ , der optimalen  $[H^+]$ , zur Einw. Bei der Auswertung der Resultate wird angenommen, daß die höher molekularen Spaltstücke schneller abgebaut werden als die Cellulose, so daß das Reduktionsvermögen der Reaktionsfl. fast ausschließlich der Glucose zuzuschreiben ist. In dem untersuchten Spaltungsbereich von ca. 7—38% u. bei Variation der zugesetzten Enzymmenge vom 1- bis auf das 8-fache wird durch die doppelte Enzymquantität jeweils das 1,45—1,65-fache derjenigen Cellulosemenge verzuckert, die durch die einfache Enzymmenge fermentiert wird. Der Reaktionsverlauf entspricht in dem untersuchten Bereich nur annähernd dem der monomolekularen Rk. Besser fügt er sich streckenweise der Schützchen Regel ein. (Helv. chim. Acta 8. 245—47.) OILE.

P. Karrer und H. Lier, *Polysaccharide*. XXXIII. *Über einen neuen Zucker aus Lichenin: Lichotriose*. (XXXII. vgl. vorst. Ref.) Wie bereits früher mitgeteilt, läßt sich der essigsauren Schneckenfermentlsg. durch wiederholte Behandlung mit  $Al(OH)_3$  die Cellobiase vollständig entziehen. Eine derartig veränderte Enzymsg. greift Lichenin noch kräftig an. Unterbricht man die Rk., wenn das Reduktionsvermögen der Hydrolysenfl. etwa die Hälfte des größtmöglichen beträgt, so enthält die Fl. neben wenig Glucose u. anderen Prodd., die Fehlingsche Lsg. noch sehr wenig reduzieren u. keine krystallisierbaren Osazone geben, ein neues Trisaccharid, die *Lichotriose*, die als solche noch nicht isoliert werden konnte, aber ein charakterist. *Osazon* liefert. Aus h. W. Nadeldrusen vom F. 178°,  $[\alpha]_D = -46,47^\circ$  (A.). Beim Trocknen oberflächliche Bräunung. (Helv. chim. Acta 8. 248—49. Zürich, Univ.) OILE.

A. Kovache und E. Tricot, *Versuche zur Darstellung von synthetischem Benzol durch Kondensation von Acetylen unter dem Einfluß der Wärme*. (Vgl. Chimie et Industrie 13. 361; C. 1925. I. 2552.) Zur Verhinderung der Zers. des *Acetylens* in seine Elemente haben Vff. Verss. unternommen unter Verwendung eines Rohres mit fester Füllung u. mit Benutzung einer Vorr. analog der kalt-warmen Röhre von St. CLAIRE-DEVILLE. Ihre Versuchsreihe abschließend, kommen Vff. zu dem Urteil, daß in prakt. Hinsicht eine Verwirklichung der pyrogenen Synthese des *Benzols* vorläufig nicht möglich sein wird. Die Bedingungen sind in beiden Fällen recht kompliziert, besonders im ersten Fall, weniger nach dem „kalt-warmen Rohrprinzip“. Doch werden dort große Wärmebeträge zur Heizung der App. benötigt. Durch die ausgeschiedene Kohle treten Verstopfungen der Apparateile ein, wodurch häufiges Reinigen nötig wird, was den Prozeß stört, besonders wenn von der festgefüllten Röhre Gebrauch gemacht wird. Die Kondensation des *Acetylens* durch Pyrogenisation soll in erster Linie das Ergebnis einer größeren Zahl verschiedener

Rkk. (nicht aufeinander folgender Rkk.) sein, entsprechend der allgemeinen Gleichung:  
 $n \cdot C_2H_2 = C_{2n}H_{2n}$ . (Chimie et Industrie 13. 537—47.) HORST.

**Charles Prévost**, *Über Methylphenylbutadiin*. Das bekannte *Tetrabromid*  $C_6H_5 \cdot [CHBr]_4 \cdot CH_3$  liefert mit sd. alkoh. KOH einen KW-stoff vom  $Kp_{15}$  128,5°, der bei starker Abkühlung fest wird. Aus der teilweise geschm. M. lassen sich große Krystalle auslesen, die nach mehrfacher Wiederholung des Verf. konstant bei 22,3° schm. Es liegt reines *Methylphenylbutadiin*,  $C_6H_5 \cdot C : C : C : CH_3$ , vor.  $D_{21}^{20}$  0,9745,  $n_D^{21} = 1,6368$ ,  $M_D = 51,53$  statt 45,678, in fl. Form farblos, kaum viscos, von arom. Geruch, stark lichtbrechend u. lichtzerstreuend, ausgezeichnet durch leichte B. mehrere Gramm schwerer orthorhomb., rechtwinkliger Tafeln. Letztere sind einachsige für den Strahl *D*, zweiachsige für die anderen Strahlen u. bieten daher prächtige Figuren zwischen gekreuzten Nicols. Versetzt man eine Lsg. in  $CCl_4$  bei 15° vorsichtig mit Br, so werden genau 4 Atome aufgenommen zum *Tetrabromid*, wahrscheinlich  $C_6H_5 \cdot CBr : CBr : CBr : CH_3$ , schm. bei 97,7°. In Chlf. ohne besondere Vorsicht entsteht ein Gemisch isomerer Tetrabromide, aus dem sich durch fraktionierte Krystallisation aus Bzn. u. Eg. ein Prod. vom F. 127 bis 131° isolieren ließ. Theoret. sind 4 Formen möglich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1851—53.) LINDENBAUM.

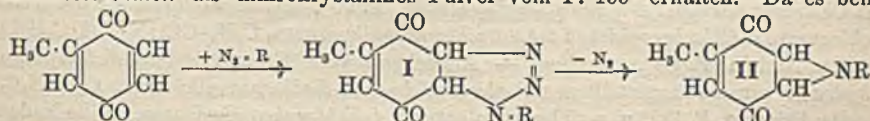
**S. Keimatsu und S. Kakinuma**, *Über einige Derivate der Phenylarsinsäure*. *4-Oxy-1,3-phenylendiarsinsäure* entsteht durch Diazotieren von *4-Oxy-3-aminophenylarsinsäure* u. Kuppeln mit alkal. Arsenitlg. nach dem Verf. von BART (LIEBIGS Ann. 429. 57; C. 1923. I. 237). Isolierung in Form des *Na-Salzes*,  $C_6H_3(OH)(AsO_3HNa)_2$ , krystallin. Pulver. Dieses liefert mit  $HNO_3 \cdot H_2SO_4$  (erst 0—5°, dann 50—60°) *5-Nitro-4-oxy-1,3-phenylendiarsinsäure*, hellgelb, krystallin., verkohlt über 300°. — Nitrierung von *2-Oxyphenylarsinsäure* ergibt *5-Nitro-2-oxyphenylarsinsäure*, gelbe Krystalle, F. 247° (Zers.), die von Na-Amalgam reduziert wird zu *5-Amino-2-oxyphenylarsinsäure*,  $C_6H_5O_4NAs$ , Krystalle, die sich an der Luft rasch schwärzen u. bei 200° verkohlen. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. No. 520. 2—3.) LB.

**Kozo Kashima**, *Synthese der *N,N*-Dimethylsulfonate von o-, m- und p-Diaminoarsenbenzol*. Vf. beschreibt die Darst. von Dimethylsulfonaten der o-, m-, u. p-Diaminoarsenbenzole, die auf ihre Wirksamkeit gegen Syphilis untersucht werden sollen. — *2-Nitrophenylarsinsäure*,  $C_6H_4O_6NAs$ , aus o-Nitroanilin nach SCHMIDT (LIEBIGS Ann. 421. 172; C. 1921. I. 133) mit der Abänderung, daß die Säure zum Schluß mit  $H_2SO_4$  gefällt wird, fast farblose Nadeln, F. 231°, Ausbeute 85%. — *2-Aminophenylarsinsäure*,  $C_6H_5O_6NAs$ , aus vorigem durch Red. mit 4%ig. Na-Amalgam in methylalkohol. Lsg. (12 Stdn. unter häufigem Schütteln auf 55—60° erhitzen, Rückfluß); wegen der großen Löslichkeit der Säure in W. ist die Isolierung schwer, am besten erfolgt sie durch Einengen der wss. Lsg. im Vakuum auf dem Wasserbad, Fällung der Säure als Ba-Salz (Zusatz von A.) u. Zers. des Ba-Salzes durch 5-n.  $H_2SO_4$ , F. 153—154°, Ausbeute 75%. — *2,2'-Diaminoarsenbenzol*,  $C_{12}H_{12}N_2As_2$ , a) aus *2-Nitrophenylarsinsäure* durch Red. mit Na-Hydrosulfit, b) aus *2-Aminophenylarsinsäure* durch Red. mit unterphosphoriger Säure, gelbes krystall. Pulver, das sich bei 115—125° zers., fast unl. in Mineralsäuren. — *N,N'-Dimethylsulfonsäure des 2,2'-Diaminoarsenbenzols*,  $C_{12}H_{16}O_6N_2S_2As_2 = HO_3S \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot As : As \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ , aus vorigem durch Kondensation mit Formaldehyd u.  $NaHSO_3$  (+ HCl), als Gemisch mit ihrem  $Na_2$ -Salz erhalten. — *3,3'-Diaminoarsenbenzol*,  $C_{12}H_{12}N_2As_2$ , aus *3-Aminophenylarsinsäure* durch Red. mit unterphosphoriger Säure, gelbes Pulver, unl. in W. u. organ. Lösungsmm.; *Dihydrochlorid*, grau. — *Na<sub>2</sub>-Salz der 3,3'-Diaminoarsenbenzol-N,N'-dimethylsulfonsäure*,  $C_{12}H_{14}O_6N_2S_2As_2Na_2$ , aus vorigem mit Formaldehyd u.  $NaHSO_3$ , braungelbes Pulver, ll. in W., red. J-Lsg. — *4,4'-Diaminoarsenbenzol*,  $C_{12}H_{12}N_2As_2$ , aus *4-Aminophenylarsinsäure* durch Red. mit unterphosphoriger Säure (KJ als Kata-

lysator), gelb, unl. in W. u. den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. — *Na*<sub>2</sub>-Salz der 4,4'-Diaminoarsenobenzol-*N,N'*-dimethylsulfonsäure, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>, aus vorigem durch Kondensation mit Formaldehyd u. NaHSO<sub>3</sub> (+ HCl), rötlichgelb, l. in W., red. J-Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2207—11. Washington [D. C.], U. S. Public Health Service, Div. of Pharmacol., Hygien. Lab.) ZANDER.

**A. Porai-Koschitz**, *Über die Reduktion der Nitrosophenole mit Schwefelalkalien*. Es werden zwei gute Verff. zur techn. Darst. von *p*-Aminophenol aus *p*-Nitrosophenol beschrieben. — 1. Man löst *p*-Nitrosophenol in der ca. 10fachen Menge NH<sub>4</sub>OH (D. 0,94) u. sättigt möglichst schnell mit H<sub>2</sub>S, wobei die Temp. durch mäßige Kühlung auf 45—50° gehalten wird. Das kein NH<sub>4</sub>-Salz bildende *p*-Aminophenol fällt fast rein (F. 182—183°) aus. Ausbeute ca. 80%. Da das NH<sub>4</sub>OH nicht verbraucht wird, kann die Mutterlauge noch 2—3mal benutzt werden, so daß mit 150 Teilen NH<sub>4</sub>OH (D. 0,94) ca. 45 Teile *p*-Nitrosophenol reduziert werden können. Es hat sich übrigens gezeigt, daß nur ca. 2/3 des Nitrosophenols den H<sub>2</sub>S zu S, der Rest zu SO<sub>2</sub> oxydiert. — 2. In einen Bottich mit Rührwerk u. Abzug gibt man eine Lsg. von 11 Teilen 62%ig. Na<sub>2</sub>S in 20 Teilen W., darauf ziemlich schnell das *p*-Nitrosophenol (nicht trocken, nur abgesaugt), wobei die Temp. auf 45—50° gehalten wird, nach erfolgter Lsg. 11 Teile (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 16,5 Teilen W. Nach völligem Erkalten wird das *p*-Aminophenol sofort abgesaugt. F. 178—180°. Ausbeute 90—93%. Das während des Prozesses entwickelte u. in der Mutterlauge enthaltene NH<sub>3</sub> kann wiedergewonnen werden. Das Verf. eignet sich auch zur Darst. von Aminokresolen u. -naphtholen. (Chem.-Ztg. 49. 595—96. Leningrad, Technol. Inst.) LINDENBAUM.

**Frederick Daniel Chattaway** und **George David Parkes**, *Die Einwirkung von Aziden auf Toluchinon*. Zur Darst. von *Toluchinon* empfehlen Vff. folgendes Verf.: Die eisgekühlte Lsg. von *o*-Toluidin in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird unter heftigem Rühren mit feingepulvertem K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in kleinen Anteilen versetzt u. 12 Stdn. stehen gelassen. Das abgeschiedene *Toluchinon* wird mit überhitztem Wasserdampf dest., u. zwar in kleinen Anteilen, wodurch stärkere Zers. vermieden wird, die vermutlich von der Dauer des Prozesses abhängig ist. — Eine Lsg. von 10 g *Toluchinon* u. 10 g *Phenylazid* in trockenem Bzl. wird 20 Stdn. bei 50° erhitzt. Der dunkelbraune Nd. wird mit Bzl. u. Ä. gewaschen u. der Rückstand, *Phenylaziminotoluchinon*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (I), aus h. Aceton umkrystallisiert, gelbe Platten, F. 206°. — Bei längerem Erhitzen mit Bzl. oder kürzere Zeit mit Anilin verliert die Verb. N<sub>2</sub> u. geht in *Phenyl-cyclo-iminotoluchinon*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N (II), schwachgelbe Nadeln aus h. Bzl., F. 130°, über. — Aus *o*-Tolylazid u. *Toluchinon* (äquimol. Mengen) in Lsg. von Chlf. wird *o*-Tolyl-aziminotoluchinon als mikrokristallines Pulver vom F. 155° erhalten. Da es beim



Umkrystallisieren N<sub>2</sub> verliert, gelang seine Rcindarst. nicht vollkommen. — Erhitzt man 2 Moll. *Toluchinon* mit 1 Mol. *o*-Tolylazid in Bzl. 10 Stdn. unter Rückfluß, so erhält man aus dem dunkelbraunen harzigen Rückstand mit A. ein gelbes, mikrokristallines Pulver von *o*-Tolyl-cyclo-iminotoluchinon, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. F. 139°, aus A., Bzl. u. nochmals A. goldgelbe Nadeln. Die Verb. zeichnet sich durch größte Stabilität gegen verschiedene Reagenzien aus.

Auch andere Azide geben beim Kochen ihrer Lsgg. in trockenem Bzl. solche Kondensationsprodd. mit *Toluchinon*, wobei aber nur die cyclo-Iminotoluchinone rein isoliert werden können, da die primär entstehenden Aziminotoluchinone zu instabil sind u. N<sub>2</sub> abspalten. — *p*-Chlorphenyl-cyclo-iminotoluchinon, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl,

F. 180°. — 2,4-Dichlorphenyl-cyclo-iminotoluchinon,  $C_{12}H_8O_2NCl_2$ , F. 209,5°. — 2,5-Dichlorphenyl-cyclo-iminotoluchinon, F. 229°. — *p*-Bromphenyl-cyclo-iminotoluchinon,  $C_{12}H_{10}O_2NBr$ , F. 185°. — 2,4-Dibromphenyl-cyclo-iminotoluchinon,  $C_{12}H_8O_2NBr_2$ , F. 216°. — 2,4,6-Tribromphenyl-cyclo-iminotoluchinon,  $C_{12}H_6O_2NBr_3$ , F. 171°. Alle diese Verb. krystallisieren aus Bzl. oder Ä. in kleinen gelben Platten oder Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1307—11. Oxford, Queens and Keble Coll.) HORST.

James Ernest Humphries, Henry Humble und Roy Evans, *Die Einwirkung von Halogenen auf Phenylhydrazone*. II. *Die Einwirkung von Chlor*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 1766; C. 1923. III. 1409.) Bei der Einw. von Chlor auf Phenylhydrazon in k.  $CCl_4$  erfolgt die Substitution im Benzolkern nicht wie beim Brom atomweise nacheinander, sondern die Chlorierung führt direkt zum 2,4-Dichlorderiv.  $RR'C:N \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$ , u. kann sogar noch zu einer weiteren Stufe, dem 2,4,6-Trichlorphenylhydrazon, gebracht werden, wohingegen die Bromierung bei dem Dibromderiv. stehen bleibt. — Benzaldehydphenylhydrazon wird durch einen Überschuß von Cl in das Tetrachlorderiv.,  $C_6H_5 \cdot CCl_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_3$ , verwandelt, das auch quantitativ aus Benzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazon u. Cl gebildet werden kann. Das Trichlorderiv. kann nur in Ggw. von HCl weiter chloriert werden. — Das primäre Prod. der Chlorierung ist ein gelbes, oft unbeständiges Prod., ähnlich wie es bei der Bromierung auch erhalten wurde. Es besteht aus dem Hydrochlorid des Chlorphenylhydrazons oder aus einer Mischung mit dem Ausgangsmaterial. Die Stabilität gegenüber versäufenden Mitteln hängt nicht allein von der Konst., sondern auch von der Basizität der betreffenden Prodd. ab.

Versuche: Die Chlorierung der Phenylhydrazon in Lsg. von  $CCl_4$  wird bei Temp. von  $-5$  bis  $-10^\circ$  vorgenommen. Gewöhnlich steigt die Temp., wobei ein unbeständiger, harziger Nd. gebildet wird, der in Ä. gel. u. aus diesem Lösungsm. gewonnen wird. Die Identität der Endprodd. wurde auch durch Vergleiche mit synthet. Präparaten erwiesen. — Aus Acetophenylhydrazon erhält man ein schwachgelbes, kryst. Primärprod., vermutlich das Hydrochlorid des Acetonmonochlorphenylhydrazons. Durch Addition von Ä. zu der abgekühlten, vorher erhitzten alkoh. Lsg. entsteht ein Gemisch der Hydrochloride von Phenylhydrazin u. 2,4-Dichlorphenylhydrazin. — Aus Acetophenonphenylhydrazon erhält man über die alkoh. Lsg. des primären Prod. Acetophenon-2,4-dichlorphenylhydrazon,  $C_{14}H_{12}N_2Cl_2$ , gelbe Nadeln, F. 85°. — Aus letzterer Verb. entsteht mit weiterem Cl bei Zimmertemp. innerhalb 24 Stdn. Benzophenon-2,4,6-trichlorphenylhydrazon,  $C_{19}H_{13}N_2Cl_3$ , F. 106°. — Die Prodd. der Chlorierung von Benzaldehydphenylhydrazon mit 1 Mol. Cl konnten nicht getrennt werden. Mit 3 Moll. Cl wurde die Verb.  $C_6H_5 \cdot CCl_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$  (2:4)  $\alpha$ -Chlorbenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, F. 90°, u. mit weiterem Cl die Tetrachlorverb.  $\alpha$ -Chlorbenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazon,  $C_6H_5 \cdot CCl_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_3$ , gelbe Nadeln F. 98°, erhalten. — Ausgehend vom Benzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon wurden dargestellt: *m*-Chlorbenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon,  $C_{13}H_9N_2Cl_3$ , gelbe Prismen, F. 127° u. *p*-Chlorbenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, weiße Nadeln, F. 117°. — Aus Benzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazon wird die oben beschriebene Tetrachlorverb.  $C_6H_5 \cdot CCl_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_3$ , vom F. 98° erhalten, die mit Zinkstaub in h. Ä. reduziert wird zu 2,4,6-Trichlorphenylhydrazinhydrochlorid,  $C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot NH_2$ , HCl, wohl eine der besten Methoden zu seiner Darst. — Benzaldehydphenylhydrazon wird durch Zinkstaub in alkoh. Lsg. nicht reduziert, wie dies bei den Chlorderiv. der Fall ist, welche das H-Atom der ursprünglichen Aldehydgruppe durch Cl ersetzt haben. — Auf ihre frühere Veröffentlichung (vgl. l. c.) Bezug nehmend, teilen Vf. mit, daß die Auffassung der Verb.  $C_6H_5 \cdot CBr : N \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2$  (weiße Nadeln F. 114°) als *p*-Brombenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon durch CIUSA VECCHIOTTI (Gaz. chim. ital. 46. 240; C. 1916. II. 476) irrig ist. Letztere Verb.

haben Vff. dargestellt u. gefunden, daß sie bei 128° schmilzt u. von gelborangener Farbe ist. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1304—07. Aberdeen, Univ.) HORST.

Charles Barkenbus und John B. Holtzclaw, *Einige neue substituierte Benzyl-ester*. Zweck der Unterss. war die Darst. des *Benzoessäure-p-carboxybenzylesters*, der jedoch nicht in reinem Zustande erhalten wurde. Bei Verwendung des Na-Salzes des p-Carboxybenzylchlorids an Stelle von Benzylchlorid (nach der Methode von GOMBERG u. BÜCHLER, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2059; C. 1921. I. 143) wurden stets Gemische erhalten. Beim Erhitzen der wss. Lsg. des Na-Salzes des p-Carboxybenzylchlorids entstand der *p-Chlormethylbenzoessäure-p-carboxybenzylester* nach der Gleichung:  $3 \text{NaOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{NaOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . In alkal. Lsg. wird dieser Ester verseift unter B. von p-Carboxybenzylalkohol (Na-Salz). Mit Hilfe des Na-Salzes ist (wegen der gleichzeitigen Ggw. von Cl im Benzylchloridkern) demnach die Darst. von Estern unmöglich. — Weiterhin wurde die direkte Veresterung des *p-Carboxybenzylalkohols*, versucht, der aus p-Carboxybenzylchlorid durch Hydrolyse mit verd. NaOH gewonnen wurde. Bei Vermeidung eines Überschusses von NaOH findet nur geringe Esterbildung (vgl. GÜNTHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1061 [1890]) statt. Mit Acetylchlorid ergab dieser Alkohol den *Essigsäure-p-carboxybenzylester* als kristallisierte M. Bei den Verss., den entsprechenden Benzoessäureester darzustellen, wurden stets Gemische erhalten, aus denen der gesuchte Ester nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte. — *o-Cyanbenzylchlorid* ergab mit Na-Acetat u. Na-Benzolat beim Erhitzen die entsprechenden Ester, *Essigsäure-o-cyanbenzylester* u. *Benzoessäure-o-cyanbenzylester*. Bei den Verss., in dem ersteren von diesen beiden die Nitrilgruppe in absol. A. zu verseifen unter gleichzeitiger Veresterung der entstehenden Carboxylgruppe, wurden jedoch nur Phthalid u. Essigester erhalten.

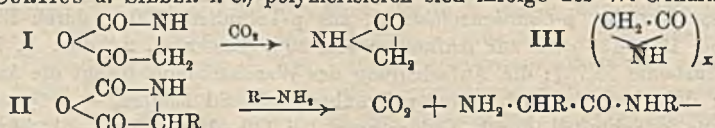
Versuchssteil. *p-Cyanbenzylchlorid*, aus p-Tolunitril (100 g) durch Einleiten von Cl (bei 120—130°) bis zur Aufnahme von 30 g (Dauer ca. 2 Stdn.), F. 77—78° aus A., Ausbeute 58,7%; die Aufarbeitung des Waschalkohols bringt die Ausbeute auf 70%; dabei wurde noch etwas p-Cyanbenzylchlorid isoliert. — *o-Cyanbenzylchlorid*, aus o-Tolunitril durch Chlorierung bei 140—150°, F. 60—61°, Ausbeute 61,7%. — *p-Carboxybenzylchlorid*, aus p-Cyanbenzylchlorid durch Erhitzen mit 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Ölbad 110—120°, 6 Stdn.), F. 199—200° aus A., Ausbeute 76,5%. — *p-Carboxybenzylalkohol*, aus vorigem durch Suspendierung in W. u. genaue Neutralisation mit NaOH (Phenolphthalein als Indicator), die Lsg. wurde unter Rühren zum Sieden erhitzt, wobei 10%ig. NaOH in dem Maße, wie sie verbraucht wurde, nachgegeben wurde, F. 178—179° aus W., Ausbeute 72,9%. — *p-Chlormethylbenzoessäure-p-carboxybenzylester*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Cl, aus p-Carboxybenzylchlorid durch Neutralisation mit 10%ig. NaOH in der Kälte, Filtrieren u. Erhitzen zum Sieden (10 Min.), weiße Nadeln aus A., F. 221°, Ausbeute 52,1%, unl. in W., l. in A. u. Alkali; bei der Hydrolyse entsteht quantitativ p-Carboxybenzylalkohol. — *Essigsäure-o-cyanbenzylester*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N, aus o-Cyanbenzylchlorid u. Na-Acetat in wss. Lsg. (4 Stdn. bei 100—110°, Rühren), Ausbeute 55,9%, schweres, farbloses Öl von schwach arom. Geruch, Kp.<sub>2</sub>, 180—182°, unl. in W., l. in den gewöhnlichen Lösungsmm. — *Benzoessäure-o-cyanbenzylester*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus o-Cyanbenzylchlorid u. Na-Benzolat (7 Stdn. bei 100—110°, Rühren), weiße, kristallin., geruchlose M., F. 54—55°, Ausbeute 34,8%. — *Essigsäure-p-carboxybenzylester*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus p-Carboxybenzylalkohol u. Acetylchlorid, weiße M. aus A. + PAe., F. 123—124°, Ausbeute 58,6%, unl. in W., l. in den gewöhnlichen Lösungsmm. u. Alkali. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2189—92. Lexington, Univ. of Kentucky.) ZANDER.

J. van Alphen, *Über die Einwirkung von Keten auf Oxybenzoensäuren und ihre Ester*. Während Keten mit Phenolen nicht reagiert (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 861; C. 1925. I. 80), wird die Addition durch CO<sub>2</sub>H oder CO<sub>2</sub>R in be-

stimmter Stellung begünstigt. — Leitet man überschüssiges Keten in eine äth. Lsg. von *Salicylsäure*, läßt über Nacht stehen u. verdunstet, so erhält man quantitativ *Acetylsalicylsäure*. — *m-Oxybenzoesäure* reagiert auch in Ggw. von HCl nicht. — *p-Oxybenzoesäure* liefert nur eine kleine Menge *p-Acetoxybenzoesäure*. — Aus *Salicylsäuremethylester* u. *m-Oxybenzoesäureäthylester* erhält man quantitativ *Acetylsalicylsäuremethylester* u. *m-Acetoxybenzoesäureäthylester*,  $C_{11}H_{12}O_4$ , Krystalle, F. 35°, l. außer in W. — *p-Oxybenzoesäureäthylester* reagiert auch in Ggw. von HCl nicht. Von den Estern verhalten sich also, entgegen der Regel, die o- u. m-Verb. gleich, während die p-Verb. abweicht. — *Gallussäure* reagiert nicht. — Das Keten stellt Vf. durch Leiten von Aceton durch ein mit Porzellanscherben gefülltes u. auf 100° erhitztes Porzellanrohr dar. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 838—40. Leiden, Univ.)

LINDENBAUM.

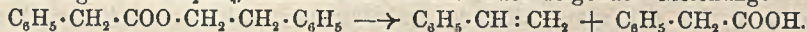
F. Wessely, *Untersuchungen über  $\alpha$ -Amino-N-carbonsäureanhydride*. I. Vf. verfolgt den Verlauf der von LEUCHS (vgl. LEUCHS u. GEIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1721; C. 1908. II. 39) zuerst beobachteten Umwandlung des *N-Glycincarbon-säureanhydrids* (*Dioxo-oxazolidin*) (I), sowie die von CURTIUS (vgl. CURTIUS u. SIEBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1543; C. 1922. III. 499) studierte Rk. (II) unter verschiedenen Rk.-Bedingungen. — *Glycincarbon-säureanhydrid*,  $C_2H_3O_3N$ . Man wäscht das Rohprod. mit Essigester u. friert das gel. Anhydrid durch  $CO_2$ -Aceton-gemisch aus. In Aceton monomolekular l. — *N-Carboxyl-N-phenylglycinanhydrid*. Carbomethoxy-N-phenylglycin, dargestellt aus dem Methylester, Kp.<sub>10</sub> 168—171°, wird mit  $SOCl_2$  chloriert u. 1 Stde. im Vakuum auf 50° erhitzt. Ausbeute 80%. F. 142° unter Abspaltung von  $CO_2$  unter B. eines festen Körpers. — *Phenylalanin-N-carbon-säureanhydrid*. Die nur mit  $Na_2SO_4$  getrockneten äth. Lsgg. der Benzylmalonacid-säure (CURTIUS u. SIEBER l. c.) polymerisieren sich infolge des W.-Gehalts zu den



sogenannten polymeren Anhydriden. Zur Darst. des einfachen Anhydrids ist Trocknung mit  $P_2O_5$  nötig. — *Glycinanhydrid* (III). B. beim Stehen des Glycin-N-carbonsäureanhydrids in feuchter Luft, entspricht den Angaben von LEUCHS (l. c.). In organ. Lösungsm. unl., in geschmolzenem Phthalsäureanhydrid keine Zers., auch nicht beim Erhitzen mit verd. HCl unter Druck. Dem polymeren Anhydrid sind wahrscheinlich geringe Mengen polypeptidartiger Substanzen beigemischt. Vergrößert man bei Zimmertemp. die W.-Menge, so entstehen neben dem polymeren Anhydrid größere Mengen Glykokoll u. verschiedene Polypeptide, die jedoch nicht in analysenreinem Zustande isoliert wurden. Bei Ggw. von HCl begünstigen schon geringe Aciditätsgrade das Auftreten von Amino-N (B. von Glykokoll). Daneben entstehen polypeptidartige Substanzen. Bei der Zers. mit verd. Alkali wird die B. von Glykokoll zur Nebenrk. Bei der Zers. von Glycincarbon-säureanhydrid mit wss. Aminosäurelsg. erfährt der Amino-N eine Abnahme u. bei Verwendung von d-Alanin Änderung des Drehungsvermögens, wahrscheinlich infolge Polypeptid-B. Durch Einw. von Glykokoll auf N-Carboxyl-N-phenylglycinanhydrid konnte reines *N-Phenylglycylglycin* erhalten werden. Ausbeute aus 0,5 g Anhydrid 0,2 g. Krystallisiert ans h. W., F. 148°. — *N-Phenylglycinamid*. B. aus dem Anhydrid mit 25%<sub>0</sub> wss.  $NH_3$ , F. 136°. *N-Phenylglycinäthylamid*,  $C_{10}H_{14}ON_2$ , Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 53—54°. *Phenylglycin-Methylanilid*,  $C_{15}H_{16}ON_2$ , Krystalle aus wss. A., F. 118°. *Phenylglycinpiperidid*,  $C_{13}H_{18}ON_2$ , Krystalle aus verd. A., F. 102—103°. Tertiäre Amine reagieren mit Anhydrid nicht. *N-Phenylglycylglycinäthylester*,  $C_{12}H_{16}ON_2$ , Krystalle aus verd. A., F. 88°. Beim Verseifen entsteht *N-Phenyl-*

*glycylglycin* (vgl. oben) vom F. 148°. — *N-Phenylglycyl-l-tyrosinäthylester*,  $C_{19}H_{22}ON_2$ , B. aus einem Anhydrid u. Tyrosinäthylester in Chlf.-Lsg., Krystalle aus Essigester, F. 155—156°. — Auch mit Formamid,  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ ,  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ , tritt Rk. unter Kohlensäureabspaltung ein, jedoch nicht mit Mercaptan. (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 72—90. Berlin-Dahlem, Kaiser WILH.-Inst.) GUGGENHEIM.

**Harold Hibbert** und **C. Pauline Burt**, *Benzoylhydroperoxyd: Darstellung und Anwendung zu organischen Synthesen*. *Benzoylhydroperoxyd* ist zur Synthese organ. Oxyde u. Glykole geeigneter als Permanganat, unterchlorige Säure, Halogen usw., da die Oxydation in Abwesenheit von W. in organ. Lösungsm. ausgeführt werden kann, aus denen die Reaktionsprodd. leichter isoliert werden können. Da Benzoylhydroperoxyd in Ggw. von Alkali sehr unbeständig ist, muß die Darst. so ausgeführt werden, daß sich keine Spuren Na-Peroxyd in Lsg. befinden, wenn das Benzoylhydroperoxyd in Freiheit gesetzt wird; dieses wird beim Hinzufügen der wss. Lsg. des Na-Salzes des Benzoylhydroperoxyds zu einem geringen Überschuß von  $H_2SO_4$  erreicht, da Benzoylperoxyd unter diesen Bedingungen beständig ist. — 120 g Benzoylperoxyd werden in 1,5 l Ä. gel., auf  $-5^\circ$  abgekühlt u. nach u. nach unter Rühren mit 10%ig. Na-Äthylatlg. (aus 11,5 g Na in 110 cem absol. A.) versetzt (innerhalb ca. 15 Min., so daß die Temp. nicht über  $-5^\circ$  steigt). Nach weiterem Rühren (15 Min.) werden 300 cem Eiswasser zugesetzt, worauf das Na-Salz vollständig in Lsg. geht, während der Benzoesäureäthylester im Ä. verbleibt. Die wss. Lsg. des Na-Salzes wird tropfenweise zu 240 cem 20%ig.  $H_2SO_4$  zugesetzt ( $0^\circ$ , Rühren) u. die sich ausscheidende Schicht von Benzoylhydroperoxyd dreimal mit Chlf. extrahiert; Ausbeute 90%. — Für *Styrol* wird eine neue Darst. (aus Phenyllessigsäurephenyläthylester durch therm. Zers.) beschrieben. Die Zers. des Esters (Kp.<sub>1-5</sub> 177—178°, Ausbeute 88% aus  $\beta$ -Phenyläthylalkohol u. Phenyllessigsäure in Ggw. von  $H_2SO_4$ ) verläuft bei ca.  $320^\circ$  nach folgender Gleichung:

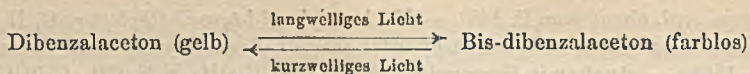


Die Zers. wurde durch 11-std. Dest. von 120 g des Esters unter gewöhnlichem Druck bei 315—320° vorgenommen. Aus dem Destillat wurde die Säure mit NaOH entfernt, Ausbeute 60% Styrol, Kp. 144—145°. — *Styroloxyd*, aus vorigem u. Benzoylhydroperoxyd in Chlf.-Lsg. (24 Stdn. bei  $0^\circ$  stehen lassen), Kp. 192—194°, Ausbeute 75%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2240—43. New Haven [Conn.], YALE Univ.) ZANDER.

**Hans Stobbe** und **Eduard Färber**, *Photodimere einiger  $\gamma$ -Ketopentadienderivate*. Das schon von PRAETORIUS u. KORN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2745; C. 1910. II. 1610) durch Belichtung des Dibenzalacetons (I) (in Ggw. von Uranylsalz) ge-

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$  wonnene *Bisdibenzalacetone* von nebenst. Konst. erhielten Vff. bei

$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$  der Bestrahlung einer benzol. Suspension der  $SnCl_4$ -Verb. von I,  $(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)_2 \cdot SnCl_4 \cdot C_6H_6$ , mit Sonnenlicht; die Ausbeute ist wegen der B. von harzigen Nebenprodd. geringer als in Ggw. von Uranylsalz. Die Lichtabsorptionskurven zeigen, daß auch hier, wie bei anderen Photopolymerisationen zu cyclo-Butanderiv., die Polymerisation mit einer Bleichung verbunden ist; das dimere Prod. absorbiert im Vergleich zu I um durchschnittlich 200 Schwingungseinheiten weiter nach dem kürzerwelligen Ultraviolett, das tiefe Band von I kehrt in verbreiteter u. abgeflachter Form wieder. Die Depolymerisation des dimeren Prod. zu I erfolgt durch Erhitzen über den F. ( $248^\circ$ ), durch konz.  $H_2SO_4$  bei Zimmertemp., durch Trichloressigsäure (+ wenig W.) von ca.  $25^\circ$  ab, schließlich auch durch Bestrahlung mit der Quarzquecksilberlampe. Das durch langwelliges Licht erzeugte Dimere wird demnach durch kurzwelliges Licht wieder in das Monomere zurückverwandelt; die Einstellung des Gleichgewichtes hängt von der Wellenlänge ab:



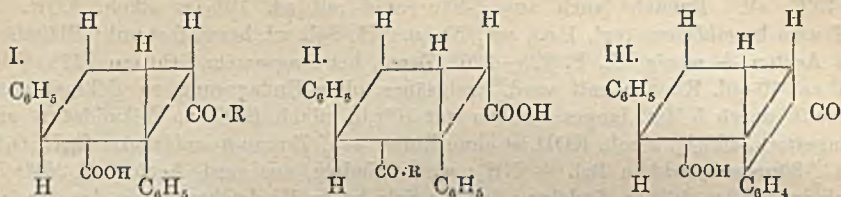
*Di-p-anisalaceton* (II) bildet beim Erhitzen oder Belichten ähnliche Harze wie I (vgl. HERZOG u. KREIDL, Ztschr. f. angew. Ch. 35. 465; C. 1923. II. 339); dagegen ist es in Form seiner Uranylverb. (vgl. PRAETORIUS u. KORN, l. c.) u. seiner von Vff. dargestellten  $\text{SnCl}_4$ -Verb.,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)_2\cdot\text{SnCl}_4$ , recht lichtbeständig (nur geringe Verharzung); ein dimeres Prod. wurde nicht gebildet. Dieser photochem. Unterschied der beiden Ketone beruht auf der Trägheit von II für Additionsrkk. — STRAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3294; C. 1904. II. 1040) berichtet über die Verschiedenheit im photochem. Verh. des *Dimethyl-* u. des *Diäthylesters der  $\gamma$ -Ketopentadiendicarbonsäure*; nur der Dimethylester verliere im Sonnenlicht seine gelbe Farbe unter B. einer gesätt., offenbar polymeren Verb. von F. 240—241°. Durch Best. des Mol.-Gew. in Äthylendibromid erkennen Vff. dieses Polymerisationsprod. als dimere Verb. u. schreiben ihr  $\text{H}_2\text{COOC}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{COOCH}_2$  nebenst. Konst. zu. Im Gegensatz zu I ist die Dimerisation nicht unter Betätigung  $\text{H}_2\text{COOC}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{COOCH}_2$  von nur einer Äthylengruppe des Monomeren, sondern unter totaler Absättigung aller vier Äthylengruppen zweier Moll. des Monomeren erfolgt. Für die angegebene Konst. spricht der große Unterschied im Lichtabsorptionsvermögen der monomeren u. der dimeren Verb. (Absorptionskurven im Original). Im Gegensatz zu den Ausführungen von STRAUS erleidet auch der Diäthylester durch Einw. von Sonnenlicht Verharzung, jedoch langsamer als der Dimethylester u. unter tiefergehender oxydativer Spaltung; das Harz enthält eine Keton- oder Aldehydsäure.

Versuche. *Bis-dibenzalaceton*, aus der  $\text{SnCl}_4$ -Verb. des Dibenzalacetons durch Bestrahlung, das sich zuerst bildende dunkelbraune, nach Benzaldehyd riechende Harz liefert nach der Zers. mit verd. HCl ein schwarzes, zähes Prod., das nach dem Auskochen mit A. (Entfernung von Benzaldehyd u. unverändertem Keton) durch Behandlung mit sd. Eg. in Lsg. ging, F. 248° aus Amylacetat, l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe, während das Monomere mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blutrote Färbung gibt (Nachweis des Monomeren neben dem Dimeren). — *Di-p-anisalacetonstannichlorid*, rotviolett Pulver, F. 173°. — *Dimerer  $\gamma$ -Ketopentadiendicarbonsäuredimethylester*,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2$ , aus dem Monomeren durch Bestrahlung, F. 239—240°. — Der Diäthylester der Ketopentadiendicarbonsäure, F. 49,5—50°, verwandelt sich bei längerer Sonnenbestrahlung in ein gelbbraunes zähes Harz von stark saurer Rk., welches nach dem Aufnehmen mit W. feuchtes Ag-Oxyd red. u. mit Phenylhydrazin einen Nd. gab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1548—53.) ZANDER.

R. Stoermer und P. Klockmann, *Zur Kenntnis der  $\zeta$ -Truxinsäure*. IX. (VIII. vgl. STOERMER u. BACKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 15; C. 1924. I. 761.) Durch Darst. der noch fehlenden strukturisomeren Ester-, Amid- u. Anilidsäuren haben Vff. auf einem anderen Wege wie früher (vgl. STOERMER u. SCHOLTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 85; C. 1921. I. 493) die Richtigkeit der Stereoformel der  $\zeta$ -Truxinsäure erwiesen. — Das unten geschilderte Verh. der Anilidsäuren u. ihrer Ester kann seinen Grund nur darin haben, daß die den Anilidrest tragende COOH-Gruppe in beiden Säuren verschiedenartig gebunden ist, entsprechend Formel I. u. II. — Die Isomerie aller Halbest. Halbamide usw. der  $\zeta$ -Truxinsäure kann nur dadurch zustande kommen, daß die COOH-Gruppen, die die Substituenten tragen, unsymm. stehen zu dem auf derselben Seite der Ringebene liegenden  $\text{C}_6\text{H}_5$ , u. daß alle mit a bzw. b bezeichneten Derivv. den Substituenten unter sich an gleicher Stelle tragen. — Aus einer Diskussion der Konst. der isomeren Ester-, Amid- u. Anilidsäuren schließen Vff., daß die mit a bezeichnete COOH-Gruppe dem Phenyl



direkt benachbart, daß b-Carboxyl zu ihm in Diagonalstellung befindlich ist u. daß den a-Halbestern usw. die Formel I., den b-Derivv. die Formel III. zukommt.



Versuche.  $\zeta$ -Truxinsäure, B. nach dem Schema:  $\delta$ -Truxinsäure  $\rightarrow$  NH<sub>4</sub>-Salz  $\rightarrow$   $\zeta$ -Truxinsäureimid  $\rightarrow$   $\zeta$ -Truxinamidsäure  $\rightarrow$  Verseifung durch Lösen in Eg., Einleiten von HNO<sub>3</sub> u. Ausfällen mit W. —  $\delta$ -Truxinanilidsäure, aus der  $\delta$ -Säure mit Anilin bei 160–170°, F. 225°. Gibt mit Na-Acetat u. Acetanhydrid bei 150°  $\zeta$ -Truxinsäurephenylimid, F. 180–181°. — Gibt mit 40%ig. alkoh. KOH ein Gemisch von  $\delta$ -Truxinanilidsäure u.  $\zeta$ -Truxin-b-anilidsäure, C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N (II., R = NH·O<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), wl. in sd. A., das Na-Salz ist swl. in Sodalsg., aus Epichlorhydrin schm. die Säure bei 237°, meist swl. Gibt mit sd. Eg. das  $\zeta$ -Phenylimid. Läßt man das Phenylimid oder die b-Anilidsäure 24 Stdn. mit 40%ig. alkoh. KOH stehen, ist nur  $\delta$ -Anilidsäure zu isolieren. —  $\zeta$ -Truxin-a-anilidsäure, C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N (I.), aus  $\zeta$ -Säureanhydrid mit Anilin auf dem Wasserbade; weiße Nadeln; aus A., F. 214°, ll. in A., Eg., Sodalsg.; gibt mit sd. Eg. das  $\zeta$ -Phenylimid; bleibt bei 4-tägigem Stehen mit 40%ig. alkoh. KOH völlig unverändert, wird bei 5-std. Kochen verseift u. zu der  $\delta$ -Truxinsäure umgelagert. — a-Methylester der  $\zeta$ -Truxin-b-anilidsäure, aus der b-Säure mit CH<sub>3</sub>OH u. HCl oder mit Diazomethan oder Dimethylsulfat; aus Eg. oder Aceton, F. 244°, l. in CH<sub>3</sub>OH. —  $\zeta$ -Truxin-a-anilidsäure-b-methylester, B. nur mit Diazomethan oder Dimethylsulfat; Nadeln, aus Eg. oder Aceton, F. 234°; wl. in CH<sub>3</sub>OH, swl. in Ä., unl. in Bzl. — Verestert man die a-Anilidsäure mit CH<sub>3</sub>OH u. HCl, so entsteht ein Gemisch, aus dem sich nur der b-Anilidsäure-a-methylester (F. 244°) isolieren läßt; derselbe entsteht auch aus dem Phenylimid mit gesätt., methylalkoh. HCl. — Die Verseifung beider Ester durch k. 40%ig. alkoh. KOH führt in jedem Falle zu einem Gemisch von b-Anilidsäure u.  $\delta$ -Truxin-anilidsäure ohne B. von a-Anilidsäure. —  $\zeta$ -Truxin-a-anilidsäure gibt in Eg. mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bis zur Grünfärbung die  $\zeta$ -Truxin-a-nitrosoanilidsäure; gelb, amorph; zers. sich nach dem Abpressen auf Ton; kuppelt in wss. Lsg. mit R-Salz unter tiefer Rotfärbung; die pulverförmig hinterbliebene Verb. gibt beim Erhitzen mit W. N ab, wobei Phenolgeruch auftritt. — Nitroso-b-anilidsäure, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, B. aus dem Na-Salz der b-Anilidsäure beim Eintragen in mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gesätt. Eg., aus k. Eg. u. W., zers. sich von 70° an unter Abgabe von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, unter Braunfärbung bei 130°, schm. bei ca. 190°; der Rückstand gibt beim Auskochen mit Sodalsg.  $\zeta$ -Phenylimid (F. 179°); aus der Sodalsg. fällt ein Gemisch von  $\zeta$ -Säure mit wenig Anilidsäure. — Die Nitrosoanilidsäure gibt mit 30%ig. k. KOH  $\zeta$ -Truxinsäure nach dem Ansäuern, das Filtrat gibt beim Kochen Phenol u. kuppelt, alkal. gemacht, mit R-Salz. — Die Nitroverb. der beiden Anilidsäureester, C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, sind beständig, auch der a-Anilidsäureester; um die Verseifung der Estergruppen zu vermeiden, wurden beide durch sd. 10%ig. Sodalsg. zers. Aus dem b-Nitrosoanilidsäure-a-methylester erhält man die von STOERMER u. SCHOLTZ (l. c.) bei partieller Esterifizierung der  $\zeta$ -Säure erhaltene  $\zeta$ -Truxin-a-methylestersäure vom F. 198° (l. c. steht infolge eines Druckfehlers 168°), dieselbe entsteht auch aus  $\zeta$ -Truxinsäureanhydrid mit sd. CH<sub>3</sub>OH; aus der isomeren Nitroverb. entsteht die b-Estersäure vom F. 201°. — Die b-Estersäure gibt mit Thionylchlorid u. Behandlung des Chlorids mit Anilin den a-Anilidsäure-b-methylester vom F. 234°, die a-Methylestersäure ebenso den  $\zeta$ -Truxin-

b-anilidsäure-a-methylester vom F. 244°. —  $\delta$ -Truxinamidssäure,  $C_{13}H_{17}O_3N$ , aus  $\delta$ -Truxinsäurediamid mit sd. 10%ig. alkoh. KOH; weiße Nadeln, aus verd. Aceton, F. 189°; sll. Entsteht auch aus  $\zeta$ -Säureimid mit sd. 10%ig. alkoh. KOH. —  $\zeta$ -Truxin-b-amidsäure (vgl. I. c.), wl., Na- u.  $NH_4$ -Salz wl. bzw. fast unl.; Blättchen, aus Aceton + wenig W., F. 225—226° (Zers.), bei langsamem Erhitzen 222°. Wird bei ca. 10-std. Kochen mit verd. Essigsäure ohne Umlagerung zu  $\zeta$ -Truxinsäure verseift, durch 5 Min. langes Kochen mit 10%ig. alkoh. KOH zu  $\delta$ -Amidsäure umgelagert; k. 40%ig. alkoh. KOH ist ohne Einw. —  $\zeta$ -Truxin-a-amidsäure,  $C_{13}H_{17}O_3N$ , aus  $\zeta$ -Säureanhydrid in Bzl. +  $NH_3$ ; weiße Nadeln, aus verd. Aceton, F. 204°; ll., auch in  $NH_3$  u. 10%ig. Sodalsg.; das Na-Salz ist in W. leichter l. als das der isomeren Säure; wird durch Eg. u.  $HNO_3$  zur  $\zeta$ -Truxinsäure verseift, auch mit sd. 50%ig. Essigsäure, dagegen durch 10%ig. alkoh. KOH, auch sd., weder verseift, noch umgelagert. — Die b-Truxinamidssäure kann durch  $CH_3OH$  + HCl, oder Dimethylsulfat nicht verestert werden, nur mit Diazomethan oder durch Erhitzen des Ag-Salzes mit  $CH_3OH$  u.  $CH_3J$ ; b-Truxinamidssäure-a-methylester,  $C_{15}H_{19}O_3N$ , weiße Nadeln, aus  $CH_3OH$  oder Aceton, F. 195°; gibt beim Verseifen in Eg. mit  $HNO_3$  die a-Methylestersäure (F. 197°, l., R =  $OCH_3$ ). — a-Truxinamidssäure-b-methylester,  $C_{15}H_{19}O_3N$ , aus der a-Amidsäure in Soda mit Dimethylsulfat; Nadeln, aus  $CH_3OH$  (wl.), F. 212°. Verestert man die a-Amidsäure in k.  $CH_3OH$  + HCl, so entsteht a-Amidsäuremethylester (beim Behandeln mit Sodalsg.); aus der Sodalsg. fällt beim Ansäuern  $\zeta$ -Truxin-b-amidsäure aus. — Der a-Amidsäure-b-methylester gibt in Eg. mit  $N_2O_5$  bis zur Grünfärbung die  $\zeta$ -Truxin-b-methylestersäure (F. 201°); sie ist ident. mit der aus dem a-Anilidsäureester erhaltenen; aus dem b-Amidsäureester entsteht ebenso die a-Methylestersäure vom F. 198°. — Das a-Methylester-b-chlorid, F. 104—105°, u. das b-Methylester-a-chlorid, F. 120°, entstehen aus den Estersäuren in Bzl. mit sd. Thionylchlorid. — Beide Chloride geben mit  $NH_3$  die isomeren Amidester. —  $\zeta$ -Halbtruxinonsäure,  $C_{18}H_{14}O_5$  (III.); aus  $\zeta$ -Truxinsäurechlorid mit  $AlCl_3$  in sd.  $CS_2$ ; Schuppen, aus verd. A., F. 158°; beständig gegen Permanganat, ll. in A., Bzl., l. in Ä., unl. in PAe.; Oxim,  $C_{18}H_{15}O_3N$ , aus verd. Aceton, F. 220° (im vorgewärmten Bad); l. in A., unl. in Bzl. — Methylester, aus Bzl. + PAe., F. 88°, ll., nur unl. in PAe. Derselbe Ester wurde aus  $\zeta$ -Truxin-b-methylester-a-chlorid mit  $AlCl_3$  u.  $CS_2$  erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1164—78. Rostock, Univ.)

BUSCH.

E. E. Blaise und M. Montagne, Über die Umlagerung von Dialkyl-cyclohexenonen in Dialkylbenzole. Methyläthyl-cyclohexenon (vgl. BLAISE, C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 313; C. 1921. III. 1355 u. S. 723) addiert nicht HBr, wenn man es mit der bei 0° gesätt. wss. Säure behandelt. Wird es mit der 4-fachen Menge der bei Zimmertemp. gesätt. Säure im Rohr 4 Stdn. auf 100° erhitzt, so bilden sich zwei Schichten. Nach Neutralisieren u. Extrahieren mit Ä. erhält man bei der Vakuumdest. fast quantitativ o-Methyläthylbenzol,  $C_9H_{12}$ ,  $Kp_{20}$  62—63°,  $D_4^{24.7}$  0,8786,  $n_D = 1,50198$ ,  $M_D = 40,34$  statt 40,35. Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  o-Phthalsäure. Die Dehydratation des Hexenons erfolgt übrigens noch leichter, wenn man des Keton selbst mit HBr sättigt. Der Mechanismus der Rk. bleibt noch aufzuklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 122—24.)

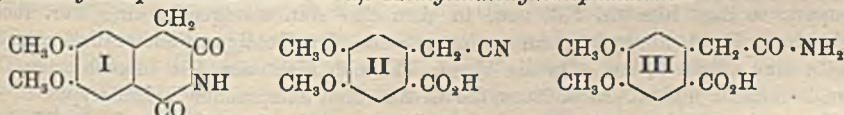
LINDENBAUM.

Pierre Bedos, Über ein neues racemisches Menthon und die beiden entsprechenden stereoisomeren Menthole. Einw. von  $i-C_3H_7MgBr$  auf die beiden 2-Chlor-5-methylcyclohexanole,  $Kpp_{14}$  95—97° u. 103—105° (vgl. GODCHOT u. BEDOS, C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1184; C. 1924. II. 185) liefert 2 neue stereoisomere Menthole, die zwar selbst wegen unvollkommener Trennung der Chlormethylcyclohexanole nicht ganz rein, aber leicht in reine Allophanate, FF. 133 u. 177°, überführbar sind. Läßt man andererseits  $i-C_3H_7MgBr$  auf  $\Delta_3$ -Methylcyclohexenocyd (vgl. GODCHOT u. BEDOS, C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1411; C. 1923. III. 132) einwirken, so

erhält man nur das dem höher sd. Chlormethyl-cyclo-hexanol entsprechende *Menthol*,  $C_{10}H_{20}O$ , schwach nach Minze riechende Fl., Kp.<sub>14</sub> 92°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,901, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,45786, M<sub>D</sub> = 47,22 statt 47,55; *Phenylurethan*, F. 109—110°; *Allophanat*, F. 177°. Verss., aus den beiden Allophanaten die Menthole mit sd. KOH zu regenerieren, lieferten auffallenderweise dasselbe *Urethan*, F. 117—118°. — Beide Menthole geben bei der CrO<sub>3</sub>-Oxydation dasselbe *Menthon*,  $C_{10}H_{18}O$ , gelbliche, nach Minze riechende Fl., Kp.<sub>13</sub> 81—82°, D.<sub>16</sub><sup>16</sup> 0,891, n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,4444, M<sub>D</sub> = 45,94 statt 46,215. Die üblichen Derivv. kristallisieren nicht. Das *Oxim*,  $C_{10}H_{18}ON$ , Kp.<sub>10</sub> 124—125°, D.<sub>13</sub><sup>13</sup> 0,9502, n<sub>D</sub><sup>13</sup> = 1,4787, M<sub>D</sub> = 50,29 statt 50,48, wird reduziert zum *Menthylamin*,  $C_{10}H_{21}N$ , nach Meerwasser riechende Fl., Kp.<sub>10</sub> 79—80°, D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 0,849, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,45116, M<sub>D</sub> = 49,17 statt 49,40; *Phenylharnstoffderiv.*, F. 122°, völlig dent. Prod. aus beiden Mentholen, was auch die Identität der Menthone bestätigt. — Bei der Red. des Menthons nach den verschiedensten Verff. wurde immer nur das oben beschriebene reine Menthol erhalten. — Die Unters. scheint die Existenz der von der Theorie geforderten 4 rac. Menthole u. 2 rac. Menthone zu bestätigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 117—19.) LINDENBAUM.

**Ossian Aschan**, *Hypothetisches bezüglich der biologischen Entstehung der Harzsäuren*. Die Harzsäuren sind am nächsten verwandt mit den Diterpenen, man gelangt formell von letzteren zu ersteren, wenn man ein CH<sub>3</sub> durch CO<sub>2</sub>H ersetzt:  $C_{10}H_{20} \cdot CH_3 \rightarrow C_{10}H_{20} \cdot CO_2H$ . Wahrscheinlich hängt die biolog. Synthese sowohl der Terpene wie der Harzsäuren mit der B. des C-Kerns des Isoprens zusammen, der sich auch im *i*-Pentan des kaukas. Petroleums wiederfindet. Vf. ist neuerdings der Ansicht, daß dieser Kern in der Pflanze durch Aldolkondensation von Aceton u. Acetaldehyd, Red. der Aldehydgruppe u. Abspaltung von 2H<sub>2</sub>O entsteht. Analog würde sich aus Brenztraubensäure u. Acetaldehyd eine  $\alpha$ -Vinylacrylsäure bilden. Weiter wird gezeigt, wie aus 2, 3 u. 4 Moll. Isopren Körper vom Typus Dipenten, Sesquiterpen u. Diterpen, aus 3 Moll. Isopren u. 1 Mol.  $\alpha$ -Vinylacrylsäure ein Körper vom Harzsäuretypus hervorgehen. Die Formel des letzteren fällt nahe zusammen mit der von VIRTANEN (LIEBIGS Ann. 424. 166; C. 1921. III. 1419) für die Pinabietinsäure aufgestellten Formel. (Chem.-Ztg. 49. 689—91. Helsingfors, Univ.) LI.

**Robert Downs Haworth** und **Herbert Sheppard Pink**, *Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 2-i-Nitroso-1-hydrindone*. Als Zwischenprod. der Darst. von *4,5-Dimethoxyhomophthalsäure* aus *2-i-Nitroso-5,6-dimethoxy-1-hydrindon* in äth. Lsg. mit PCl<sub>5</sub> haben PERKIN u. ROBINSON (vgl. Journ. Chem. Soc. London 91. 1082; C. 1907. II. 601) *4,5-Dimethoxyhomophthalimid* (I) vermutet. Durch die vorliegende Unters. konnten Vff. jetzt dartun, daß dies nicht zutrifft u. als Zwischenprod. das *2-Carboxy-4,5-dimethoxyphenylacetonitril* (II) anzusehen ist. Durch alkal. Hydroperoxyd wird II in *4,5-Dimethoxyhomophthalamidsäure* (III) verwandelt, die durch Erhitzen schließlich in I übergeht. Verb. I ist eine unl. hochschmelzende Substanz, die ident. ist mit dem Prod. der Hitze-Einw. auf das NH<sub>4</sub>-Salz von *4,5-Dimethoxyhomophthalsäure*. — Zwischenprod. der Einw. von PCl<sub>5</sub> auf *2-i-Nitroso-1-hydrindon* ist das *o-Carboxyphenylacetonitril*, das durch alkal. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in *Homophthalimid* übergeführt wird. — Aus *2-i-Nitroso-5,6-methylendioxy-1-hydrindon* erhält man das *2-Carboxy-4,5-methylendioxyphenylacetonitril* u. weiterhin hieraus *4,5-Methylendioxyhomophthalamidsäure* u. *4,5-Methylendioxyhomophthalimid*.

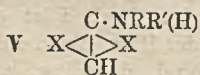
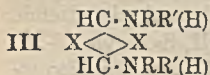


Versuche: *o-Carboxyphenylacetonitril*, farblose Nadeln, F. 126° (Zers.) aus h. W. — Hieraus in alkal. Lsg. mit 3%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei Zimmertemp. (6 Stdn.) die *Homophthalimid*.

*phthalamidsäure*, farblose Nadeln aus h. A., F. 186°. — Durch Erhitzen letzterer bei 200° bis zum Aufhören der CO<sub>2</sub>-Entw. entsteht *Homophthalimid*, schwach gelbe Nadeln, F. 233° aus Eg. — *2-Carboxy-4,5-dimethoxyphenylacetonitril*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N (II), lange farblose Nadeln aus verd. A., F. 164—165° (Zers.). — Hieraus durch Kochen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder NaOH Verseifung zur *4,5-Dimethoxyhomophthalsäure*, Nadeln, F. 223—224° aus h. A. — Mit alkal. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus I entsteht analog *4,5-Dimethoxyhomophthalamidsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N (III), Prismen, F. 204° (Zers.) aus A. — Durch kurzes Erhitzen von III beim F. bildet sich *4,5-Dimethoxyhomophthalimid*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N (I), schwach gelbe Nadeln, F. 245°, aus Eg. — *2-Carboxy-4,5-methylenedioxyphenylacetonitril*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N, Prismen aus viel A., F. 195—196° (Zers.). Wird leicht verseift zu *4,5-Methylenedioxyhomophthalsäure*, F. 236°. — *4,5-Methylenedioxyhomophthalamidsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N, Prismen aus viel A., welche bei 230° erweichen, bei 280° dunkeln u. bei 295° schmelzen. — *4,5-Methylenedioxyhomophthalimid*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N, gelbe Prismen aus Eg., F. 295°, durch Erhitzen der vorigen Verb. bei 200° während 15 Min. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1368—71. Oxford, DYSON FERRINS Lab.)

HORST.

Edward de Barry Barnett, James Wilfred Cook und Marcus Aurelius Mathews, *Über den Mechanismus von Substitutionsreaktionen im aromatischen Kern*. IV. (III. vgl. S. 1137.) Vf. haben das Verh. des 1,5-Dichloranthracendichlorids (I) u. -dibromids (II) gegen organ. Basen untersucht. Dabei können 4 verschiedene Rkk. eintreten: 1. Abspaltung von Halogen u. B. von 1,5-Dichloranthracen (cis-Rk.). Diese Rk. begleitet häufig andere Rkk., sie tritt fast ausschließlich ein bei der Umsetzung von II mit CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> in Toluol bei 100°, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Wasserbad; mit ersterer Base entsteht in geringer Menge ein Cl- u. N-haltiges Nebenprod. vom F. 280—285°), α-Picolin bei 50—60°, Chinolin bei Zimmertemp. I neigt weniger zu dieser Rk., z. B. werden mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> beide Cl-Att. substituiert. — 2. Konfigurationswechsel, Abspaltung von H Hal u. B. von 1,5,9-Trihalogenanthracen (trans-Rk.). Diese Rk. tritt selten ausschließlich ein, bildet indessen die Hauptrk., wenn man I mit Piperidin oder Chinolin in Xylol kocht. Die Abneigung gegen diese Rk. ist ein Hauptargument für die cis-Struktur von I u. II. — 3. Ersatz beider Halogene durch Aminreste u. B. der Verb. III (cis-Rk.). Diese Rk. erfolgt regelmäßig bei Einw. eines primären arom. oder sekundären aliph. oder arom. Amins auf I oder II. Dieselben Prodd. bilden sich häufig aus 1,5-Dichlor-9,10-dihydroanthrachinyldipyridiniumdibromid (IV, vgl. I. Mitt.) u. arom. Basen, allerdings entstehen hierbei auch 1,5-Dichloranthranilylamine vom Typus V (vgl. unten unter 4). Es ist bemerkenswert, daß aus Anthracendibromid u. 9,10-Dihydroanthrachinyldipyridiniumdibromid nur die Verb. V entstehen (vgl. II. Mitt.). Den Verb. III muß die cis-Form zugeschrieben werden,



da sie keine Neigung zur Wiederherstellung der Brückenbindung zeigen, z. B. mit sd. alkoh. HCl.

Ihre B. aus I u. II ist demnach ein einfacher Substitutionsvorgang. Dagegen ist ihre B. aus IV mit einem Konfigurationswechsel verbunden, da IV nach der I. Mitt. eine trans-Verb. ist. Da eine Arylaminogruppe kaum einen kleineren Raum einnehmen dürfte wie die Pyridiniumgruppe, so liegt hier ein Fall vor, in dem eine ster. weniger in eine ster. mehr gehinderte Form übergeht. An welcher Stelle der Konfigurationswechsel eintritt, bleibt eine offene Frage. Da die Verb. III sich nicht aus dem ungechlorten Dipyridiniumsalz bilden, so müssen die Cl-Att. eine entsprechende Rolle spielen. — 4. Ersatz eines Halogenatoms durch einen Aminrest, Konfigurationswechsel u. Verlust von H Hal unter B. von V (trans-Rk.). Diese Rk. ist als Nebenrk. bei der Einw. von Aminen auf IV schon oben erwähnt; Hauptprod. ist 1,5-Dichloranthranilyl-

pyridiniumbromid (trans-Rk.). Im übrigen wurde sie nur bei der Umsetzung von II mit m-Nitranilin festgestellt; als Nebenprod. entsteht 1,5-Dichloranthracen, sodaß hier gleichzeitig cis- u. trans-Rk. eintritt. —  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$  u. N-Methylpiperidin reagieren nicht mit I u. II.

Versuche. 1,5-Dichlor-9,10-tetramethyl-diamino-9,10-dihydroanthracen,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2$  (nach III). Durch Einleiten von  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  in eine Suspension von II in Bzl. bei  $60^\circ$ . Krystallin. Pulver aus Pyridin-A., dann A., F.  $175^\circ$  (Zers.). — 1,5-Dichlor-9,10-tetraäthyl-diamino-9,10-dihydroanthracen,  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Mit  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ohne Lösungsm. bei Zimmertemp. Platten aus A., F.  $130^\circ$ . — 1,5-Dichlor-9,10-dipiperidino-9,10-dihydroanthracen,  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Cl}_2$ , krystallin. Pulver aus Pyridin, F.  $195^\circ$ . — 1,5-Dichlor-9,10-dianilino-9,10-dihydroanthracen,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . 1. Aus I oder II mit Anilin (Wasserbad). Reinigung über das Chlorhydrat (F.  $175$ – $180^\circ$ ), Zerlegung desselben mit Pyridin. 2. Aus IV mit Anilin in sd. A. Trennung vom 1,5-Dichloranthranilpyridiniumbromid mit sd. W. Krystallin. Pulver aus Aceton-A., F.  $211^\circ$ . — 1,5-Dichlor-9,10-di-p-toluidino-9,10-dihydroanthracen,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2$ , F.  $190^\circ$ . — 1,5-Dichlor-9,10-di-N-methylanilino-9,10-dihydroanthracen,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2$ , Krystalle aus Pyridin, F.  $245^\circ$  nach Dunkelfärbung bei  $230^\circ$ . — 1,5-Dichloranthranilamin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NCl}_2$  (nach V). Aus IV mit sd. Anilin (3 Min.). Nach Auskochen mit verd. HCl gelbe Nadeln aus Eg., F.  $177^\circ$ . Wird nicht aus 1,5-Dichloranthranilpyridiniumbromid oder der Dianilinoverb. III mit sd. Anilin erhalten. — 1,5-Dichloranthranilo-toluidin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NCl}_2$ , gelbe Nadeln aus Eg., dann Methyläthylketon — verd. A., F.  $189^\circ$ . — 1,5-Dichloranthranil-m-nitranilin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ . 1. Analog den vorigen in sd. A. 2. Aus II u. m-Nitranilin in Toluol (Wasserbad). Gelbe Nadeln aus Aceton, dann Eg., F.  $268^\circ$ . — 1,5-Dichlor-9,10-tetramethyl-diaminodiphenyl-9,10-dihydroanthracen,  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Aus I u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (Wasserbad). Mkr. Platten aus Pyridin, dann Toluol, F. über  $300^\circ$ , von bas. Charakter. — 1,5-Dichlor-9,10-dihydroanthrachinyl-9,10-dipyridiniumdichlorid,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_4$ . Aus I u. Pyridin (Wasserbad). Krystallin. Pulver aus A.-Ä., zers. sich beim Erhitzen, sll. in W., A. — 1,5-Dichloranthranilpyridiniumchlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NCl}_3$ . Aus dem vorigen mit verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Gelber Nd., F. ca.  $330^\circ$ , wl. in W.

Nachtrag.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ , Na-Acetessigester, Na-Malonester u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  reduzieren II zu 1,5-Dichloranthracen.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  u. Mg wirken nicht ein. Bzl. +  $\text{AlCl}_3$  verharzen. — 1,5-Dichloranthronitril,  $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{NCl}_2$ , bildet sich aus II u. wss. KCN-Lsg. in sd. A. Orangefarbige Nadeln aus Eg., dann Pyridin, F.  $230$ – $242^\circ$ . (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 818–26. London, Sir John Cass Techn. Inst.) LB.

G. Bargellini und P. Leone, Glykoside der Chalkone. (Vgl. BARGELLINI, Gazz. chim. ital. 44. II. 520; C. 1915. I. 790.) Darst. neuer Glykoside von Chalkonen durch Kondensation von arom. Aldehyden mit dem Glykosid des p-Oxyacetophenons (Picein). Verss., durch Kondensation von Picein mit dem Glykosid des Salicylaldehyds (Elicin) ein Glykosid mit zwei Glucoseresen darzustellen, hatten keine Erfolge. Die dargestellten Glykoside geben mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelbe oder orangefarbene Färbungen, wie die Chalkone im allgemeinen. Mit verd. Säuren erfolgt in der Hitze Zers. Die Kondensationen erfolgen nach dem Schema:  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{p})\text{COCH}_3 + \text{OHC} \cdot \text{R} = (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{p})\text{COCH} = \text{CHR} + \text{H}_2\text{O}$ .

Versuchsteil. Die Kondensationen des Piceins (F.  $193$ – $194^\circ$ ) mit den Aldehyden wurden in alkoh. Lsg. in Ggw. von NaOH vorgenommen. Statt des Piceins konnte auch dessen Tetraacetylderiv. (Tetraacetyl-glykosid des p-Oxyacetophenons, F.  $172$ – $173^\circ$ ) zur Kondensation verwandt werden; unter gleichzeitiger Verseifung der Acetylgruppen entstanden dieselben Prodd. wie mit Picein. — Glykosid des 4'-Oxychalkons,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7$ , aus Tetraacetyl-picein u. Benzaldehyd in alkoh. Lsg. (+  $40\%$  ig. NaOH) (12 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen lassen) u. Ansäuern mit HCl, hellgelbe Krystalle aus A., F.  $195^\circ$ , ll. in A., wl. in Aceton, unl. in Ä.

— *Glykosid des 4'-Oxy-4-methoxychalkons*,  $C_{22}H_{24}O_8$ , aus Tetraacetylpiccin u. Anisaldehyd, hellgelbe Nadeln aus A., F. 183°, wl. in k. A., ll. in h. A., unl. in Ä. u. Aceton. — *Glykosid des 4,4'-Dioxy-3-methoxychalkons*,  $C_{22}H_{24}O_9$ , aus Tetraacetylpiccin u. Vanillin, goldgelbe Nadeln aus A., F. 193°, wl. in k. A., zl. in h. A., unl. in Ä. u. Aceton. — *Glykosid des 4'-Oxy-3,4-methylendioxychalkons*,  $C_{22}H_{22}O_9 \cdot H_2O$ , aus Tetraacetylpiccin u. Piperonal, gelbe Krystalle, F. 181°, das Krystallwasser wird bei 100° abgegeben, wl. in Aceton u. k. A., l. in h. A., unl. in Ä. — *Glykosid des Furfuryliden-p-oxycetophenons*,  $C_{16}H_{20}O_8 \cdot H_2O$ , aus Tetraacetylpiccin u. Furfurol, goldgelbe Krystalle aus A., das Krystallwasser wird bei 100° abgegeben, unl. in W., Aceton u. Ä., ll. in A. — *Glykosid des Cinnamyliden-p-oxycetophenons*,  $C_{23}H_{24}O_8$ , aus Tetraacetylpiccin u. Zimtaldehyd, F. 185° aus A., unl. in Ä., wl. in Aceton, ll. in A. u. Essigsäure. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 35—39. Rom, Univ.)

ZANDER.

**B. Locquin und B. Heilmann**, *Über die Zersetzung der Pyrazoline durch freiwillige Oxydation*. Die Beobachtung von MAIRE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 278 [1908]), daß sich Pyrazoline in Gw. poröser Körper unter N-Entw. zers., wird bestätigt. Nach einer gewissen Zeit hört die N-Entw. auf, bald erhält man kaum 0,5%, bald bis zu 5% des berechneten N. Menge u. Temp. des porösen Körpers spielen keine Rolle, es handelt sich um einfache Katalyse einer Zers., deren Ursache noch nicht feststeht. — Vff. sind dann der Beobachtung von CURTIUS u. seinen Schülern (vgl. WIRSING, Journ. f. prakt. Ch. 158. 532 [1894]) nachgegangen, daß sich Pyrazoline an der Luft oder mit Oxydationsmitteln gelb färben u. N entwickeln. In der Tat ist die Oxydation durch O (auch Luft) so heftig, daß die Temp. auf 130° steigen kann; ein mit einem Pyrazolin getränktes Stück Papier bildet an der Luft dicke Rauchwolken. Bei langsamer Oxydation mit O unter Eiskühlung tritt Gelbfärbung, B. von N u. W. ein, u. die Fl. riecht schließlich deutlich ketonartig. Tatsächlich entstehen Ketone, aber die Rk. verläuft nicht gleichartig. 3,5,5-Trimethylpyrazolin liefert reichlich das entsprechende ungesätt. Keton, also *Mesityloxyd*, aber Pyrazoline von höherem Mol.-Gew. liefern hauptsächlich die entsprechenden gesätt. Ketone, z. B.: 3-Methyl-5-i-propyl- u. -i-butylpyrazolin  $\rightarrow$  Methyl-i-amyl- u. -i-hexylketon. Die Ausbeute beträgt nur 15—20%, außerdem bilden sich höher sd. bas. Prodd. Ähnliche Ergebnisse werden mit milden Oxydationsmitteln wie  $H_2O_2$  oder  $K_3FeCy_6$  erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 120—22.)

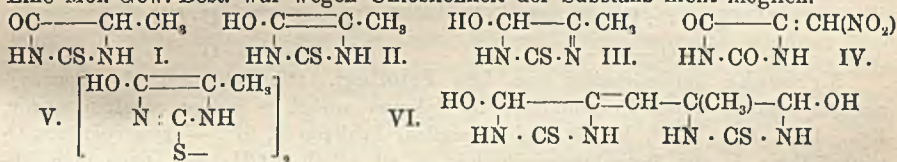
LINDENBAUM.

**Paul Pfeiffer**, *Über eine Verbindung aus Veronal und Pyramidon*. Durch Krystallisation eines Pyramidon-Veronalgemisches aus h. wss. Lsg. erhält man eine Verb. aus je 1 Mol. der Komponenten; lange Nadeln, die bei 113—115° zu einer trüben Fl. schmelzen, völlig klar erst bei 140°. Es handelt sich um eine inhomogen schmelzende Substanz, in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Erstarrungskurve von Veronal-Pyramidonschmelzen, welche auf dem einen vom Eutektikum ausgehenden Ast einen Knickpunkt aufweist. In W. ist die Verb. klar l., in Bzl. Zers. unter Abscheidung von Veronal. (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 98—102. Bonn a. Rh., Univ.)

GUGGENHEIM.

**B. Sjollema und L. Seekles**, *Über die Kondensation von Dioxyaceton und Methylglyoxal mit Thioharnstoff*. Erhitzt man Dioxyaceton mit Thioharnstoff in Pyridin oder besser absol. A. unter Druck auf 120°, so erhält man mit schlechter Ausbeute dieselbe Verb., die in weit besserer Ausbeute aus Methylglyoxal u. Thioharnstoff entsteht. Das Dioxyaceton muß also Umwandlung in Methylglyoxal erlitten haben, wie sie auch unter der Wrkg. von  $H_2SO_4$  eintritt (vgl. PINKUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 36 [1898]). Obige Verb. ist ident. mit dem von JOHNSON (Journ. Biol. Chem. 11. 100 [1912]) aus Alanin u.  $NH_4 \cdot SCN$  dargestellten 5-Methyl-2-thiohydantoin (I. oder II.), das, entsprechend seiner B. aus Methylglyoxal, auch

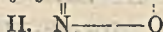
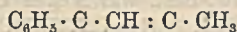
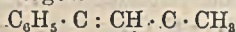
nach III. formuliert werden kann; ebensowohl sind Formeln mit SH berechtigt, wie die B. eines Disulfids zeigt. — Verss., in I. S durch O zu ersetzen, hatten keinen Erfolg. Mit 10%ig. HNO<sub>3</sub> entsteht *Nitropyruvureid* (IV., vgl. DAVIDSON u. JOHNSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 565; C. 1925. I. 1729). Mit 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhält man außer einem Polymerisationsprod. (vgl. unten) viel S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H·CO<sub>2</sub>H u. als Zwischenprod. Acetylharnstoff. Schüttelt man eine wss. Lsg. von I. mit frisch gefälltem HgO bei 50°, so bildet sich das *Disulfid* V. Auch J + NaOH u. Luft + NaHCO<sub>3</sub> oxydieren zu V., polymerisieren aber gleichzeitig. Die Wiedertüberführung von V. in I. durch Red. ist sehr schwierig, gelang aber schließlich mit einem großen Überschuß von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in alkal. Lsg. nach FOLIN u. LOONEY (Journ. Biol. Chem. 51. 427; C. 1922. IV. 349). Die Bindung der S-Atome in V. folgt auch daraus, daß es in wss. Lsg. von Nitroprussidnatrium, NH<sub>4</sub>OH + festem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht, I. dagegen tiefrot gefärbt wird. — I. zeigt große Neigung zur B. eines Polymerisationsprod., dem vielleicht Formel VI. zukommt, analog dem Dipyruvureid von DAVIDSON u. JOHNSON (l. c.). Eine Mol.-Gew.-Best. war wegen Unlöslichkeit der Substanz nicht möglich.



*Dioxyaceton* wird durch Oxydation von Glycerin nach BERTRAND, aber besser mittels *Acetobacter suboxydans*, dargestellt. Nach 20 Tagen bei 27° ist die Rk. beendet. — *Methylglyoxal*. Aus dem vorigen nach PINKUS (l. c.) unter Zusatz von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oder neuerdings nach FISCHER u. TAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1502; C. 1924. II. 2242). — *5-Methyl-2-thiohydantoin* oder *2-Thio-4-oxy-5-methylimidazol*, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>S (I.—III.). Am besten durch Zusatz von Thioharnstoff u. etwas verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu der nach PINKUS erhaltenen Lsg. des vorigen; die Kristalle werden nach einigen Stdn. abfiltriert, da sich bei weiterer Einw. ein Nebenprod. bildet. Nadelbüschel aus W., F. 164° (korr.), zl. in W., ll. in A., Aceton, wl. in Ä., Chlf., Bzl. PAe. Ag-Salz, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>SAg, weißes Pulver, zers. sich bei ca. 260°. Hg-Salz weiß (scheidet bald Hg ab), Cu-Salz gelb. — *Verb.* (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>S)<sub>2</sub> (VI.?). Bildet sich, wenn man eine wss. Lsg. des vorigen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaHCO<sub>3</sub> versetzt u. stehen läßt. Weißes Pulver, zers. sich von 270° ab, unl. außer in Laugen u. NH<sub>4</sub>OH. — *Disulfid* C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (V.), Würfel aus W., Zers. bei ca. 260° nach Dunkelfärbung von 240° ab. — *Nitropyruvureid*, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (IV.), Prismen aus W. oder A., F. 236 oder 246° (korr., Zers.) je nach Art des Erhitzens, von süßem Geschmack. Lsg. in NaOH gelb, beim Erhitzen NH<sub>3</sub>-Entw. Gibt nicht die Rkk. einer am N haftenden NO<sub>2</sub>-Gruppe. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 827—37. Utrecht, Tierärztl. Univ.) LINDENBAUM.

C. Weygand, *Über die einfachsten O-Alkyläther des Benzoylacetons und über das Methylphenylisoxazol*. Von den O-Äthyläthern der beiden Enolformen des *Benzoylacetons*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) : CH·CO·CH<sub>3</sub> (im folgenden kurz B-Äther = Benzoylenoläther genannt) u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH : C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>3</sub> (A-Äther = Acetylenoläther), ist der erstere von RUHEMANN u. WATSON (Journ. Chem. Soc. London 85. 1180; C. 1904. II. 1215) dargestellt; den letzteren erhielt CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3909; C. 1907. II. 1511) bei der Behandlung des Benzoylacetons mit Orthoameisensäureäthylester u. FeCl<sub>3</sub>; mit Hydroxylamin gab der A-Äther nicht das Methylphenylisoxazol vom F. 68° (I.) wie der B-Äther, sondern ein Isoxazol vom F. 42° (II.). Die Nachprüfung der Verss. von CLAISEN ergab, daß auch in diesem Falle der B-Äther entsteht, nicht wie von CLAISEN angenommen, der A-Äther;

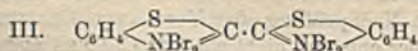
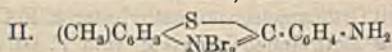
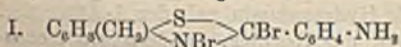
mit Hydroxylamin erhielt Vf. stets das Methylphenylisoxazol vom F. 68°; in den Mutterlaugen fanden sich schon einige niedriger schm. Prodd., doch gelang es nie, das Isoxazol vom F. 42° zu isolieren. — Bei allen Verss., möglicherweise den A-Äther zu erhalten, entstand stets der B-Äther. Zur Unters. gelangte die Darst. des O-Methyläthers des Benzoylacetons aus: 1. Benzalacetondibromid u. Na-Methylat, 2. Phenylacetylacetylen u. Methylalkohol, 3. Benzoylacetone u. Diazomethan, 4. Benzoylacetone u. Orthoameisensäuremethylester u. 5. dem Na-Salz des Benzoylacetons u. Dimethylsulfat. Bei allen Rkk. entsteht der B-Äther,  $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . Danach liegt allen bisher bekannten O-Alkyläthern des Benzoylacetons dieselbe Enolform (Benzoylenolform) zugrunde. Einen weiteren Beweis für die Konst. der B-Äther ergab die Ozonisierung; die Zers. des gebildeten Ozonids mit W. ergab, wie erwartet, Benzoesäureester; der A-Äther hätte Essigsäure ergeben müssen. — Die Wiedergewinnung des Isoxazols von CLAISEN (II.) gelang schließlich beim Behandeln von Phenylacetylacetylen mit Hydroxylamin in schwach alkal. Lsg., F. 42°, Kp. 234°. Ob diesem Isoxazol wirklich die Konst. II. zukommt, läßt sich noch nicht mit Sicherheit sagen.



Versuche (mitbearbeitet von Leo Frieling). Die Reinigung des Benzoylacetons erfolgte durch Fraktionieren im Vakuum, wobei es farblos erhalten wurde, Kp.<sub>13</sub> 135°, Kp.<sub>12</sub> 161°, F. 56°, bei schnellem Erhitzen F. 61°. — *Benzoylacetone-O-methyläther*: 1. aus *Benzalacetondibromid* u. sd. alkoh. KOH-Lsg., nach dem Abkühlen Einleiten von CO<sub>2</sub>, Filtrieren (KBr) u. Verdampfung des Methylalkohols im Vakuum; das so erhaltene gelbe Öl wurde nochmals mit KOH behandelt (1/2 Stde. Rückfluß), Kp.<sub>13</sub> 150°, enthielt noch Spuren Br; 2. aus *Phenylacetylacetylen* u. Na-Methylat (zum Sieden erhitzen), Neutralisieren mit Essigsäure u. Eingießen in W., Kp.<sub>10</sub> 135—142°; 3. aus *Benzoylacetone* u. Diazomethan in äth. Lsg., Kp.<sub>13</sub> 148—149°; 4. aus *Benzoylacetone* u. Orthoameisensäuremethylester in methylalkoh. Lsg. (+ etwas FeCl<sub>3</sub>) (wenige Min. zum Sieden erhitzen) u. Eingießen in 2-n. NaOH; 5. aus Na-Benzoylacetone u. Dimethylsulfat, gelbes Öl, Kp.<sub>16</sub> 154—155°, Ausbeute schlecht. — *Benzoylacetone-O-äthyläther*: 1. aus *Benzoylacetone* u. Orthoameisensäureäthylester nach CLAISEN (l. c.), Kp.<sub>12</sub> 158°, farblos u. fast geruchlos; 2. aus *Benzalacetondibromid* nach RUHEMANN u. WATSON (l. c.), Kp.<sub>13</sub> 160°, gelb gefärbt. — *Methylphenylisoxazol vom F. 68°*, wurde aus allen O-Methyläthern durch Einw. von NH<sub>2</sub>OH-Chlorhydrat erhalten; in alkal. Lsg. verläuft die Rk. in anderer Richtung, ist jedoch noch nicht aufgeklärt. — Die Ozonisierung des Benzoylacetone-O-methyläthers in CCl<sub>4</sub>-Lsg. (Dauer 2 Stdn.) ergab ein stechend riechendes gelbes Öl, das bei der Zers. mit W. Benzoesäuremethylester ergab. — *Methylphenylisoxazol vom F. 42°*, aus Phenylacetylacetylen u. NH<sub>2</sub>OH-Chlorhydrat (+ NaOH), Kp. 234°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1473—82. Leipzig, Univ.)

ZANDER.

Robert Fergus Hunter, *Bromierung von 4'-Amino-1-phenyl-5-methylbenzthiazol und von 1,1-Bis-benzthiazol*. (Vgl. S. 1161.) Dem Prod. der Bromierung (Dibromid) von *Dehydrothiolutolidin (4'-Amino-1-phenyl-5-methylbenzthiazol)* in Eg. (GATTERMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 422 [1889]) kann die Konst. (I.) nicht zukommen, da explosive Eigenschaften, die der Gruppe :NBr entsprechen, nicht vorliegen u. die Verb. relativ beständig ist. Da Säuren oder Alkalien leicht Dehydrothiolutolidin unter Abspaltung von HBr zurückbilden, dürfte ein Perbromid der Konst. (II.) in Frage kommen. Desgleichen wird für die Tetrabromverb. des 1,1-Bisbenzthiazols





die Konst. (III.) angenommen. — Für die Darst. von *Dehydrothiotoxid* ist ein Gemisch von A. u. Bzl. als Lösungsm. besser als A. u. Aceton. Als Lösungsm. für die Bromierung nimmt man statt Eg. vorteilhaft Chlf., aus welchem das *Dibromid* in dunkelbraunroten Körnern krystallisiert, F. 190° (Sintern). — Die Bromierung von *1,1-Bisbenzthiazol* (Darst. aus Acetanilid u. S durch 30-std. Erhitzen beim Kp.) ist in alkoh. Lsg. nicht möglich; man suspendiert die Verb. in Chlf., behandelt mit Brom u. erwärmt noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad. Nach dem Filtrieren u. Abkühlen krystallisieren rotbraune Nadeln des *Tetrabromids*,  $C_{14}H_8N_2Br_4S_2$ , welches bei ca. 170° Brom verliert, schwach gelb wird u. vermutlich den wahren F. oberhalb 300° hat. Während des Einwiegens verliert das Tetrabromid schon Brom. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1318—20. London SW. 7, Imp. Coll. of Sc. and Technol.)

HORST.

**G. Bargellini,  $\beta$ -Phenylcumarine.** Nach der von BARGELLINI u. LEONARDI, BARGELLINI u. FORLI-FORTI (Gazz. chim. ital. 41. I. 737. 747; C. 1911. II. 1441. 1442) beschriebenen u. von SONN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 821; C. 1918. II. 368) modifizierten Methode wurde *4,6,4'-Trioxy- $\beta$ -phenylcumarin*,  $C_{18}H_{10}O_6$ , aus Phloroglucin u. 4-Oxybenzoylacetonitril synthetisiert. Als Kondensationsmittel können sowohl Halogenwasserstoffsäuren als auch Eg. verwandt werden; nach 4—5 Stdn. Erhitzen wird in W., das etwas  $SO_2$  enthält, eingegossen u. der gelbliche Nd. abfiltriert, strohfarbene Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 285—288° (Zers.), unl. in W., Bzl. u. PAe., ll. in A., Essigsäure u. Aceton, l. in konz.  $H_2SO_4$  u. NaOH mit gelber Farbe. — *Triacetylderiv.*,  $C_{21}H_{10}O_8$ , weiße Nadeln aus A., F. 185—187°. — *4,6,4'-Trimethoxy- $\beta$ -phenylcumarin*,  $C_{18}H_{10}O_5$ , mit Dimethylsulfat, weiße Nadeln aus verd. A., F. 259—251°, unl. in Bzl. u. W., ll. in A. u. Essigsäure. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 32—35. Rom, Univ.)

ZANDER.

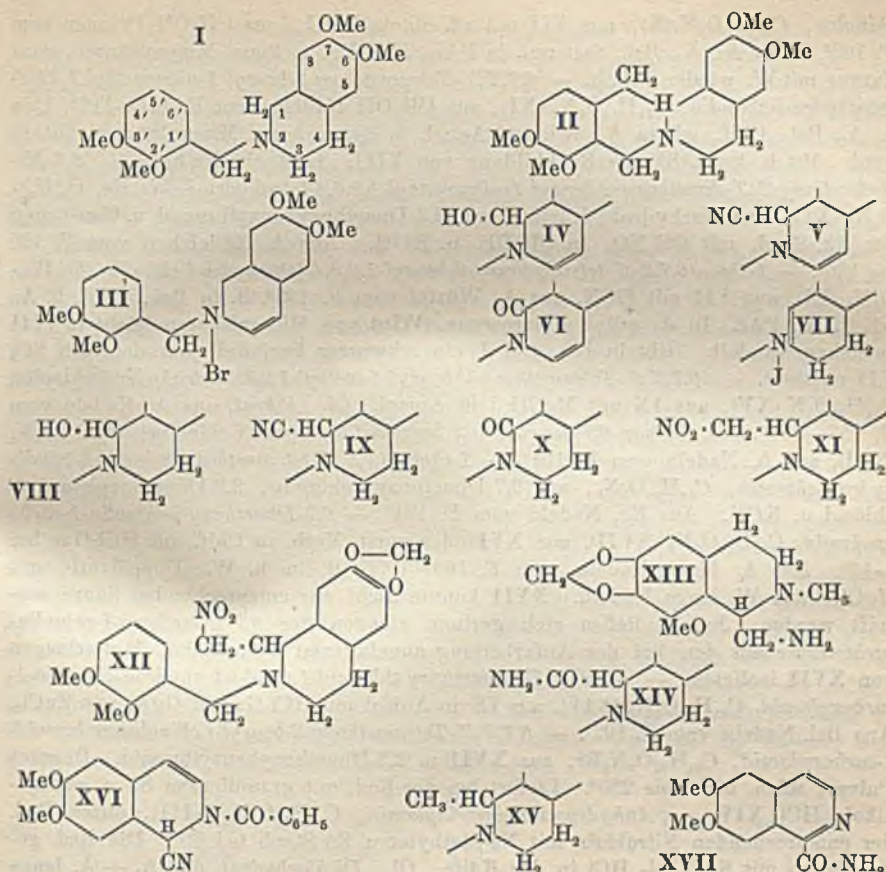
**Robert Forsyth, Charles Ignatius Kelly und Frank Lee Pyman, *i*-Chinolin-Derivate.** IX. Darstellung und Reduktion von *i*-Chinolin und seinen Derivaten. (VIII. vgl. PYMAN, Journ. Chem. Soc. London 107. 176; C. 1915. I. 951.) Reines *i*-Chinolin kann in nahezu theoret. Ausbeute (96%) zu *Tetrahydro-i-chinolin* reduziert werden. Die Red. von *1-Benzyl-i-chinolinjodmethylat* ergab *1-Benzyl-2-methyltetrahydro-i-chinolin* in 85%ig. Ausbeute. Aus *1-Benzyl-i-chinolin* wird allein *1-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin* erhalten. Dann wurde der Einfluß von Methoxy-Substituenten untersucht: *6,7-Dimethoxy-i-chinolin* gab *6,7-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin* in 94%ig. Ausbeute u. die Red. von *6,7-Dimethoxy-i-chinolinjodmethylat* führt nur zu *6,7-Dimethoxy-2-methyltetrahydro-i-chinolin*. — Die *1-Benzyl-* wie auch die *6,7-Dimethoxygruppe* haben also keinen Einfluß auf die B. von Nebenprod. z. B. des Pavintypus bei der Red. von Derivv. des *i*-Chinolins.

Versuche. Die Darst. von reinem *i*-Chinolin (Kp. 242°, korr. u. F. 24°, korr.) aus den rohen Pyridinbasen des Steinkohlenteers (4% Ausbeute) wird beschrieben. — Die Red. wurde vorgenommen, indem die Substanz in A. mit HCl u. Zinn 12 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad gekocht wurde. *Tetrahydro-i-chinolinhydrochlorid*, F. 196—197°. — Die verschiedenen Verf. zur Darst. von *1-Benzyl-i-chinolin* wurden nachgearbeitet u. dasjenige von DECKER u. PSCHORB (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3397; C. 1904. II. 1317) durch Einw. von *Benzylmagnesiumchlorid* auf *N-Methyl-i-chinolin* u. Dest. von *1-Benzyl-i-chinolinjodmethylat* als am vorteilhaftesten gefunden. — Die Red. des *Hydrochlorids* (im Vakuum getrocknet F. 185—187° korr.) mit Zinn u. HCl (21 Stdn.) ergab *1-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin*. — *Hydrojodid*,  $C_{18}H_{17}N$ , HJ, F. 167—168,5° (korr.), farblose Prismen aus W. — Die Base selbst ist ein farbloses viscoses Öl. — *Pikrat*, dunkelgelbe prismat. Nadeln, F. 166 bis 167° (korr.) aus A. — Durch Methylierung der *1-Benzylverb.* mit Methyljodid wird das *1-Benzyl-2-methyltetrahydro-i-chinolin* erhalten, dessen *Pikrat* den F. 165 bis 166° (korr.) zeigt. — Dieselbe Verb. wird auch erhalten durch die Red. von

*1-Benzyl-i-chinolinjodmethylat*. — Zur Darst. von *6,7-Dimethoxy-i-chinolin* werden *Veratrumaldehyd* u. *Aminoacetal* einige Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. *Veratrylidenaminoacetal*,  $C_{15}H_{23}O_4N$ , schwach gelbe Blättchen F. 61—62° (korr.). Es wird in alkoh. Lsg. mit Na u. A. reduziert zu *Veratrylaminoacetal*,  $C_{15}H_{25}O_4N$ , Kp.<sub>15</sub> 208° (korr.), welches mit konz.  $H_2SO_4$  u. Arsensäure in 21 $\frac{1}{2}$ g. Ausbeute in *6,7-Dimethoxy-i-chinolin* verwandelt wird. — *Hydrochlorid*, Nadeln (aus A.), F. 221° (korr.), wenn wasserfrei. — *Freie Base*, Prismen F. 93° (korr.). — *Jodmethylat*,  $C_{12}H_{11}O_2NJ$ , Nadeln, F. ca. 256° (Zers.). — Red. der reinen Base ergab *6,7-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolinhydrochlorid*,  $C_{11}H_{15}O_2NHCl$ , farblose Blättchen, F. 262° (korr.), aus W. — *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 202—203° (korr.), aus A. — *Freie Base*, farblose Platten aus Chlf., zieht leicht  $CO_2$  an. — Durch Red. von *6,7-Dimethoxy-i-chinolinjodmethylat* erhält man *6,7-Dimethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin*, F. 83—84°, dessen *Pikrat*, F. 158° (korr.), isoliert wurde. — *Hydrochlorid*, F. 217 bis 218° (korr.). (Journ. Chem. Soc. London 127. 1659—67. Manchester, Univ.) Ho.

**Robert Downs Haworth** und **William Henry Perkin jun.**, *Synthetische Versuche in der i-Chinolingruppe*. I. Vff. versuchen, von Derivv. des *6,7,2',3'-Tetramethoxy-2-benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolins* (I) zu *Berberinalkaloiden* vom Typus II zu gelangen. Die Synthese von I läßt sich bequem auf folgendem Wege durchführen. Aus *6,7-Dimethoxy-i-chinolin* u. *2,3-Dimethoxybenzylbromid* entsteht das *i-Chinoliniumbromid* III, dessen  $\psi$ -Base IV über das  $\psi$ -Cyanid V u. das *i-Chinolon* VI in I übergeführt wurde. Alle Vers., I in II umzuwandeln, blieben erfolglos.  $CH_2O$  u. Acetaldehyd reagieren nicht mit I, ebensowenig Sulfoessigsäure. Daher wurde I über das *Dihydro-i-chinoliniumjodid* VII, die entsprechende  $\psi$ -Base VIII,  $\psi$ -Cyanid (IX) in das *i-Chinolon* X transformiert. VIII reagiert mit  $CH_3NO_2$  unter B. des Nitromethylderiv. XI, das jedoch bei der Red.  $CH_3NH_2$  abspaltet unter Rückbildung von VIII. Ebenso verhält sich *6,7-Methylenedioxy-2',3'-dimethoxy-2-benzyl-1-nitromethyl-1,2,4,4-tetrahydro-i-chinolin* (XII). Dagegen läßt sich *Anhydrocotarninnitromethan* sowohl in saurem, wie alkal. Milieu zu *Anhydrocotarninmethylamin* (XIII) reduzieren. — Durch Einw. von HCl-Gas unter Feuchtigkeitsabschluß auf IX einen Ringschluß herzustellen, gelang nicht. In einigen Fällen bildete sich dabei das *Tetramethoxybenzyltetrahydro-i-chinolin-carboxylamid* (XIV). Ebensowenig gelang die Oxydation von IX zu dem *1-Cyan-i-chinoliniumjodid*. Mit  $MgCH_3I$  setzte sich IX zum *Tetramethoxybenzylmethyltetrahydro-i-chinolin* (XV) um, das bei der Oxydation eine Substanz lieferte, die nicht die erwartete reaktionsfähige  $CH_3$ -Gruppe enthält. — Das Amid XIV konnte auch auf anderem Wege dargestellt werden. *6,7-Dimethoxy-i-chinolin* liefert mit KCN u. Benzoylchlorid *Dimethoxy-cyanbenzoyldihydro-i-chinolin* (XVI), das von HCl leicht zu Benzaldehyd u. *Dimethoxy-i-chinolin-carboxylamid* (XVII) zerlegt wird. XVII kondensiert sich mit *2,3-Dimethoxybenzylbromid* u. das Rk.-Prod. liefert bei der Red. XIV. XIV kann nicht zur entsprechenden Säure verseift werden.

Versuche. Bei der Darst. größerer Mengen von *2,3-Dimethoxybenzaldehyd* aus *o-Vanillin* mit  $(CH_3)_2SO_4$  u. methylalkoh. KOH entstand als Nebenprod. *2,3-Dimethoxybenzaldehyddimethylacetal*,  $C_{11}H_{16}O_4$ , Öl vom Kp.<sub>11</sub> 134—136°. — *2,3-Dimethoxybenzylbromid*,  $C_9H_{11}O_2Br$ , aus dem Alkohol in Bzl. mit HBr-Gas. Öl, das in der Kälte erstarrt. F. 27—29°. Reizt stark die Schleimhäute. — *6,7,2',3'-Tetramethoxy-2-benzyl-i-chinoliniumbromid*,  $C_{20}H_{22}O_4NBr$  (III), aus Ä. + A. lange Nadeln vom F. 114° (Sintern von 109°), ll. in W., A.,  $CH_3OH$ , Aceton. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gibt nach Vertreibung des Br durch Erwärmen mit  $HNO_3$  blutrote Färbung. *Jodid* von III, aus  $CH_3OH$  Prismen, F. 204—205°. *Perjodid*, aus A. dünne grüne Nadeln vom F. 159—160°. — *1-Oxy-6,7,2',3'-tetramethoxy-2-benzyl-1,2-dihydro-i-chinolin*,  $C_{20}H_{23}O_5N$  (IV), aus III mit einem großen Überschuß von KOH, gelatinöser Nd., ll. in verd. Säuren, wird aber von  $NH_3$  oder K-Acetat nicht gefällt. Ll. in organ.



Lösungsm. In A. oder Bzl. Autoxydation zu VI. Die Lsg. in  $H_2SO_4$  wird mit  $HNO_3$  blutrot. — Doppelsalz mit  $SnCl_2$ , aus IV mit verd.  $HCl + SnCl_2$ ; aus W. Prismen vom F. 163—164°. — 1-Cyan-6,7,2',3'-tetramethoxy-2-benzyl-1,2-dihydro-i-chinolin,  $C_{21}H_{22}O_4N_2$  (V), aus Bzl. Nadelchen vom F. 120—122°, l. in A., wl. in Bzl., PAe. In W. unter Zers. l.; spaltet in Ggw. von Feuchtigkeit oder verd. Säuren leicht  $HCN$  ab. — 6,7,2',3'-Tetramethoxy-2-benzyl-1-i-chinolon,  $C_{20}H_{21}O_5N$  (VI), aus III durch Oxydation mit wss. alkal.  $K_3Fe(CN)_6$ -Lsg. oder mit sd. alkoh.  $KOH$ . Aus  $CH_3OH$  Prismen vom F. 171°, wl. in Ä., k. Bzl., A., l. in Eg. u. konz. Mineralsäuren, füllt mit W. wieder aus. — 6,7,2',3'-Tetramethoxy-2-benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin,  $C_{20}H_{22}O_4N$  (I), durch Red. von III mit granuliertem  $Sn$  in sd. alkoh.-wss.  $HCl$ . Aus  $CH_3OH$  Prismen vom F. 112—113°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, wl. in Ä., PAe. Gibt in konz.  $H_2SO_4$  mit  $HNO_3$  blutrote Färbung. Doppelsalz mit Stannoehlorid, aus W. Plättchen vom F. 109—110°. — 6,7,2',3'-Tetramethoxy-2-benzyl-3,4-dihydro-i-chinoliniumjodid,  $C_{20}H_{24}O_4NJ$  (VII), aus I mit alkoh. J-Lsg. in Ggw. von K-Acetat. Aus A. gelbe Rhomben vom F. 200° (Rotfärbung), wl. in k. W., A. — 1-Oxy-6,7,2',3'-tetramethoxy-2-benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin,  $C_{20}H_{25}O_5N$  (VIII), aus VII über das Chlorid. Amorpher Nd., ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton, A., wl. in PAe. In A. grüne Fluorescenz. In  $H_2SO_4$  mit  $HNO_3$  blutrot. Pikrat, aus A. gelbe Nadeln vom F. 135° (Zers.). Doppelsalz mit  $ZnCl_2$  aus  $CH_3OH$  mattgelbe Oktaeder vom F. 158—160°. — 6,7,2',3'-Tetramethoxy-2-benzyl-3,4-dihydro-1-i-

chinolon,  $C_{20}H_{25}O_5N$  (X), aus VII mit sd. alkoh. KOH, aus  $CH_3OH$  Prismen vom F.  $160^\circ$ , ll. in A., Ä., Bzl., fast unl. in PAe., l. in Eg. u. konz. Mineralsäuren, wird daraus mit W. wieder gebildet. — *6,7,2',3'-Tetramethoxy-2-benzyl-1-nitromethyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin*,  $C_{21}H_{26}O_6N_2$  (XI), aus  $CH_3OH$  Nadeln vom F.  $111-112^\circ$ , l. in h. A., Bzl., Chlf., wl. in Ä., swl. in PAe.; l. in Eg. u. konz. Mineralsäuren, unl. in verd. Mit h. konz. Säuren Rückbildung von VIII. Gibt ein Na-Salz. — *6,7-Methylendioxy-2',3'-dimethoxy-2-benzyl-1-nitromethyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin*,  $C_{20}H_{24}O_8N_2$  (XII), aus Norhydrodrastinin mit 2,3-Dimethoxybenzylbromid u. Umsetzung des Rk.-Prod. mit  $CH_3NO_2$  in  $CH_3OH$  u. KOH. Aus A. Nadelchen vom F. 135 bis  $136^\circ$ . — *1-Cyan-6,7,2',3'-tetramethoxy-2-benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin*,  $C_{21}H_{24}O_4N_2$  (IX), aus VII mit KCN, aus A. Würfel vom F.  $125^\circ$ , ll. in Bzl., Chlf., h. A., wl. in Ä., PAe. In A. grüne Fluorescenz. Wird von Mineralsäuren leicht in VIII zurückverwandelt. Gibt in Bzl. mit J ein schwarzes Perjodid, aus dem mit  $SO_2$ , VII entsteht. — *6,7,2',3'-Tetramethoxy-2-benzyl-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin*,  $C_{22}H_{27}O_4N$  (XV), aus IX mit  $MgCH_3J$  in Anisol. Öl. Pikrat, aus A. Nadeln vom F.  $157-158^\circ$ . — *1-Cyan-6,7-dimethoxy-2-benzoyl-1,2-dihydro-i-chinolin*,  $C_{19}H_{18}O_3N_2$  (XVI), aus A. Nadeln vom F.  $164^\circ$ . — *1-Cyan-6,7,2',3'-tetramethoxy-2-benzoyl-1,2-dihydro-i-chinolin*,  $C_{21}H_{20}O_6N_2$ , aus 6,7-Dimethoxy-i-chinolin, 2,3-Dimethoxybenzoylchlorid u. KCN. Aus Eg. Nadeln vom F.  $184^\circ$ . — *6,7-Dimethoxy-i-chinolin-1-carboxylamid*,  $C_{19}H_{18}O_3N_2$  (XVII), aus XVI oder vorst. Verb. in Chlf. mit HCl-Gas bei  $-15^\circ$ . Aus A. lange Nadeln vom F.  $168-169^\circ$ , ll. in h. W. Doppelverb. mit  $HgCl_2$ , aus W. lange Nadeln. XVII konnte nicht zur entsprechenden Säure verseift werden. Jedoch ließen sich geringe Mengen der *6,7-Dimethoxy-i-chinolin-carbonsäure* aus den bei der Aufarbeitung angefallenen ammoniakal. Mutterlaugen von XVII isolieren. — *6,7,2',3'-Tetramethoxy-2-benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin-1-carboxylamid*,  $C_{21}H_{26}O_6N_2$  (XIV), aus IX in Anisol mit HCl-Gas in Ggw. von  $ZnCl_2$ . Aus Bzl. Nadeln vom F.  $192^\circ$ . — *6,7,2',3'-Tetramethoxy-2-benzyl-i-chinoliniumbromid-1-carboxylamid*,  $C_{21}H_{25}O_6N_2Br$ , aus XVII u. 2,3-Dimethoxybenzylbromid. Braunes Pulver; schm. nicht bis  $250^\circ$ . Liefert bei der Red. mit granuliertem Sn u. methylalkoh. HCl XIV. — *Anhydrocotarninmethylamin*,  $C_{13}H_{18}O_3N_2$  (XIII), durch Red. der entsprechenden Nitrover. mit Na-Methylat u. Zn-Staub bei  $60^\circ$ . Die Red. gelingt auch mit  $SnCl_2 + HCl$  in der Kälte. Öl. *Dichlorhydrat*, aus A. + Ä. lange Nadeln vom F.  $227^\circ$ . Pikrat. F.  $200^\circ$  (Zers.), durchweg swl. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1434—44.)

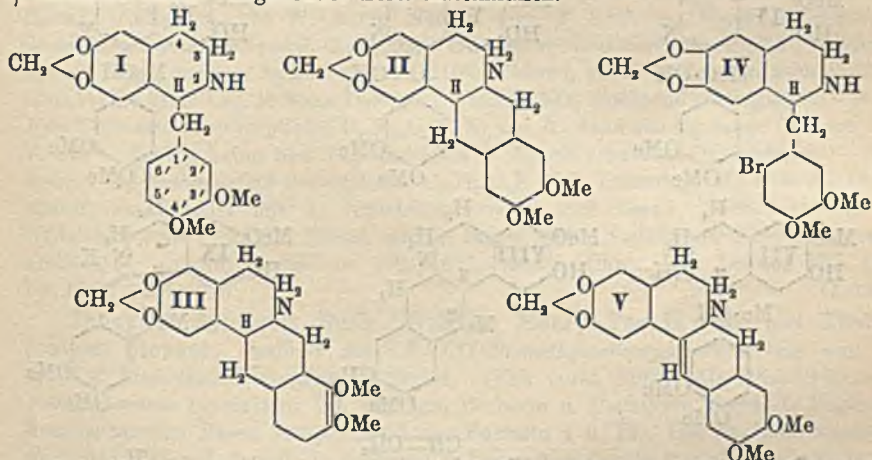
OHLE.

Robert Downs Haworth, William Henry Perkin jun. und John Rankin, *Synthetische Versuche in der i-Chinolingruppe*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) *3,4-Dimethoxybenzylbromid*,  $C_9H_{11}O_2Br$ , Öl, das allmählich erstarrt. Zersetzt sich bei der Dest. im Vakuum unter HBr-Abspaltung u. Grünfärbung. Reizt die Schleimhäute im Gegensatz zu seinem 2,3-Isomeren nur schwach. — *6,7,3',4'-Tetramethoxy-2-benzyl-i-chinoliniumbromid* (entsprechend III der vorst. Arbeit),  $C_{30}H_{22}O_4NBr$ , aus W. Nadelbüschel vom F.  $137-138^\circ$ . Jodid, aus  $CH_3OH$  lange, dünne, mattgelbe Prismen vom F.  $203-204^\circ$ . — *1-Oxy-6,7,3',4'-tetramethoxy-2-benzyl-1,2-dihydro-i-chinolin* (vgl. IV),  $C_{20}H_{28}O_5N$ , flockiger Nd. — *6,7,3',4'-Tetramethoxy-2-benzyl-1-i-chinolin*,  $C_{20}H_{21}O_4N$ , aus 20% ig. HCl mit wenig A., Nadeln vom F.  $128-129^\circ$ . — *1-Cyan-6,7,3',4'-tetramethoxy-2-benzyl-1,2-dihydro-i-chinolin*,  $C_{21}H_{22}O_4N_2$ , Öl, das beim Reiben erstarrt. Aus sehr verd. KCN-Lsg. allmählich Nadeln vom F.  $117^\circ$  (Zers.). Zersetzt sich in Ggw. von W. u. verd. Säuren sehr leicht. — *6,7,3',4'-Tetramethoxy-2-benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin*,  $C_{20}H_{25}O_4N$ , aus Ä. Prismen vom F.  $93^\circ$ . Verhält sich wie I des vorst. Ref. — *6,7,3',4'-Tetramethoxy-2-benzyl-3,4-dihydro-i-chinoliniumjodid* (entsprechend VII),  $C_{20}H_{24}O_4NJ$ , orangefarbige Krystalle vom F.  $184-185^\circ$ . *Perjodid*,  $C_{20}H_{24}O_4NJ_5$ , aus Anisoll braune Nadelchen vom F.  $160^\circ$ . *Chlorid*, aus W. große, gelbe Rhomben (krystallwasserhaltig) vom F.  $52-56^\circ$ . — *1-Oxy-6,7,3',4'-tetra-*

*methoxy-2-benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin* (entsprechend VIII),  $C_{20}H_{25}O_5N$ , amorph. — *6,7,3',4'-Tetramethoxy-2-benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-i-chinolin* (entsprechend X),  $C_{20}H_{23}O_9N$ , aus Ä. bernsteinfarbige, rhomb. Krystalle vom F.  $116^\circ$ . — *1-Cyan-6,7,3',4'-tetramethoxy-2-benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin*,  $C_{21}H_{23}O_4N_2$ , aus Ä. Würfel vom F.  $98^\circ$ , ll. in A. mit grüner Fluorescenz. — *6,7,3',4'-Tetramethoxy-2-benzyl-1-nitromethyl-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin*,  $C_{21}H_{25}O_6N_2$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln vom F.  $148-149^\circ$ . Spaltet bei der Red. ebenfalls  $CH_3NH_2$  ab. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1444—48.)

OHLE.

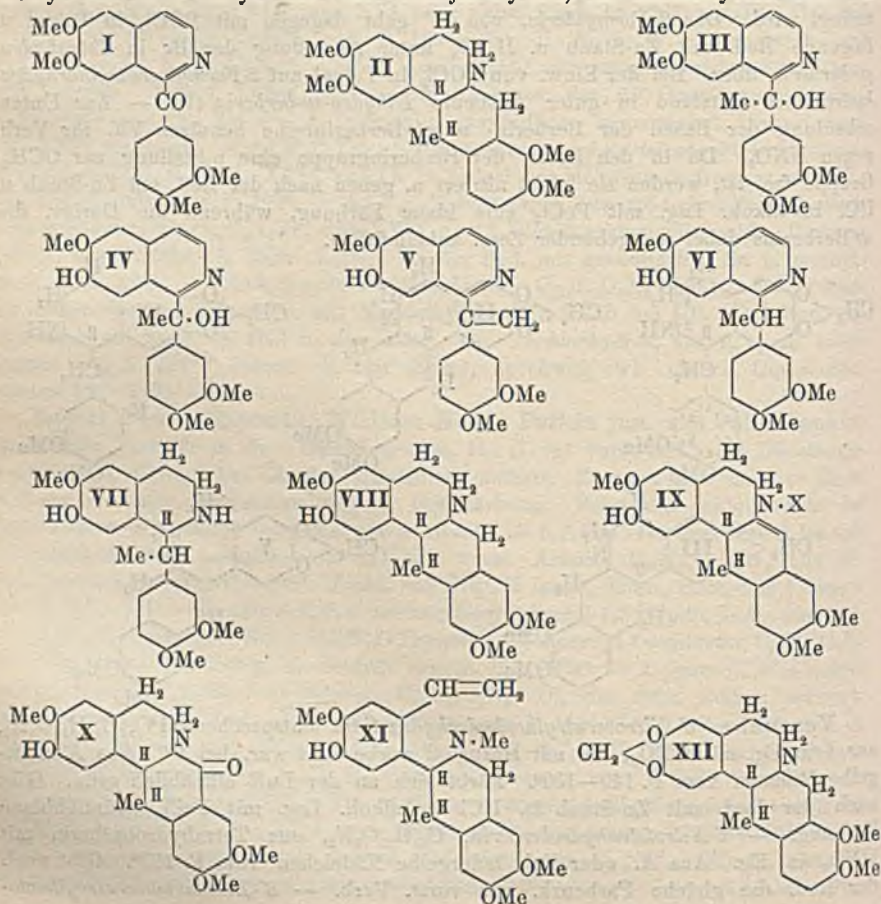
**Robert Downs Haworth** und **William Henry Perkin jun.**, *Synthetische Versuche in der i-Chinolingruppe*. Teil III. u. IV. (II. vgl. vorst. Ref.) Da bei der Kondensation von Veratrylnorhydrodrastinin (I) mit  $CH_2O$  u.  $HCl$  Tetrahydro- $\psi$ -berberin (II) u. nicht das erwartete Tetrahydroberberin (III) entsteht, versuchten Vf., dieses Ziel auf indirektem Wege zu erreichen. Zunächst wurde aus I durch Nitrierung in Eg. *6-Nitroveratrylnorhydrodrastinin* dargestellt, das zwar mit  $CH_2O$  reagiert, aber kein 6-Nitrotetrahydroberberin liefert. Noch merkwürdiger ist das Verh. des entsprechenden *Br-Deriv.* (IV), das durch direkte Bromierung von I nur in schlechter Ausbeute entsteht, aber durch Kondensation von Homopiperonylamin u. 6-Bromhomoveratratsäure leicht zugänglich ist. IV gibt wohl leicht ein Kondensationsprod. mit  $CH_2O$ , das jedoch von  $HCl$  wieder in die Komponenten zerlegt wird. Das *2-Formylderiv.* von IV geht dagegen mit  $POCl_3$  in Toluol u. folgende Red. mit Zn-Staub u.  $H_2SO_4$  unter Abstoßung des Br in *Tetrahydro- $\psi$ -berberin* über. Bei der Einw. von  $POCl_3$  in Toluol auf *2-Formylveratrylnorhydrodrastinin* entstand in guter Ausbeute *Dihydro- $\psi$ -berberin* (V). — Zur Unterscheidung der Basen der Berberin- u.  $\psi$ -Berberinreihe benutzen Vf. ihr Verh. gegen  $HNO_3$ . Da in den Basen der Berberingruppe eine p-Stellung zur  $OCH_3$ -Gruppe frei ist, werden sie leicht nitriert u. geben nach der Red. mit Zn-Staub u.  $HCl$  in alkoh. Lsg. mit  $FeCl_3$  eine blaue Färbung, während die Derivv. des  $\psi$ -Berberins dabei weitgehender Zers. anheimfallen.



**Versuche.** *6'-Nitroveratrylnorhydrodrastinin* (entsprechend IV),  $C_{10}H_{10}O_6N_2$ , aus I in Eg. mit  $HNO_3$ , die mit Harnstoff vorbereitet war, bei  $0^\circ$ . Aus A. mattgelbe Prismen vom F.  $149-150^\circ$ . Färbt sich an der Luft allmählich grün. Gibt nach der Red. mit Zn-Staub u.  $HCl$  in alkoh. Lsg. mit  $FeCl_3$  grünlichblaue Färbung. — *6-Nitrotetrahydroberberin*,  $C_{20}H_{20}O_6N_2$ , aus Tetrahydroberberin mit  $HNO_3$  in Eg. Aus A. oder Bzl. ledergelbe Nadelchen vom F.  $185^\circ$ . Gibt nach der Red. die gleiche Farbenrk. wie vorst. Verb. — *6'-Bromhomoveratrylhomo-*

piperonylamin,  $C_{10}H_{10}O_5NBr$ , aus Homopiperonylamin u. 6-Bromhomoveratrumsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. bei  $180^\circ$ . Aus A. große, rechtwinklige Platten vom F.  $159-160^\circ$ . Die dazu benötigte 6-Bromhomoveratrumsäure wurde durch Bromieren von Homoveratrumsäure in Eg. bereitet. Aus W. umgelöst, F.  $115^\circ$ . — 6'-Bromveratrylnorhydrodrastinin (IV),  $C_{10}H_{20}O_4NBr$ , aus dem Säureamid mit  $POCl_3$  in sd. Toluol u. folgende Red. mit Zn-Staub u.  $H_2SO_4$ . Aus  $CH_3OH$  lange Nadeln vom F.  $159$  bis  $160^\circ$ . Chlorhydrat aus W. Nadeln vom F.  $260-262^\circ$ . Pikrat aus A. orange-farbige Nadeln vom F.  $174-175^\circ$ . — Das aus IV. in  $CH_3OH$  mit  $CH_2O$  gewonnene 2-Oxymethylderiv., Öl, gibt ein Pikrat, aus  $CH_3OH$  gelbe Nadeln vom F.  $154-155^\circ$ . — Dihydro- $\psi$ -berberin hat den F.  $154-155^\circ$ , nicht  $165-167^\circ$  u. N-o-Nitrobenzoylnorhydrodrastinin den F.  $160-161^\circ$ , nicht  $154^\circ$ .

IV. Vff. versuchen die Umwandlung von Papaveraldin (I) in Corydalin (II). Zu diesem Zweck ließen sie auf I 1 Mol  $MgCH_3J$  in Anisol einwirken, wobei ein orangefarbiges Additionsprod. ausfiel, das mit  $HCl$  in die Komponenten zerfiel. Wurden 2 Mol  $MgCH_3J$  angewendet, so entstand ein grauer Nd., der bei der Zerlegung mit  $HCl$  nicht das erwartete Methylpapaverinol (III), sondern 7-des-Methylmethylpapaverinol (IV) lieferte. Diese Verb. zeigt auffallenderweise keinen Phenolcharakter. Sie löst sich in Alkalien nur in Spuren u. läßt sich weder methylieren noch acetylieren. Mit Phenylisocyanat, sd. Acetanhydrid oder sd.

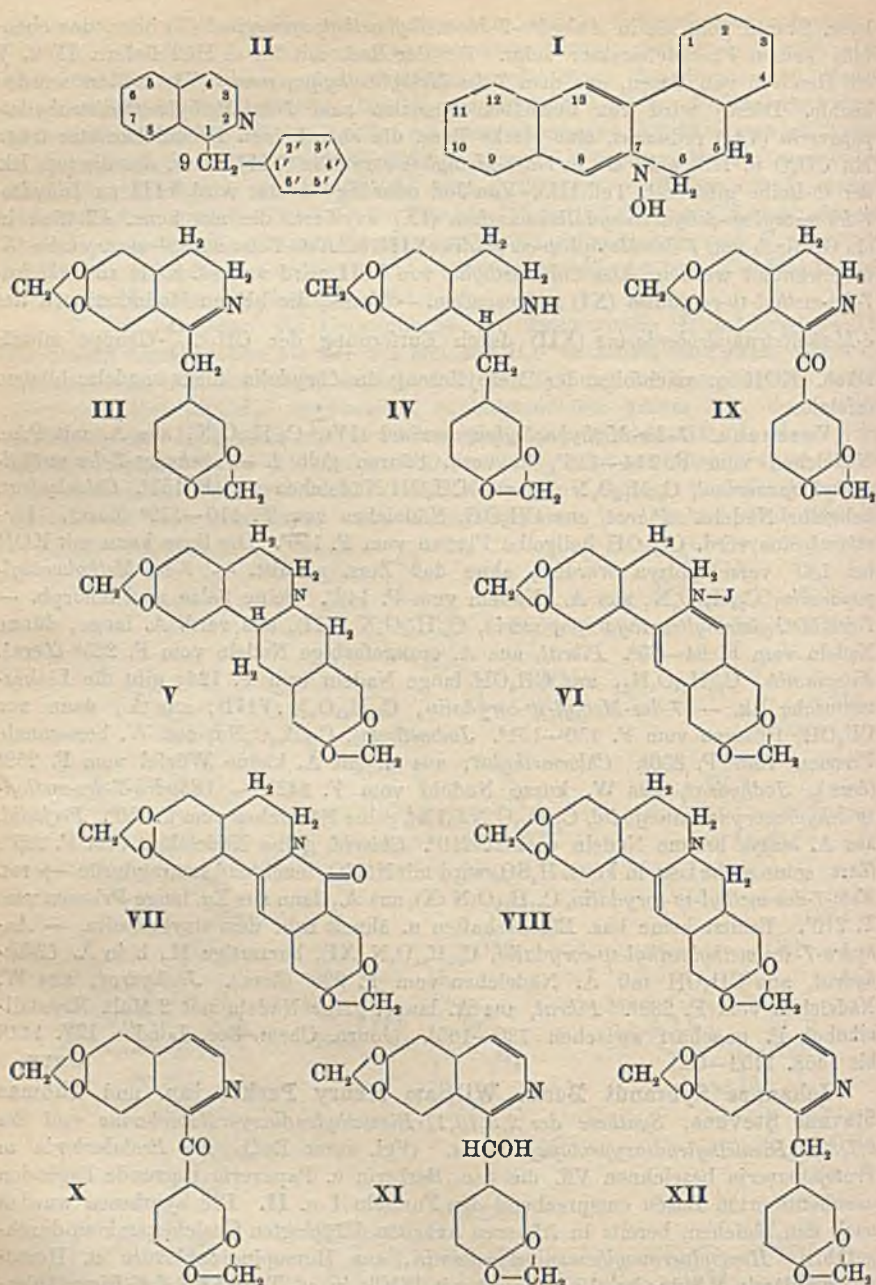


konz. Säuren geht sie in *Anhydro-7-des-methylmethylpapaverin* (V) über, das ebenfalls keinen Phenolcharakter zeigt. Bei der Red. mit Sn u. HCl liefern IV u. V ein Gemisch von Basen, aus dem *7-des-Methylmethylpapaverin* (VI) isoliert werden konnte. Dieses wird von denselben Agenzien zum *7-des-Methylmethyltetrahydro-papaverin* (VII) reduziert, eine starke Base, die aber keinen Phenolcharakter trägt. Mit  $\text{CH}_2\text{O}$  u. HCl geht sie in *7-des-Methyl- $\psi$ -corydalin* (VIII) über, das die typ. Rk. der  $\psi$ -Reihe gibt (vgl. Teil III.). Von Jod oder  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Acetat wird VIII zu *Dihydro-7-des-methyl- $\psi$ -dehydrocorydaliniumsalzen* (IX) oxydiert, die mit konz. Alkalien in ein Gemisch von *7-des-Methyl- $\psi$ -corydalin* (VIII) u. *Keto-7-des-methyl- $\psi$ -corydalin* (X) umgewandelt werden. Das *Chlormethylat* von VIII wird von sd. KOH zu *Anhydro-7-des-methyl- $\psi$ -corydalin* (XI) aufgespalten. — Verss., die beiden Modifikationen des *4-Methyltetrahydroberberins* (XII) durch Entfernung der  $\text{CH}_2\text{<O}$ -Gruppe mittels alkoh. KOH u. nachfolgender Methylierung in *Corydalin* umzuwandeln, blieben erfolglos.

Versuche. *7-des-Methylmethylpapaverin* (IV),  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ , aus Ä. mit PAc. Nadelchen vom F. 114—116°, in verd. Säuren gelb l. — *Anhydro-7-des-methylmethylpapaverin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$  (V), aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadelchen vom F. 151°. *Chlorhydrat*, hellgelbe Nadeln. *Pikrat*, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Nadelchen vom F. 110—112° (Zers.). *Perchlorat*, aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$  hellgelbe Platten vom F. 150°. Die Base kann mit KOH bei 180° verschmolzen werden, ohne daß Zers. eintritt. — *7-des-Methylmethylpapaverin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ , aus A., Nadeln vom F. 148°. Seine Salze sind amorph. — *7-des-Methylmethyltetrahydro-papaverin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$  (VII), aus verd. A. lange, dünne Nadeln vom F. 64—65°. *Pikrat*, aus A. orangefarbige Nadeln vom F. 225° (Zers.). *Nitrosamin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  lange Nadeln vom F. 124; gibt die Liebermannsche Rk. — *7-des-Methyl- $\psi$ -corydalin*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}$  (VIII), aus Ä., dann aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Prismen vom F. 150—151°. *Jodmethylat*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{NJ}$ , aus W. hexagonale Prismen vom F. 250°. *Chlormethylat*, aus A. mit Ä. kleine Würfel vom F. 253° (Zers.). *Jodhydrat*, aus W. kurze Nadeln vom F. 242°. — *Dihydro-7-des-methyl- $\psi$ -dehydrocorydaliniumjodid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NJ}$  (IX), gelbe Nadelchen vom F. 250°. *Perjodid*, aus A. lange, braune Nadeln vom F. 210°. *Chlorid*, gelbe Nadelchen vom F. 235°; (Zers.) seine gelbe Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird mit  $\text{NaNO}_3$  leuchtend smaragdgrün  $\rightarrow$  rot. *Keto-7-des-methyl- $\psi$ -corydalin*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}$  (X), aus A., dann aus Eg. lange Prismen vom F. 210°. Besitzt keine bas. Eigenschaften u. ähnelt sehr dem Oxyberberin. — *Anhydro-7-des-methylmethyl- $\psi$ -corydalin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$  (XI), harzartige M., l. in Ä. *Chlorhydrat*, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit Ä. Nadelchen vom F. 228° (Zers.). *Jodhydrat*, aus W. Nadelchen vom F. 232°. *Pikrat*, aus A. lange, gelbe Nadeln mit 2 Moll. Krystallalkohol, F. unscharf zwischen 130—165°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1448 bis 1453. 1453—62.)

OHLE.

Johannes Sybrandt Buck, William Henry Perkin jun. und Thomas Stevens Stevens, *Synthese des 2,3,10,11-Bismethylendioxyprotoberberins und des 6,7,3',4'-Bismethylendioxyprotopapaverins*. (Vgl. vorst. Ref.) Als *Protoberberin* u. *Protopapaverin* bezeichnen Vff. die dem Berberin u. Papaverin zugrunde liegenden unsubstituierten Basen entsprechend den Formeln I u. II. Die Synthesen wurden nach den gleichen, bereits in früheren Arbeiten dargelegten Gesichtspunkten durchgeführt. *Homopiperonylhomopiperonylamin*, aus Homopiperonylsäure u. Homopiperonylamin 2 Stdn. bei 190°, liefert mit  $\text{POCl}_3$  in sd. Toluol *6,7,3',4'-Bismethylendioxy-3,4-dihydroprotopapaverin*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$  (III), Nadeln vom F. 92—96°, gereinigt über das Phosphat, das aus A. mit Ä. kristallisiert. Die Base wird an der Luft schnell oxydiert. Ist ll. in A. u. in verd. Säuren mit gelber Farbe. *Pikrat* aus A., mit Eg. hellgelbe Nadeln vom F. 220° (Zers.). — Daraus durch Red. mit Zn-Staub u. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  *6,7,3',4'-Bismethylendioxy-1,2,3,4-tetrahydroprotopapaverin*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$



(IV), aus Ä. große Krystalle vom F. 84—85°, durchweg ll., scheidet sich aber meist ölig aus. Dunkelgelb l. in konz.  $H_2SO_4$ , auf Zusatz von  $KNO_3$  rötlich braun. *Sulfat*, wl. in k. W. *Jodhydrat*, aus W. Nadelchen vom F. 250—254°. *Pikrat*, aus A. mit Eg. orangefarbige Nadelchen vom F. 210° (Zers.). — Daraus in methylalkoh. Lsg. mit  $CH_2O$  in Ggw. von  $KHCO_3$  2,3,10,11-Bismethyldioxytetrahydroprotoberberin,

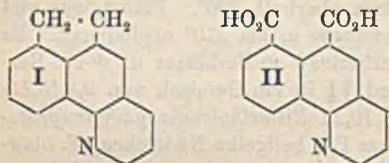


$C_{19}H_{17}O_4N$  (V), aus viel A. Nadelchen vom F. 214°. Bräunt sich langsam an der Luft, ist wl. in A., Aceton, leichter in Bzl., ll. in Chlf., Eg. Die Lsg. in Eg. färbt sich auf Zusatz von  $H_2SO_4$  gelb, dann mit  $KNO_3$  rot. Die Base unterscheidet sich vom Tetrahydro- $\psi$ -berberin u. Tetrahydro- $\psi$ -epiberberin durch die geringe Löslichkeit in A. u. den sehr hohen F. — Daraus durch Oxydation mit J in alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Acetat 2,3,10,11-Bismethylenedioxyprotoberberiniumjodid,  $C_{19}H_{15}O_4NJ$  (VI), leuchtend gelbe Stäbchen, die sich oberhalb 300° zers. ohne zu schmelzen. Schmeckt intensiv bitter. Durchweg swl. Chlorid, aus verd. HCl gelbe Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, von denen 1 Mol. bei 110°, das 2. beim Umlösen aus Acetanhydrid abgegeben wird. Zeigt keinen F., Zers. oberhalb 300°. Pikrat, aus viel Eg. orangegelbe Nadeln, die sich bei 260° schwärzen u. bei 310° explodieren. Es enthält im Gegensatz zu den Pikraten des Berberins,  $\psi$ -Berberins u.  $\psi$ -epi-Berberins kein Krystallwasser. Von h. NaOH wird VI in ein Gemisch von 2,3,10,11-Bismethylenedioxyoxyprotoberberin (VII) u. 2,3,10,11-Bismethylenedioxydihydroprotoberberin (VIII) übergeführt. VII,  $C_{19}H_{13}O_5N$ , aus Eg. hellgelbe Nadelchen, F. oberhalb 270°, unl. in verd. Mineralsäuren, scheidet sich aber zum Unterschied von Oxyberberin u. Oxyepiberberin aus Eg. als Base, nicht als Acetat ab. Die Lsg. in 50%ig.  $H_2SO_4$  wird mit  $HNO_3$  bräunlich violett. — VIII,  $C_{19}H_{15}O_4N$ , aus Aceton gelbe Blättchen vom F. 161—164°, ll. in Aceton mit grüner Fluorescenz. Die dunkelgelbe Lsg. in  $H_2SO_4$  wird mit  $KNO_3$  rötlichbraun. Pikrat, aus Eg. kleine goldgelbe Prismen, Zers. über 240°.

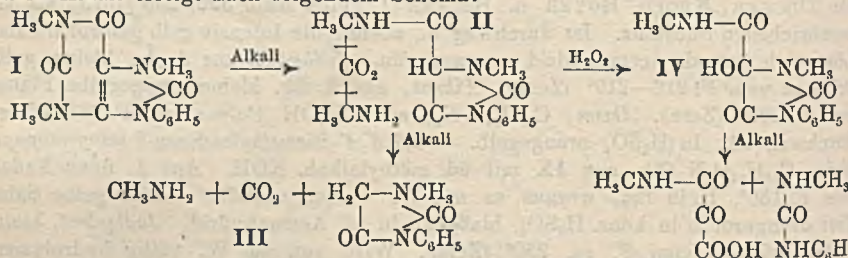
Aus III entsteht durch Autoxydation in äth.-methylalkoh. Lsg. 6,7,3',4'-Bismethylenedioxy-9-keto-3,4-dihydroprotopapaverin,  $C_{18}H_{13}O_5N$  (IX), neben viel teerartigen Prodd. Aus  $CH_3OH$  lange Nadeln vom F. 136°. Sie ist offenbar ident mit der von DECKER, KROPP, HOYER u. BECKER (LIEBIGS Ann. 395. 299 [1913]) als III beschriebenen Substanz. Ist durchweg ll., ebenso die intensiv gelb gefärbten Salze. Löst sich in sd. Acetanhydrid smaragdgrün. Jodhydrat aus A.-Ä., kleine, gelbe Prismen vom F. 216—219° (Zers.). Pikrat, aus A.-Eg. kleine orangegelbe Platten vom F. 202° (Zers.). Oxim,  $C_{18}H_{14}O_5N_2$ , aus  $CH_3OH$  Pulver vom F. 235° (Zers.), durchweg wl., in  $H_2SO_4$  orangegelb. — 6,7,3',4'-Bismethylenedioxy-9-ketoprotopapaverin,  $C_{18}H_{11}O_5N$  (X), aus IX mit sd. methylalkoh. KOH. Aus A. feine Nadeln vom F. 186°, ll. in Eg., woraus es mit W. wieder ausfällt. Bildet gelbe Salze. Tief orangerot l. in konz.  $H_2SO_4$ , blaßgrün in sd. Acetanhydrid. Jodhydrat, kleine gelbe Prismen vom F. ca. 230° (Zers.). Wird von sd. W. völlig hydrolysiert. Pikrat, aus A.-Eg. kurze, gelbe Prismen vom F. 240° (Zers.). Oxim,  $C_{18}H_{12}O_5N_2$ , aus A. Blättchen vom F. ca. 275° (Zers.). Während der von STÜCHLIK (Monatshcft f. Chemie 21. 814 [1900]) zitierte Red. von Papaveraldin mit Zn-Staub u. Eg. nur schlechte Ausbeuten an Papaverin liefert, gelingt damit die Red. von X leicht bis zum 6,7,3',4'-Bismethylenedioxy-9-oxypapaverin,  $C_{18}H_{13}O_5N$  (XI), aus Bzl. kurze Prismen vom F. 169—170°, ll. in Chlf., swl. in PAe., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit tief blauvioletter Farbe, die mit  $KNO_3$  in gelblichbraun umschlägt. Die Salze sind zl. in W. u. krystallisieren schwer, wie beim Papaverinol. Behandelt man XI mit HBr-Eg. 12 Stdn. bei Zimmertemp. u. red. dann mit Zn-Staub, zuletzt bei 50°, so resultiert 6,7,3',4'-Bismethylenedioxyprotopapaverin,  $C_{18}H_{15}O_4N$  (XII), aus Bzl. Nadelbüschel vom F. 170—172°, ll. in Chlf. Mit  $H_2SO_4$  intensiv bläulichviolett. Pikrat, aus A. kleine gelbe Prismen vom F. 199—202° (Zers.). — Die Red. von Papaverinol zu Papaverin gelingt nach dem gleichen Verf. sehr gut. Dabei scheidet sich diese Base als swl.  $ZnBr_2$ -Doppelsalz aus. — Bei der Oxydation von Tetrahydropapaverin mit J in sd. A. entsteht als Hauptprod. 6,7,3',4'-Tetramethoxy-9-keto-3,4-dihydroprotopapaverin, das bereits früher durch Autoxydation des entsprechenden Benzyl-dihydro-i-chinolins erhalten worden war. Daneben wurden aus den Chlf.-Mutterlaugen in sehr geringer Menge 2 schwach bas. Substanzen von den FF. 300 u. 163

bis 167° erhalten. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1462—72. Oxford, DYSON PERKINS Lab.)

**Jessie Stewart**,  $\alpha$ -Acenaphthochinolin. Zur Darst. von  $\alpha$ -Acenaphthochinolin,  $C_{16}H_{11}N$  (I), wird *Amino-5-acenaphthen*, das nach SACHS u. MOSEBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2855; C. 1911. II. 1693) gewonnen wird, mit Nitrobenzol, Glycerin u. konz.  $H_2SO_4$  am Rückfluß erhitzt (SKRAUP), zunächst gelinde, später 3—4 Stdn. zwischen 150—160°. Heiß in W. gegossen, als Chromat isoliert u. dieses mit warmer verd. Sodalsg. zers., entsteht die Verb. als unl. dunkelgefärbte Base, die mit W. gewaschen, in h. HCl gel. u. mit Tierkohle entfärbt wird. Über das Hydrochlorid erhält man I in farblosen Nadeln vom F. 61—62°. — *Pikrat*,  $C_{21}H_{14}O_7N_1$ , mkr. gelbe Nadeln, F. 234° aus h. A. Die Oxydation von I in Lsg. von Eg. mit  $K_2Cr_2O_7$  (2 Stdn.) führt zu der  $\alpha$ -Naphthochinolin-6,7-dicarbonsäure,  $C_{16}H_8O_4N$  (II), weiße Platten. Bei 150° geht die Dicarbonsäure in ihr *Anhydrid* über. Durch Dest. mit Natronkalk entsteht  $\alpha$ -Naphthochinolin, F. 49—50° (aus PAe.). — *Pikrat*, F. 191—192°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1331—32. London, Bedford Coll.)

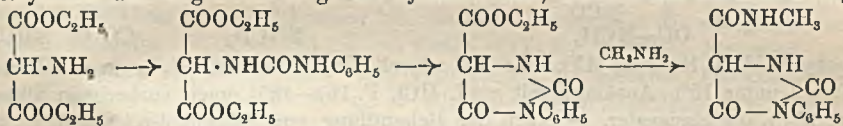


**Elizabeth Stuart Gatewood**, Die Einwirkung von Alkali auf substituierte Harnsäuren. II. *1,3,7-Trimethyl-9-phenylharnsäure*. (I vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3056; C. 1924. I. 1541.) Die Zers. der *1,3,7-Trimethyl-9-phenylharnsäure* (I) durch Alkali erfolgt nach folgendem Schema:



I kann dargestellt werden: aus 9-Phenylharnsäure mit Methyljodid, F. 260° aus A.; mit Dimethylsulfat verläuft die Methylierung schneller u. bei niedrigerer Temp., in beiden Fällen ist die Methylierung nicht quantitativ; ferner aus 7-Methyl-9-phenylharnsäure, 1,7-Dimethyl-9-phenylharnsäure oder 1,3-Dimethyl-9-phenylharnsäure mit Dimethylsulfat; bei letzterer verläuft die Methylierung in wenigen Min., das Prod. ist sehr rein; die beiden anderen werden langsamer u. unvollständiger methyliert. — 2 g I wurden mit 50 ccm 2-n. NaOH bis zur Lsg. gekocht; nach dem Ansäuern mit verd.  $HNO_3$  u. Einengen im Vakuum schied sich *1-Methyl-3-phenylhydantoylmethylamid*,  $C_{12}H_{13}O_3N_3$  (II), ab, Ausbeute ca. 65%, feine Nadeln (in Büscheln) aus W., F. 163—164°, ll. in A., Chlf., Essigester u. Aceton. — *1-Methyl-3-phenylhydantoin* (III), aus vorigem durch Zers. mit Alkali (0,4 g in 2 ccm 4-n. NaOH) unter Abspaltung von  $CO_2$  u. Methylamin, nach dem Ansäuern mit Essigsäure schieden sich Nadeln ab, F. 107—108° aus W.; Oxalsäure war im Filtrat nicht nachzuweisen. Dieselbe Verb. wurde auch aus Methylphenylhydantoinensäure durch Kochen mit 20%ig. HCl erhalten, F. 108—110°; ist beständiger gegen Alkali als 3-Phenylhydantoin. — *Methylphenylhydantoinensäure*,  $C_{10}H_{12}O_3N_2$ , aus Sarcosin u. Phenyl-i-cyanat in alkal. Lsg. u. Ansäuern mit verd.  $H_2SO_4$ , F. 150° (Zers.), nicht F. 102°, wie PAAL u. GAUSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3233 [1895]) angeben. —

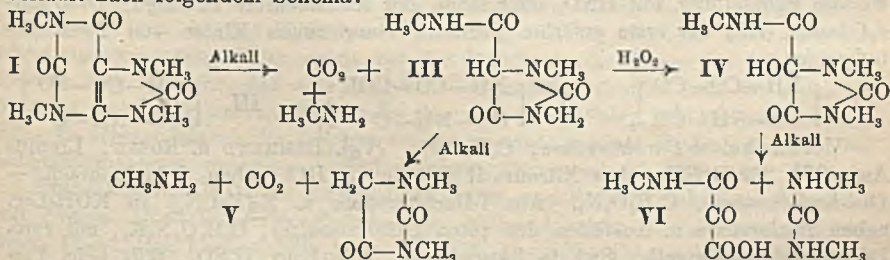
*Methylphenyloxyhydantoylmethylamid*,  $C_{12}H_{13}O_4N_3 \cdot H_2O$  (IV), aus II durch Oxydation mit  $H_2O_2$  in alkal. Lsg. (Temp. unter  $10^\circ$ ) u. Ansäuern nach 5 Min. mit verd. HCl, F.  $195-196^\circ$  aus wss. A., enthält ein Mol. Krystallwasser, das beim Trocknen bei  $100^\circ$  abgegeben wird. — Bei der Einw. von Alkali auf IV (0,1 g Substanz in 1 cem 4-n. NaOH) bildete sich sofort ein Nd. (gleichzeitig starker Geruch nach Methylamin), der sich als N-Methyl-N'-phenylharnstoff, F.  $150^\circ$ , erwies, Ausbeute 88%. Aus dem Filtrat wurden nach dem Ansäuern mit verd. Essigsäure Mesoxalsäure u. Mesoxalsäuremethylamid als Phenylhydrazone isoliert. — Verss., 3-Phenylhydantoylmethylamid auf folgendem Wege zu synthetisieren, führten nur bis zum Phenyl-



*ureidomalonester*,  $C_{14}H_{18}O_5N_2$ , aus Aminomalonester u. Phenyl-i-cyanat, feine Nadeln, aus A. durch Zusatz von W. gefällt, F.  $112-114^\circ$ . Der 3-Phenylhydantoylester konnte nicht aus vorigem erhalten werden; durch Kochen mit 20%ig. HCl entstand 3-Phenylhydantoin, F.  $153-154^\circ$ . — *Phenylureidomalonsäuremethylamid*,  $C_{12}H_{16}O_3N_4$ , aus dem Ester mit Methylamin, F.  $225^\circ$  aus W. — *1,3-Dimethyl-9-allylpseudoharnsäure*,  $C_{10}H_{14}O_3N_4$ , aus Dimethyluramil in n. KOH u. Allyl-i-cyanat (Temp. unter  $5^\circ$ ) u. Ansäuern mit verd. HCl, F.  $190^\circ$  (Zers.) aus W., die Schmelze ist erst gelb u. wird dann dunkelrot (charakterist. für Pseudoharnsäuren). — *1,3-Dimethyl-9-allylharnsäure*,  $C_{10}H_{12}O_3N_4$ , aus vorigem durch Kochen mit konz. HCl u. Einengen der Lsg., F. über  $280^\circ$ , aus W. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2175-81. New Haven [Conn.], Yale Univ.)

ZANDER.

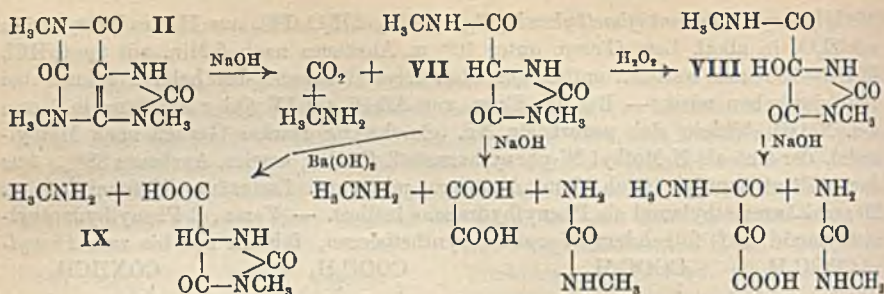
Elizabeth Stuart Gatewood, *Die Einwirkung von Alkali auf substituierte Harnsäuren*. III. *1,3,7,9-Tetramethylharnsäure und 1,3,9-Trimethylharnsäure*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Beziehungen zwischen der Konst. von substituierten Harnsäuren u. ihrer Stabilität gegen Alkali werden erörtert; neben der Acidität (je geringer die Acidität, desto schneller die Zers.) spielt hierbei auch die Stellung der Substituenten im Pyrimidin- oder Imidazolkern eine Rolle. — Ferner gelangte die Einw. von Alkali auf *1,3,7,9-Tetramethylharnsäure* (I) u. *1,3,9-Trimethylharnsäure* (II) zur Unters. I wird durch sd. Alkalilsg. augenblicklich zers. (geringe Acidität),  $p_H = 5,67$ ). Die Zers. verläuft nach folgendem Schema:



Die Zers. von II verläuft nach dem auf der folgenden Seite stehenden Schema.

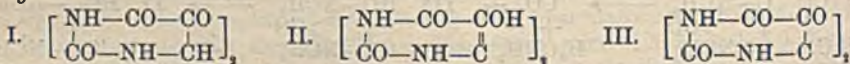
Um zu bestimmen, an welcher Stelle der Purinring zuerst aufgespalten wird, wurden Verss. unternommen, durch milde Behandlung von I u. II Zwischenprodd. zu isolieren; die Zers. nahm jedoch stets den schon angegebenen Verlauf.

Versuchssteil. *1,3-Dimethylhydantoylmethylamid*,  $C_7H_{11}O_3N_3$  (III), aus I (5 g) durch Kochen mit 25 cem 4-n. NaOH (sofort Geruch von Methylamin) u. Ansäuern mit verd.  $HNO_3$  ( $CO_2$ -Entw.), F.  $179-180^\circ$  (nach vorherigem Sintern bei  $175^\circ$ ) aus Aceton. — *1,3-Dimethylhydantoin* (V), aus vorigem durch Einw. von Alkali (Entw. von Methylamin), wurde jedoch nicht rein erhalten. — *1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoyl-*



*methylamid*,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$  (IV), aus III durch Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkal. Lsg. (Temp. unter  $15^\circ$ ), Ansäuern mit verd.  $\text{HCl}$ , F.  $164-165^\circ$  (nach vorherigem Sintern bei  $155^\circ$ ) aus Essigester. — Nach der Behandlung von IV mit 4-n.  $\text{NaOH}$  u. Ansäuern mit Essigsäure wurde *Mesoxalsäuremethylamid* (VI) als Phenylhydrazon (F.  $167-168^\circ$ ) isoliert. — *3-Methylhydantoylmethylamid*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$  (VII), aus 1,3,9-Trimethylharnsäure durch Behandlung mit 4-n.  $\text{NaOH}$  ( $\frac{1}{2}$  Min. kochen), Abkühlen u. Ansäuern mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{CO}_2$ -Entw.), F.  $235-237^\circ$  aus A., ll. in W., zl. in A., unl. in Aceton u. Essigester. — *Methylhydantoincarbonsäure* (IX), aus VII mit  $\text{Ba(OH)}_2$  (auf  $80^\circ$  erwärmen), Ansäuern mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , F.  $129-130^\circ$  (Zers.) aus W. — *Methylharnstoff*, aus VII durch Einw. von 4-n.  $\text{NaOH}$  (Wasserbad erwärmen), F.  $102^\circ$ ; daneben entstand Oxalsäure in 88% Ausbeute. — *3-Methyl-5-oxahydantoylmethylamid* (VIII), aus VII durch Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkal. Lsg. (Temp. unter  $15^\circ$ ) u. Ansäuern mit verd.  $\text{HCl}$ , F.  $194^\circ$  aus W. (nach vorherigem Sintern bei  $190^\circ$ ). (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2181-89. New Haven [Conn.], Yale Univ.) ZANDER.

David Davidson und Oskar Baudisch, *Über die Oxydation von i-Barbitursäure. Eine neue Klasse indigoide Verbindungen*. Die früher aufgestellte Hypothese BAUDISCHS (Journ. Biol. Chem. 60. 155; C. 1924. II. 983), aus Uracil könne bei der Oxydation über i-Barbitursäure eine bicycl. Verb. entstehen, analog der B. von Indigo aus Indol über Indoxyl, wird durch vorliegende Arbeit bestätigt. Durch Oxydation der i-Barbitursäure mit  $\text{K}_3[\text{FeCN}_6]$  wird eine gelbe Verb. erhalten, die dem Indigweiß entsprechende *4,4'-Di-i-barbitursäure* (I. bezw. II.) u. daraus durch weitere Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  oder Brom der scharlachrote *Urindigo*, *Di-uracyl-4,4'-indigo* (III.) der erste gefärbte Vertreter einer neuen Klasse von *Perimidin-indigenen*.



Versuche. *i-Barbitursäure*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$ . (Vgl. BEHREND u. ROSEN, LIEBIGS Ann. 251. 239 [1889]). Aus Nitrouracil mit  $\text{Sn}$  u.  $\text{HCl}$  neben 5-Aminouracil. — *Di-i-barbitursäure*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_4$ . Aus i-Barbitursäure u.  $\text{K}_3[\text{FeCN}_6]$  in  $\text{KOH}$ -Lsg. neben *Dialursäure* u. Ausfällen des roten *Dikaliumsalzes*,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_4\text{K}_2$ , mit verd. Essigsäure zitronengelb. Swl. in Lösungsm., l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , fällt beim Verdünnen wieder aus. Mit verd. Alkalien B. von rotem Alkalisalz, das sich im Überschuß von Alkali mit stark grüner Fluorescenz löst, durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  ausfällt. Die Säure reduziert  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. in der Kälte, gibt Murexidprobe, mit Diazobenzolsulfosäure u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zuerst keine Rk., beim Stehen weinrote Färbung, F. nicht unter  $310^\circ$ . — *Di-uracyl-4,4'-indigo* (*Urindigo*,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_4$ , III.). Aus Di-i-barbitursäure u.  $\text{Br}_2$  unter heftigem Schütteln. Scharlachrot, F. nicht unter  $310^\circ$ ; ll. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , daraus durch W. fällbar. L. in  $\text{HNO}_3$  unter Weiteroxydation; l. in Bromwasser; durch Behandlung dieser Lsg. mit  $\text{Ba(OH)}_2$  wird *Ba-dialurat* erhalten. — Mit Alkali Zers. des Urindigos; durch Neutralisierung der Lsg. u. Zu-

satz von  $\text{FeCl}_3$  entsteht ein tiefblaues komplexes *Ferrisalz* eines 5-Oxyderiv. von *Uracil*. Die Lsg. enthält wahrscheinlich den durch Hydrolyse entstandenen 5-Oxyuracil-4-aldehyd,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1685—88. ROCKEFELLER-Inst. f. med. Forschung.)

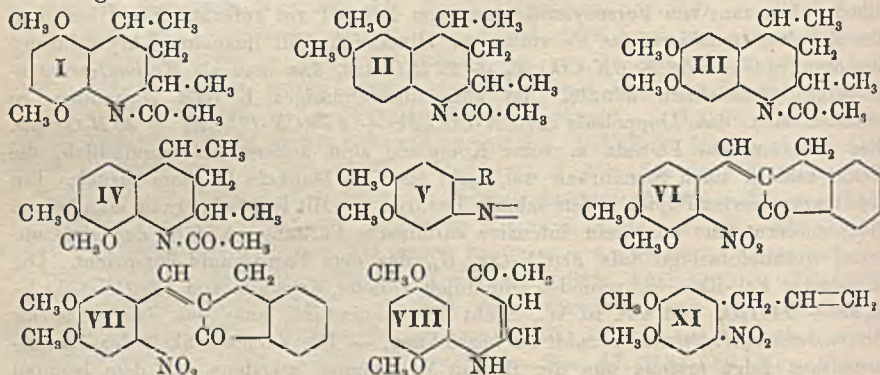
SCHUSTER.

Paul Pascal, *Über neue von den Triazinen abgeleitete Eisenkomplexe*. Die *Triazintricarbonsäure*,  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$ , ist zur B. komplexer Eisen- u. Kobaltsalze befähigt, die nach Konst. u. Eigenschaften den komplexen Metalcyaniden analog sind. Die Auffassung letzterer als Derivv. einer hypothet. Tricyanwasserstoffsäure,  $(\text{CNH})_3$ , hat daher ihre Berechtigung. — Die Lsg. des K-Salzes obiger Säure gibt mit einem  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salz einen ledergelben Nd., der sich wieder löst, bis die gelbbraune Fl. den Komplex  $\text{Fe}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{CO}_2)_3]_3\text{K}_3 = \text{Fe}(\text{CN}\cdot\text{CO}_2)_6\text{K}_3$  enthält. Sie wird von Rhodanid kaum, von Ferrocyanid blau, von  $\text{NH}_4\text{OH}$  rot gefärbt. Ein Überschuß des K-Salzes maskiert das Fe völlig, u. allmählich fällt (manchmal kristallisiert) das orangegelbe Salz  $\text{Fe}(\text{CN}\cdot\text{CO}_2)_6\text{K}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$  aus, das man als *Kaliumferricyanocarboxylat* bezeichnen könnte. Ist kein überschüssiges K-Salz vorhanden, so scheidet sich das Doppelsalz  $\text{Fe}(\text{CN}\cdot\text{CO}_2)_6\text{Fe} + 4\text{Fe}(\text{CN}\cdot\text{CO}_2)_6\text{K}_3 + 40\text{H}_2\text{O}$  aus. Das ursprüngliche Fe-Salz u. seine Komplexe sind äußerst lichtempfindlich, die Farbe schlägt nach Sienabraun um, geht aber im Dunkeln langsam zurück. Ein damit präpariertes Papier liefert scharfe Positive. — Mit  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Salz erhält man keinen Nd., sondern eine ungemein intensive carminrote Färbung, A. fällt das stets unreine, weinhefefarbige Salz  $\text{Fe}(\text{CN}\cdot\text{CO}_2)_6\text{K}_4$ , das dem Ferrocyanid entspricht. Die Lsg. zeigt  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Rkk. u. scheidet allmählich violette Kristalle von  $[\text{Fe}(\text{CN}\cdot\text{CO}_2)_6]_2\cdot\text{K}_2\text{Fe} + 24\text{H}_2\text{O}$ , fast unl. in W., nicht lichtempfindlich, aus; das Salz wäre als *Ferrosokaliumferrocyanocarboxylat* zu bezeichnen. — Die Zersetzlichkeit des Triazin-komplexes folgt erstens aus der B. von Metallionen, zweitens aus dem leichten Übergang in Cyanameisensäure. W. Alkali setzt das Metall als Hydroxyd, den N als  $\text{NH}_3$  u. den C als Oxalat quantitativ in Freiheit. In saurem Medium läßt sich der C mit  $\text{KMnO}_4$  titrieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1850—51.) LIND.

Jean Rognier, *Über die spontane Hydrolyse der Cocainbase in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur*. Die wss. Lsgg. des freien Cocains verändern sich in der Dunkelheit u. bei gewöhnlicher Temp. schnell unter B. von Methylalkohol u. l-Benzoylkonin. Diese Zers. macht sich deutlich bemerkbar durch den Verlust des Anästhesievermögens, durch das Sinken von  $\text{pH}$ , durch das Steigen der Oberflächenspannung u. durch den Verlust der Eigenschaft, J-JK-Lsg. zu fällen. In einigen Tagen ist die Hydrolyse vollständig. Es ist möglich, daß diese Erscheinung eine prakt. Rolle spielt bei der Erhaltung der Lsgg. des Cocainchlorhydrats. Die Tatsache, daß eine Lsg. von Cocainchlorhydrat in dest. W. sauer ist, erscheint wohl begründet; die saure Rk. wäre eine Folge des Freiwerdens von  $\text{HCl}$ . Es scheint, als ob die frei gewordene Cocainbase einer Hydrolyse selbst bei Laboratoriumstemp. unterliegt. (Bull. Sciences Pharmacol. 32. 405—12.) DIETZE.

Francis Lions, William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, *Strychnin und Brucin*. Teil III. *Die Stellung der Methoxylgruppen im Brucin*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1751; C. 1924. II. 2520.) Da die beiden Methoxylgruppen des Brucins vermutlich an ein u. demselben Benzolkern haften, stellten Vf. einige einfachere Modelle, die die wahrscheinlichen Strukturelemente des diesbezüglichen Teilstückes des Brucins enthalten, nämlich die 4 N-Acetyldimethoxydimethyltetrahydrochinoline I—IV, dar u. studierten ihr Verh. bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$ . Ihre Darst. erfolgte aus den entsprechenden Dimethoxyanilinen mit Acetylaceton, Red. u. Acetylierung der jeweiligen Rk.-Prodd. Nur zur Darst. von II mußte die Methode insofern modifiziert werden, als der Ringschluß hier eher nach  $\text{C}_5$  als nach  $\text{C}_6$  stattfindet. Durch Blockierung von  $\text{C}_6$  durch Br konnte jedoch die Rk. im gewünschten Sinne geleitet werden. Von diesen 4 Isomeren gibt nur

III mit  $\text{HNO}_3$  eine Rk., die mit der des Brucins vergleichbar ist. Auch 6-substituierte 3,4-Dialkyloxyarylanilide liefern eine ganz ähnliche Rk. mit  $\text{HNO}_3$ , z. B. 5-Brom-4-acetylaminoveratrol, 6-Acetylaminohomoveratrol, Acetylaminosaftrol u. 5-Acetylamin-4-allylveratrol. Vf. ziehen daraus den Schluß, daß sich im Brucin die beiden  $\text{OCH}_3$ -Gruppen am gleichen Bzl.-Ring, u. zwar in o-Stellung zueinander befinden u. die vom Brucin abgeleiteten Chinone o-Chinone sein müssen. Ist dieser Benzolring nur noch an zwei weiteren Stellen substituiert, so müssen sich die Substituenten gemäß V anordnen. — 2-Nitro-3',4'-dimethoxy-2-benzyliden-1-hydrindon (VI) läßt sich nicht zum entsprechenden Amin bzw. Chinolinderiv. red., während diese Umwandlung beim 6'-Nitro-3',4'-dimethoxy-2-benzyliden-1-hydrindon (VII) ohne Schwierigkeit durchführbar ist.



Versuche. 2,5-Dimethoxyanilin, aus Nitrohydrochinondimethyläther durch Red. mit Fe-Spänen u. verd. Essigsäure bei 80–95° unter starkem Turbinieren, Ausbeute insgesamt 90% der Theorie. Daraus durch 30 Min. langes Kochen mit Acetylaceton:  $\beta$ -2,5-Dimethoxyanilinopropenylmethylketon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$  (VIII), aus Ä. hexagonale Platten vom F. 55°. Wird von verd. Säuren leicht wieder in die Komponenten zerlegt. — 5,8-Dimethoxy-2,4-dimethylchinolin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , aus VIII durch 10 Min. langes Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 100°. Aus verd. A. oder Essigester dünne Nadeln vom F. 107°, mäßig l. in Bzl. oder Chlf., wl. in Ä. Seine Salze sind intensiv gelb. Sulfat, Nadeln. Chlorhydrat, aus Aceton Nadeln vom F. 235–237° (Zers.), wl. in k. W. Pikrat, aus A. kleine Prismen vom F. 190°. — 5,8-Dimethoxy-2,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , durch Red. vorst. Verb. mit Na u. A., geruchloses, viscoses Öl vom  $\text{Kp}_{10}$  170–172°, mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Chlorhydrat gibt mit  $\text{FeCl}_3$  in der Kälte keine Färbung, in der Wärme Permanganatfarbe, die nach rötlichbraun verblaßt. Mit konz.  $\text{HNO}_3$  oder verd.  $\text{HNO}_3$  +  $\text{NaNO}_2$  blutrote Farbe. — Acetylderiv. I,  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ , aus Bzl. + Lg. rhomb. Platten vom F. 85–86°, fast durchweg ll., l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelblichgrün  $\rightarrow$  grün  $\rightarrow$  braun, in der Hitze rötlichviolett  $\rightarrow$  rot  $\rightarrow$  orange. — 6-Nitro-1-acetyl-5,8-dimethoxy-2,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ , aus I in Eg. mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42), aus Essigester + Lg. lange, breite Nadeln vom F. 127°. Die gelbe Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  nicht verändert. — 6-Amino-1-acetyl-5,8-dimethoxy-2,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$ , durch Red. vorst. Verb. mit Fe-Spänen u. verd. Essigsäure. Sirup. Acetylderiv.,  $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2$ , aus Eg. + PAE. kleine Prismen vom F. 171°. — 5-Brom-4-aminoveratrol, aus seinem Acetylderiv. mit methylalkoh. KOH, Neutralisierung mit  $\text{CO}_2$ . Chlorhydrat aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Prismen vom F. 216–218° (Zers.), wl. in k. W., in h. W. Zers. unter Purpurfärbung, ist dagegen in sd. konz. HCl beständig. —  $\beta$ -6-Brom-3,4-dimethoxyanilinopropenylmethylketon,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NBr}$ , aus vorst. Verb. mit Acetylaceton durch vorsichtiges, 10 Min.

langes Kochen, aus verd. A. Nadeln vom F. 78—79°. — *8-Brom-5,6-dimethoxy-2,4-dimethylchinolin*,  $C_{13}H_{14}O_2NBr$ , aus vorst. Verb. mit konz.  $H_2SO_4$  zunächst bei 0°, schließlich bei 60°, aus verd.  $CH_3OH$  hellgelbe Nadeln, vom F. 74—75°; Salze gelb. *Chlorhydrat*, aus Aceton dünne lange Prismen vom F. 136—138°. — *5,6-Dimethoxy-2,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*,  $C_{13}H_{16}O_2N$ , hellgelbes Öl vom Kp.<sub>10</sub> 166—167°. Das Chlorhydrat gibt mit  $FeCl_3$  Rotfärbung. Gibt ein orangefelbes, öliges Nitrosamin. *Acetylderiv.* (II) kristallisiert nicht; gibt in  $H_2SO_4$  mit  $HNO_3$  intensive rotbraune Färbung, in Eg. mit  $IINO_3$  Gelbfärbung. —  *$\beta$ -3,4-Dimethoxyanilinopropenylmethylketon*,  $C_{13}H_{17}O_3N$ , aus Essigester + Lg. kleine Prismen vom F. 79°. — *6,7-Dimethoxy-2,4-dimethylchinolin*,  $C_{13}H_{16}O_2N$ , aus Aceton rhomb. Prismen vom F. 81,5—82°. Liefert im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Isomeren keine gefärbten Salze. *Chlorhydrat*, aus Aceton, Pulver vom F. 286° (Zers.). *Pikrat*, aus Aceton gelbe Nadeln vom F. 239°. — *6,7-Dimethoxy-2,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*,  $C_{13}H_{16}O_2N$ , hellgelbes, viscoses Öl vom Kp.<sub>12</sub> 186—189°, das allmählich erstarrt; aus Lg. faserige Nadeln vom F. 73—74°. *Pikrat*, goldgelb, F. 145° (Zers.). Chlorhydrat gibt mit  $FeCl_3$  rein olivgrüne Farbe, in der Hitze  $\rightarrow$  matt citronengelb. Gibt ein gelbes Nitrosamin. — *1-Acetyl-6,7-dimethoxy-2,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*,  $C_{15}H_{21}O_3N$  (III), aus Lg. rhomb. Prismen vom F. 118°. Die mattgelbe Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird auf Zusatz einer Spur  $HNO_3$  glänzend orangerot, die Farbe verblaßt jedoch schneller wie bei Brucin. Die Rk. tritt auch in Eg.-Lsg. ein. —  *$\beta$ -2,3-Dimethoxyanilinopropenylmethylketon*,  $C_{13}H_{17}O_3N$ , mattgelbes Öl, das an der Luft schnell orangerot wird. — *7,8-Dimethoxy-2,4-dimethylchinolin*,  $C_{13}H_{16}O_2N$ , hellgelbes, viscoses Öl vom Kp. 189—191°. *Chlorhydrat*, aus Aceton hellgelbe Prismen vom F. 145°. — *7,8-Dimethoxy-2,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*,  $C_{13}H_{16}O_2N$ , Öl vom Kp.<sub>12</sub> 168—170°. *Acetylderiv.*,  $C_{15}H_{21}O_3N$  (IV), aus PAe., dann aus verd.  $CH_3OH$ . Nadeln vom F. 98—99°, aus A. mit W. rhomb. Platten. Die Lsg. in Eg. gibt mit wenig  $HNO_3$  keine Färbung. — *5-Nitro-4-allylveratrol*,  $C_{11}H_{13}O_4N$  (IX), aus Eugenolmethyläther in Eg. mit  $HNO_3$  (D. 1,42) bei ca. —15°; aus PAe. citronengelbe Nadeln vom F. 44°. Leuchtendrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Daraus durch Red. mit  $SnCl_2$  u.  $HCl$  in Eg. *5-Amino-4-allylveratrol*. *Acetylderiv.*,  $C_{13}H_{17}O_3N$ , aus verd.  $CH_3OH$  oder Essigester + Lg. Nadeln vom F. 126—127°. Gibt in  $H_2SO_4$  oder Eg. mit  $HNO_3$  die typ. Brucinrk. — *2'-Nitro-3',4'-dimethoxy-2-benzyliden-1-hydrindon*,  $C_{18}H_{16}O_5N$  (VI), aus 2-Nitroveratraldehyd u.  $\alpha$ -Hydrindon in Eg. mit  $HCl$ -Gas. Aus A. gelbe Prismen vom F. 156—176°. Wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren. Lsg. in  $H_2SO_4$  orangerot. Ist nicht reduzierbar. — *6'-Nitro-3',4'-dimethoxy-2-benzyliden-1-hydrindon*,  $C_{18}H_{16}O_5N$  (VII), analog dargestellt, aus Pyridin mit A. bräunlichgelbe Nadeln vom F. 211°. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  leuchtendrot. Daraus durch Red. in Eg. *Dimethoxyindenochinolin*, aus Bzl.-Lg. Krystalle vom F. 188—190°. *Chlorhydrat*, aus verd.  $HCl$  kleine Prismen vom F. 251 bis 252°, in A. intensive bläulichrote Fluorescenz. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1158—69. Oxford, Univ., Manchester, Univ.)

OHLE.

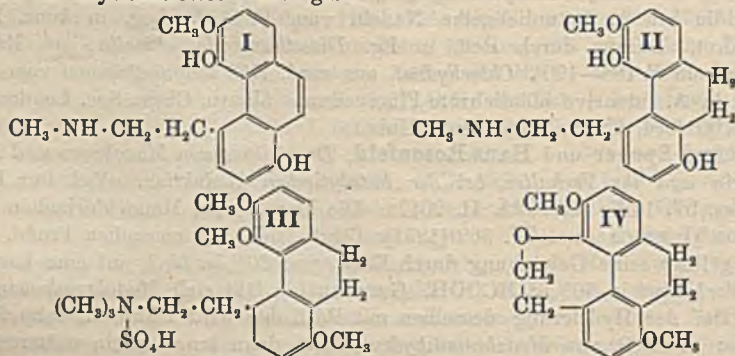
Edmund Speyer und Hans Rosenfeld, *Darstellung von Monobrom- und Monochlorkodein und ihr Verhalten bei der katalytischen Reduktion*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1427; C. 1924. II. 2042.) Die Darst. vom Monochlorkodein nach ANDERSON (LIEBIGS Ann. 77. 369 [1851]) führt leicht zu amorphen Prodd. Viel sicherer gelingt seine Gewinnung durch Einw. von 30%ig.  $H_2O_2$  auf eine Lsg. von Kodeinchlorhydrat in 30%ig.  $HCOOH$ . Ganz analog läßt sich Monobromkodein darstellen. Bei der Hydrierung desselben mit Pd-Kohle wird 1 Mol.  $H_2$  schnell aufgenommen unter B. von Monobromdihydrokodein, dann langsam ein weiteres Mol.  $H_2$  unter Ersatz des Br gegen H, wobei Dihydrokodein resultiert. Beim Monochlorkodein geht die Hydrierung nur bis zum Monochlordihydrokodein. Monochlorkodein, aus A. Nadeln vom F. 175—176°,  $[\alpha]_D^{10} = -147,21^\circ$  (A.; c = 1,0048). — Mono-

*bromdihydrokodein*,  $C_{18}H_{22}O_3NBr$ , aus A. Oktaeder vom F. 190°. — *Monochlordihydrokodein*,  $C_{18}H_{22}O_3NCl$ , aus A. Oktaeder vom F. 196°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1110—13.) OHLE.

**Edmund Speyer und Hans Rosenfeld**, *Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Kodein und seine Isomeren*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Chlorokodid läßt sich in guter Ausbeute u. ohne Zers. durch Erhitzen der  $\alpha$ -Verb. in Tetralin oder noch besser in Brombenzol ausführen. — Mit  $SOCl_2$  steht aus *Kodein* u.  $\psi$ -*Kodein*  $\alpha$ -Chlorokodid, aus *i*-*Kodein* u. *Allo- $\psi$ -kodein*  $\beta$ -Chlorokodid. Die B. des letzteren aus *Kodein* u.  $\psi$ -*Kodein* mittels rauchender HCl verläuft also augenscheinlich über die  $\alpha$ -Verb. Das früher erwähnte *Allo- $\psi$ -chlorokodid* ist ident. mit  $\beta$ -Chlorokodid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1113—16.) OHLE.

**Edmund Speyer und Hans Rosenfeld**, *Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Bromkodeinon*. (Vgl. vorst. Ref.) Beim Kochen von Bromkodeinon mit Na-Hydrosulfit entsteht eine amorphe Base, die sich in NaOH unter Rotbraunföhrung löst. Aus dieser Lsg. scheidet sich spontan eine neue, krystallisierte Base,  $C_{18}H_{21}O_3N$ , aus A. Prismen vom F. 240—41° ab, unl. in fixen Alkalien. *Pikrat*,  $C_{24}H_{24}O_{10}N_4$ , aus Eg. Nadeln. Zers. gegen 210°. *Jodmethylat*,  $C_{10}H_{24}O_3NJ$ , amorph. *Oxim*,  $C_{18}H_{22}O_3N_2$ , aus A. mit Chlf. Pulver vom F. 266—270°. Die CO-Gruppe u. die O-Brücke sind in dieser Base also noch vorhanden. Erst bei ihrer elektrolyt. Red. an präparierten Pb-Elektroden entsteht ein amorphes Prod., das in Alkalien l. ist. Die Base wird auf katalyt. Wege mit Pd nicht weiter reduziert. Möglicherweise liegt ein *Dihydro- $\psi$ -kodeinon* vor. — Von Na u. Na-Amalgam in alkoh. Lsg. wird *Bromkodeinon* nicht angegriffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1117—19.) OHLE.

**Edmund Speyer und Hans Rosenfeld**, *Über das Dihydrothebenin und seinen Abbau*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Red. des *Thebenins* (I) gelang nur mittels Na-Hydrosulfit. Das resultierende *Dihydrothebenin* (II) zeigt in seinem chem. Verh. große Ähnlichkeit mit der Muttersubstanz; es läßt sich weder acetylieren, noch benzoylieren. Es gibt ein krystallisiertes Chlorhydrat u. addiert  $CH_3J$  unter B. des Jodhydrats einer tertiären Base. Die erschöpfende Methylierung scheiterte an ihrem phenol. Charakter. Daher wurden die OH-Gruppen mit Dimethylsulfat u. NaOH methyliert u. das entstandene *Methinmethylsulfat des Dimethoxydihydrothebenins* (III) in sein *Jodid* übergeföhrt. Das daraus mit  $Ag_2O$  bereitete Ammoniumhydroxyd zerfiel beim Kochen mit Alkali in *Trimethylamin* u. *Methoxydihydrothebenol* (IV) unter gleichzeitiger Verseifung einer Methoxygruppe. Ein Vers., IV mit HJ u. rotem P zu *Dihydropropyren* zu reduzieren, lieferte nur eine sehr geringe Menge eines Öles, das ein krystallisiertes Pikrat gibt.



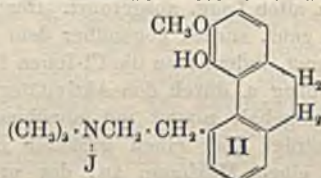
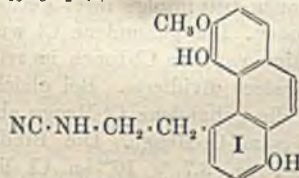
**Versuche.** *Dihydrothebenin*thiosulfat,  $(C_{18}H_{21}O_3N)_2 \cdot H_2S_2O_3$ , aus einer sd. wss. Lsg. von Thebeninchlorhydrat durch portionsweise Zugabe von Na-Hydrosulfit, bis die rotbraune Farbe in Hellgelb umschlägt, unter Abscheidung eines gelben Öles,



das bei weiterem Zusatz von Na-Hydrosulfit wieder gel. wird. Beim Erkalten Krystallisation. Aus verd. A. Prismen vom F. 194—195°. — *Dihydrothebenin*,  $C_{18}H_{31}O_3N + H_2O$  (II), aus einer Lsg. des vorst. Salzes in Aceton mit wss.  $NH_3$  u. Ausfällen mit W.; Stübehen, Zers. bei 147—148°, durchweg fast unl.; ll. in fixen Alkalien. *Chlorhydrat*, aus W. gelbliche Blättchen, Zers. bei 237—238°. — *N-Methyldihydrothebeninjodhydrat*,  $C_{10}H_{24}O_3NJ$ , aus II mit  $CH_3J$  1 Stde. bei 100°. Aus W. Blättchen vom F. 130—131°. — *Dimethoxydihydrothebeninmethinmethylsulfat*,  $C_{22}H_{31}O_7NS$  (III), aus A. mit wenig W. verfilzte Nadeln, Zers. bei 270—271°, sl. in W., swl. in absol. A. — *Dimethoxydihydrothebeninmethinmethyljodid*,  $C_{22}H_{30}O_5NJ$ , aus A. mit  $\bar{A}$ . Nadeln, Zers. bei 245°. — *Methoxydihydrothebenol*,  $C_{18}H_{18}O_3$  (IV), aus Eg. Säulen vom F. 133—134°, unl. in Alkalien. — Aus IV mit rotem P u. HJ (D. 1,7) 4 Stdn. bei 220° entstand ein in  $\bar{A}$ . l., grünlich fluoreszierendes Öl, das im Vakuum bei 300—310° übergang u. ein *Pikrat* lieferte, aus A. Nadelchen, Zers. bei 212—214°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1120—24.)

OHLE.

**Edmund Speyer** und **Hans Rosenfeld**, *Über die Einwirkung von Bromeyan auf Thebain*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von  $BrCN$  auf *Thebain* in Chlf. hatte v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2312; C. 1914. II. 938) neben einem Br-haltigem Öl in sehr geringer Menge eine krystallisierte, Br-freie Verb. isoliert, der er die Zus.  $C_{20}H_{20}O_3N_2$  zuschrieb. Die gleiche Substanz entsteht in wesentlich besserer Ausbeute, wenn man die Umsetzung in w. Eg. vornimmt, jedoch kommt ihr nicht die obige Formel zu. Sie erwies sich vielmehr als *Nor-cyan-thebenin*,  $C_{18}H_{10}O_3N_2$  (I). Vff. nehmen daher an, daß das *Thebain* bei dieser Rk. zunächst



in *Thebenin* übergeht, das in statu nascendi mit  $BrCN$  reagiert. Mit *Thebenin* selbst bildet  $BrCN$  nicht die Verb. I. Auch die Verseifung von I zum *Northebenin* gelang nicht. Bei der Wasserstoffkatalyse nimmt I 4  $H_2$  auf unter gleichzeitiger Abspaltung der  $CN$ -Gruppe als  $CH_2O$  u.  $NH_3$  u. B. eines öligen, primären Amins, das ein krystallisiertes *Jodmethylat* (II) liefert. Der Abbau desselben zu einem N-freien Körper scheiterte. — *Nor-cyan-thebenin*,  $C_{18}H_{10}O_3$  (E), krystallisierte aus der rubinroten Lsg. von *Thebain* u.  $BrCN$  in Eg. auf Zusatz von W. aus. Aus A. Blättchen vom F. 146—147°, l. in fixen Alkalien. Bei der Verseifung mit sd. 25%ig.  $H_2SO_4$ , verd.  $HCl$  oder Essigsäure, entstand stets ein in Chlf. l. braunes Öl, das auch keine krystallisierten Derivv. lieferte. — Die bei der Hydrierung von I in 10%ig. Essigsäure mit Pd-Kohle erhaltene ölige Base, l. in Chlf., gab keine krystallisierten Salze. Aus ihrer alkoh. Lsg. mit  $CH_3J$  das *Jodmethylat*,  $C_{20}H_{20}O_3NJ$  II, aus A. Blättchen vom F. 298—299°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1125—28. Frankfurt a. M., Univ.)

OHLE.

**Wo. Pauli** und **Margarete Schön**, *Untersuchungen an elektrolytfreien, wasserlöslichen Proteinen*. III. *Salzeiweißverbindungen* ( $ZnCl_2$ ). (II. vgl. Biochem. Ztschr. 152. 360; C. 1925. I. 530.) Die Beziehungen von hochgereinigten in W. l. Eiweißkörpern zu Neutralsalzen — hier  $ZnCl_2$  — werden mit Hilfe physikal.-chem. Methoden neu untersucht. Von Eiweißkörpern wurden dabei verwendet *Serumalbumin* aus Pferdeserum, *Glutin* aus Gelatine u. *Ovalbumin* aus Hühnereiern. Sie wurden alle durch Dialyse u. Elektrodialyse sorgfältig gereinigt, auf ihren Reinheitsgrad durch Leitfähigkeits- u. Cl-Ionen Messung kontrolliert u. waren frei von Alkali- u. Säureprotein. Die Wechselwrkg. von Eiweiß u.  $ZnCl_2$  in wss. Lsg.

wurde jeweils durch Leitfähigkeitsmessung, H-Ionen- u. Cl-Ionenmessung, Überführung u. Flockungsreihen untersucht.  $ZnCl_2$  gibt mit den angeführten Proteinen reversible Verb., die den Alkali- u. Erdalkaliproteinen an die Seite zu stellen sind.

Das physikal.-chem. Verh., insbesondere die Leitfähigkeit von  $ZnCl_2$ -Lsgg. in dem Konz.-Gebiet  $5 \times 10^{-2}$ -n. bis  $5 \times 10^{-3}$ -n. wird nachgeprüft. Die Hydrolyse ist gering, die spezif. Leitfähigkeit auch innerhalb längerer Zeit konstant. Der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit bei  $25^\circ$  ergibt sich durch Extrapolation zu 260,5, durch Berechnung der Zn-Ionenbeweglichkeit aus der H- u. Cl-Ionenaktivität erhält man 260,304. Die  $[H^+]$  wurde gemessen nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode, die Cl-Ionenkonz. potentiometr. mit einer kleinen Kalomelelektrode. Erstere ist stets sehr gering, letztere wurde in Serienverss. ermittelt mit einer Genauigkeit von 5% für die daraus nach der Formel:

$$u_{Zn} = \frac{K \cdot 10^2 - C_{Cl} v_{Cl} - C_H u_H}{C_{Cl} - C_H} \text{ berechnete Zn-Ionenbeweglichkeit.}$$

( $K$  = spezif. Leitfähigkeit,  $v_{Cl}$  = Beweglichkeit des Cl-Ions = 75,2,  $u_H$  = Beweglichkeit des H-Ions = 350,  $u_{Zn}$  = Beweglichkeit des Zn-Ions; sämtliche Werte bei  $25^\circ$ ).  $u_{Zn} = 55,10$ . — Die Wechselwrkg. von  $ZnCl_2$  u. Albuminlsgg. wurde an 2 verschiedenen Albuminkonz. (0,8 u. 1,086%) u. 6 verschiedenen  $ZnCl_2$ -Konz. ( $4,838 \times 10^{-2}$ -n. bis  $58,05 \times 10^{-3}$ -n.) untersucht. Sie setzt sofort nach Zusammengeben der Lsgg. ein, wie sich durch die Abnahme der spezif. Leitfähigkeit zeigt u. ist nach 8 Stdn. beendet. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden daher mit nicht unter 8 Stdn. alten Lsgg. ausgeführt. Der Einfluß der H-Ionen tritt infolge ihrer geringen Konz. ganz zurück gegenüber dem der Zn- u. Cl-Ionen. Das gebundene Cl wurde berechnet, indem man die Cl-Ionen in der Kombination von den Cl-Ionen im reinen Salz abzog u. durch den Aktivitätsgrad des reinen Salzes dividierte. Bei gleichem Albumingehalt nimmt mit abnehmender Salzkonz. die gebundene Cl-Menge absol. ab, beträgt aber einen größeren Bruchteil der Gesamt-Cl-Menge. Die Bindung strebt einem Maximum zu, das pro g Albumin bei ca.  $3,7 \times 10^{-4}$ -n. Cl liegt. Dieser Wert spricht dafür, daß das Albumin mit  $ZnCl_2$  reagiert wie mit Ag- u. Alkalisalzen u. nicht wie mit Fe-, Cr- u.  $UO_2$ -Salzen. Bei gleicher Salzmenge u. steigendem Eiweißgehalt nimmt die Cl-Bindung absol. zu, aber nicht proportional der Steigerung des Albumingehalts. Für die Eigenleitfähigkeit des Albumins wird eine Korrektur angebracht. Wie  $u_{Zn}$ , so wird  $u_{Komb.}$  berechnet; da sich für das Zn-Eiweiß höhere Werte ergeben wie für das Zn-Ion, wird auf Ioneneub. geschlossen.  $u_{Komb.}$  zeigt einen Anstieg zwischen  $2 \times 10^{-2}$  u.  $8 \times 10^{-3}$ -n.  $ZnCl_2$  mit folgendem Wiederabfall, was mit einer Zone der Hemmung der Hitzeoagulation des Albumins bei  $Zn-Cl_2$ -Ggw. zusammenfällt. Im Überführungsapp. zeigt die  $ZnCl_2$ -Eiweißkombination kathod. Überführung. Eine Berechnung des Albumin-Mol.-Gew. aus dem Maximum der Cl-Bindung läßt darauf schließen, daß mehrere Salzmoleküle auf 1 Zn-Eiweißmolekel entfallen.

Das Glutin wirkt im allgemeinen ebenso wie Ser-Albumin, doch steht es bei gewichtsprozentigem Vergleich in seiner quantitativen Wrkg. hinter dem Ser-Albumin zurück, sowohl in der Fähigkeit, das Cl zu binden als auch in der Leitfähigkeitsverminderung. Das Oval-Albumin unterscheidet sich prinzipiell vom Ser-Albumin u. Glutin durch die Art seiner Cl-Bindung — diese steigt auch relativ mit Erhöhung der Salzkonz. — durch seine anod. Wanderung u. dadurch, daß es bei Zimmertemp. u. Erhitzen nur eine Flockungszone aufweist. — Bei der theoret. Auswertung der Verss. wird Zwitterionenbildung im Sinne BJERRUMS (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 147; C. 1923. I. 1575) in Erwägung gezogen. (Biochem. Ztschr. 153. 253—84. 1924.)

SCHUSTER.

## E. Biochemie.

E<sub>1</sub>. Enzymchemie.

**Artturi I. Virtanen und H. Karström, Quantitative Enzymbestimmungen an Mikroorganismen. I. Der Katalasegehalt der Bakterien.** Die katalat. Fähigkeit (Kat. f.) der Bakterien wird gekennzeichnet durch den Ausdruck Kat. f. = Reaktionskonstante  $k$ : Zellenzahl. Vff. halten es für besser die enzymat. Wirksamkeit pro Zelle anzugeben u. sie nicht auf die Gewichtseinheit zu beziehen, da es scheint, daß der Katalasegehalt von der Größe der Zellen unabhängig ist. Die Spaltung, welche sich durch die Gleichung für monomolekulare Rk. gut darstellen läßt, verläuft am besten bei  $p_{\text{H}}$  6,—8,0; Vff. nehmen alle Verss. bei  $p_{\text{H}}$  = 6,5 u. 0° vor, da bei alkal. Rk.  $\text{H}_2\text{O}_2$  spontan gespalten wird. — Der Katalasegehalt ist ziemlich unabhängig vom Alter der Bakterien. In älteren Kulturen kann man infolge der starken Autolyse der Zellen die Zellen nicht mehr zählen. — Bei Zimmertemp. unterliegt die Katalase rascher Zerstörung. — Die Reaktionskonstante muß, um vergleichbare Werte zu erhalten, innerhalb einer kurzen Zeit ermittelt werden. — Die Reaktionskonstante ist unabhängig von der Substratkonz. u. proportional der Zellenzahl. Kat. f. ist daher als ein Maß des Katalasegehaltes anzusehen. Durch Trocknen, Erwärmen oder durch Protoplasmagifte wird Kat. f. nicht erhöht. — Ggw. von Glucose in den Nährlogg. hat bei der Mehrzahl der untersuchten Bakterien keinen Einfluß auf die B. von Katalase; bei *M. Freudenreichii* u. *B. Zopfii* wurde in Ggw. von Glucose ein Sinken des Katalasegehaltes beobachtet. Es wurde die Kat. f. einer Anzahl von Bakterien untersucht; die erhaltenen Werte schwanken zwischen  $0,01 \cdot 10^{-9}$  (in einem Falle  $0,004 \cdot 10^{-9}$ ) u.  $0,62 \cdot 10^{-9}$ . — In *B. prodigiosum* u. *B. lactis amari* wurde bei Züchtung unter anaeroben Bedingungen ein höherer Gehalt an Katalase gefunden als bei aerober Züchtung. — Die Katalase lebender Bakterien geht nur in minimaler Menge in die wss. Lsg. über. (Biochem. Ztschr. 161. 9—46. Helsinki (Finnland) Lab. d. Butterexportges. Valio m. b. H.) HESSE.

**Erich Klopstock und A. Buschke, Über Vorkommen und Bedeutung von Fermenten in der menschlichen Haut.** Unterss. über den *Lipase-, Phenolase-, Trypsin-, Diastase-* u. *Nucleasegehalt* der Haut von verschiedenen Körperstellen. Für einzelne Fermente ergeben sich deutliche, für andere keine Unterschiede. (Dermatol. Wehschr. 79. 1485—87. Berlin, RUDOLF-VIRCHOW-Krankenh.; Ber. ges. Physiol. 31. 714. Ref. JACOBY.) OPPENHEIMER.

**A. Rabbeno, Über die nutmaßliche Beteiligung der Katalase an oxydativen Prozessen.** Die Katalase beeinflusst in keiner Hinsicht den Gaswechsel von Muskelbrei, auch dann nicht, wenn andere Substanzen peroxydaseartiger Natur (Hämatin) zugesetzt werden. (Arch. internat. de physiol. 24, 119—44, 1925; Turin, Laborat de physiol.; Ber. ges. Physiol. 31. 713. Ref. HAFNER.) OPPENHEIMER.

**F. Maignon, Neue Untersuchungen über die Elektrolyse der Enzyme und ihr Gehalt an Phosphorsäure und Silicium.** (Vgl. S. 1447.) Längere Zeit fortgesetzte Elektrolyse führt zu völliger Unwirksamkeit der Enzyme. Dies scheint nicht auf B. von Hemmungsstoffen ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usw.) zu beruhen. Man stellt das Unwirksamwerden in dem Augenblick fest, in dem die unter der Wrkg. der Elektrolyse auftretenden Flocken nicht mehr mit dem Strom wandern. Es handelt sich vermutlich bei der Zerstörung der Enzymwrkg. um eine elektrolyt. Dissoziation der organ. mineral. Gruppe der Enzyme. — Untersucht wurden *Pankreassaft, Malzamyase* u. *Enzyme tier. Gewebe*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 51—54. Paris.) HESSE.

**J. Smorodinzew und V. Danilow, Der Einfluß verschiedener Präparate der Chiningruppe auf die fermentativen Funktionen des Organismus.** III. Mitt. *Der Einfluß einiger Chinin- und Harnstoffverbindungen auf die Pankreaslipase.* (II. vgl. Biochem. Ztschr. 140. 12; C. 1923. III. 1371.) Untersucht wurde die Spaltung von *Triacetin*

durch Glycerinextrakt aus Ochsenpankreas. Die Spaltung verläuft auch in Ggw. von Chinin oder Harnstoff nach der Gleichung für monomolekulare Rk. Chininchlorid fördert in Konz. von 0,22—0,05% die Wrkg. der Lipase; bei einer Konz. von 0,01% in der Versuchslsg. kann keine Aktivierung mehr beobachtet werden. Von Chininsulfat fördern 0,026—0,013%<sub>ig</sub> Lsgg., während die Wrkg. bei 0,007%<sub>ig</sub> Lsgg. nicht mehr beobachtet wird. Die Wrkg. der Aktivatoren ist nicht sehr groß. — Die Doppelverb. Chinin + Harnstoff hemmt in Mengen von 0,16—0,4%; sie hebt bei einem Gehalt von 0,6% die Wrkg. der Lipase auf; bei 0,08% ist sie unwirksam. — Freier Harnstoff hat keinen Einfluß auf die Lipase. Dagegen verzögern Chlorid u. Nitrat in Konz. von 0,07—0,017 bzw. 0,08—0,02%; die Salze sind in Mengen von 0,009 bzw. 0,01% ohne Einw. auf Lipase. — An der Wrkg. der Alkaloidsalze sind Anionen u. Kationen beteiligt: die SO<sub>4</sub>'-Ionen erhöhen die aktivierende Wrkg. des Chinins, während die Harnstoffsalze im Doppelsalz diese Wrkg. unterdrücken. — Die Wrkg. des Chinins auf Lipase ist geringer als die früher (l. c.) festgestellte Wrkg. auf Amylase u. Trypsin. (Biochem. Ztschr. 161. 178—94. Moskau, Tropeninstit. am Komm. d. 8ff. Ges.) HESSE.

L. Hugouenq und J. Loiseleur, *Über die Überlagerung der Erscheinungen der elektiven Dissoziation und Adsorption in den proteolytischen Diastasen*. Unterwirft man Pepsin solchen Rkk., die das NH<sub>2</sub> festlegen (Diazotierung, Acetylierung, Methylenisierung), so wird seine Wirksamkeit nicht vermindert; unterwirft man aber Proteine den gleichen Rkk., so wird ihre Verdauung durch Pepsin beinahe aufgehoben. Beim Trypsin liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Verss. an Peptiden vervollständigen das Bild: Benzoylglycylglycin mit besetztem NH<sub>2</sub> wird nicht von Pepsin, wohl aber von Trypsin angegriffen; die umgekehrte Erscheinung bietet der Glycylglycinäthylester mit freiem NH<sub>2</sub>, obwohl hier der Vers. mit Trypsin, da im alkal. Medium, wegen etwaiger Verseifung des Esters nicht ganz eindeutig ist. Im Pepsin, das im HCl-Medium wirkt, sind offenbar die NH<sub>2</sub>-Gruppen belanglos, man könnte es schemat. als P—CO<sub>2</sub>H auffassen, sein elektronegativer Teil bindet das Na<sup>+</sup> des NaCl, u. das Cl<sup>-</sup> wirkt auf das NH<sub>2</sub> der Proteine. Umgekehrt wäre das im alkal. Medium wirkende Trypsin als T—NH<sub>2</sub> aufzufassen, sein elektropositiver Teil bindet das Anion der Soda, u. das Na<sup>+</sup> wirkt auf das CO<sub>2</sub>H der Peptide. Es handelt sich demnach um eine elektive Bindung von Ionen, u. die Verdauung der Proteine vollzieht sich nacheinander durch zwei Ionen von entgegengesetztem Zeichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 149—51.) LINDENBAUM.

G. Marinesco, *Neue Beiträge zum Studium der Rolle der Oxydasen bei den Phänomenen des Lebens des Neurons*. Unterss. über das Vork. der Oxydasen in den einzelnen Teilen der Nervenzellen. Vermutungen über die Bedeutung der Fermente bei Regeneration u. Neurotropismus. (Schweiz. Arch. f. Neurol. u. Psychiatrie 15. 3—26. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 708. Ref. JACOBY.) ORPEN.

Ludwig Pincussen, *Über Veränderungen des Fermentgehaltes des Blutes*. I. Mitt. Eduardo Coelho, *Die Beeinflussbarkeit der Nuclease und Lipase*. Zur Aufklärung der Frage, ob die Ggw. von Nuclease u. Lipase im Blut von der inneren Sekretion abhängig ist oder ob diese Fermente aus zugrunde gegangenen Zellen stammen, wurden Injektionen von Stoffen vorgenommen, welche entweder eine pharmakolog. Beeinflussung des sympath. bzw. parasympath. Systems bewirken oder andererseits der sog. Reiztherapie dienen. — Injektion von Adrenalin oder Pilocarpin (auch in Ggw. von K oder Ca) verursachten keine Veränderung des Gehaltes an Nuclease im Blut. Hieraus kann mit Vorbehalt geschlossen werden, daß es sich bei den u. Nucleasen des Blutes um nicht durch die innere Sekretion beeinflusste Zellfermente handelt. Präparate der Reiztherapie (Novoprotin, Yatren-Casein) bewirken nach Injektion eine Hemmung der Nuclease. Vf. glaubt, daß irgendwelche den Abbau hindernde Hemmstoffe auftreten. — Bestrahlung der Versuchstiere bewirkt

Zunahme der Spaltung. — Injektion von Adrenalin bezw. Adrenalin + Ca<sup>++</sup> bewirkt eine Hemmung der Lipase, was also auf eine innersekretorische Einw. schließen läßt. Die ähnliche Wrkg. des Pilocarpins ist nicht so ausgeprägt. Injektion von Novoprotein fördert die Lipase. — Die nach Injektion von Yatron-Casein beobachteten Hemmungen der Lipase u. Nuclease sind wahrscheinlich auf die Ggw. von J zurückzuführen. (Biochem. Ztschr. 161. 71—79. Berlin, Urbankrankenh.) HESSE.

Shūzo Kimura, *Beiträge zur Kenntnis der Serumprotease. IX. Mitt. Über die Kaolinadsorbierbarkeit der Serumprotease und Antiprotease.* (III. vgl. Tohoku Journ. of exp. Med. 4. 671; C. 1925. I. 1614.) Das autolyt. Serumferment wird von Kaolin leicht, der antiproteat. Faktor nicht adsorbiert. (Tohoku Journ. of exp. med. 5. 340 bis 350. 1924. Sendai. Med. Klin.; Ber. ges. Physiol. 31. 715. Ref. JACOBY.) OPP.

H. C. Sherman, M. L. Caldwell und N. M. Naylor, *Einfluß von Tryptophan und anderen Aminosäuren auf die Stabilität und enzymatische Aktivität der Pankreas-amylyase.* In reinem W. gel., verliert bei 10° Amylyase etwa  $\frac{1}{6}$  ihrer Wirksamkeit in 4 Stdn. u. etwa die Hälfte in 24. Sowohl in Ggw. wie in Abwesenheit von Salzen ist der Temp.-Einfluß stärker als bei anderen chem. Rkk. Bei 25° ist in 2 Stdn. schon die Hälfte, in 4  $\frac{2}{3}$ , bei 40° in 1 Stde. die totale Wirksamkeit verloren. Wenn im W. sich das Optimum einer NaCl- u. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Konz., bei optimalem p<sub>H</sub> (6,9) befindet, dann wird die Zerstörungsgeschwindigkeit wesentlich gehemmt. Diese Beobachtungen, die für die amylyt. wie für die saccharogenet. Partialfunktionen in gleicher Weise gelten, sprechen dafür, daß die Inaktivierung wenigstens zu einem Teil durch hydrolyt. Vorgänge bedingt sind. Zusatz von Aminosäuren schützt nun vor der Inaktivierung. Die Versuchsergebnisse der Verf. machen es wahrscheinlich, daß das Ferment selbst ein Protein ist, das bei der Hydrolyse Aminosäuren entstehen läßt. Auf diese Weise soll Aminosäurezusatz der Hydrolyse Einhalt tun u. die Wirksamkeit schützen. Da Tryptophan seine Schutzwrg. in den ersten 30—40 Min. der Verss. zeigt, wird vermutet, daß diese Aminosäure im Fermentmolekül vielleicht so gebunden ist, daß es nicht in den ersten Stadien der Hydrolyse abgespalten wird. Nach längerer Zeit (50 Min.) läßt sich auch eindeutig die Schutzwrg. des Tryptophans demonstrieren. Zum Schluß wird eine Zusammenfassung der Arbeiten von SHERMAN u. Mitarbeitern gegeben u. gesagt, daß die analyt. Unterss. wie die Verss. mit verschiedenen Antiseptica u. Studien über den Einfluß der Wärme u. Aminosäuren die Eiweißnatur der Pankreasamylyase ziemlich sicherstellen. Prüfungen des isoelekt. Punktes werden in Aussicht gestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1702—9. New York, Dep. of Chem. Columbia univ.)  
OPPENHEIMER.

### E<sub>3</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Willem Rudolfs, *Einwirkung von Wasser und Salzlösung auf die Absorption und Keimung von Samen.* Vf. untersuchte die stimulierende Wrkg. von MgSO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> in steigenden Konz. auf die Keimung vorgequollener Samen. Vergleichende Keimungsverss. wurden nach Quellung in dest. W. und mit Samen, die nicht vorgequollen waren, unternommen. Weiter wurde der Einfluß der Temp. auf Quellung, Keimung, Stengel- und Wurzelentwicklung geprüft. An Samen wurden verwendet: weiße Lupinen, Wassermelonen, Erbsen, Buchweizen, Sojabohnen, Weizen, Mais, Bohnen, Luzerne u. Raps. Die Auskeimung geschah zwischen einer Doppellage Filtrierpapier. Am stärksten schädigend wirkte K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., eine Anzahl von Samen erzeugten nur Stengel, keine Wurzeln. Auch Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hat eine schädigende Wrkg. auf fast alle geprüften Samen mit Ausnahme von Mais, dessen Keimung im Vergleich zu den in dest. W. keimenden Samen, in allen angewandten Konz. gesteigert wurde. Ebenso bewirkte MgSO<sub>4</sub> eine Stimulation bei Mais, während Lupinen geringfügig geschädigt wurden. Letztere keimten

besser und erzeugten längere Wurzeln in  $\text{NaNO}_3$ -Lsgg. mittlerer Konz. Wahrscheinlich bedingt der osmot. Druck innerhalb d. Samen, verglichen mit dem der außerhalb befindlichen Lsg., eine Steigerung der Absorption. Absorption, Keimung und Wurzelwachstum verringerte sich mit steigender Konz. der Salzlsgg. verglichen mit dest. W. Ein dauernder Kontakt mit den Salzlsgg. schädigt Keimung und Wurzelwachstum. Der Einfluß der Salzlsgg. auf die Keimungsgeschwindigkeit ist bei allen untersuchten Samen nicht gleich; während bei Mais und Erbsen, in  $\text{NaNO}_3$ -Lsg. vorgequollen, die Keimung um 24 Stunden verlangsamt wird, keimten Weizen und Luzerne rascher als bei den entsprechenden Verss. in dest. W. (Soil Science 20. 15—37.)

BRAHM.

**R. A. Brink**, *Vorläufige Studie über die Rolle von Salzen für das Wachstum von Pollenschläuchen*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 6. 677; C. 1924. II. 2271.) Pollen der Platterbse u. von *Nicotiana Sanderae* als Kontrolle werden in ein Nährmedium mit 15% Rohrzucker als Grundlsg. gebracht u. *Na*-, *K*-, *Li*-, *Mg*-, *Ba*-, *Sr*-, *Ca*-, *Al*-, *Ce*-, *Cu*-, *Ni*-, *Mn*-, *Fe*- u. *Zn*-Salze oder Salzgemische zugesetzt. Maßstab ist die Länge der Keimschläuche, da es verhältnismäßig leicht ist, Pollen zum Keimen zu bringen, dagegen schwierig, das Wachstum aufrecht zu erhalten.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  u.  $\text{LiCl}$  wirkten fast stets schädigend;  $\text{MgCl}_2$  u.  $\text{BaCl}_2$  sind offenbar 15-mal so giftig wie die eben genannten Alkalien,  $\text{SrCl}_2$  ist weniger giftig als diese Erdalkalien;  $\text{CaCl}_2$  wirkt fördernd. Den Einfluß üben die Kationen aus. Die Ergebnisse bei *Nicotiana* sind größtenteils die gleichen, nur wirkt auch *Ca* hier giftig. (Botan. gaz. 78. 361—77. 1924. Madison, Univ. of Wisconsin; Ber. ges. Physiol. 31. 543—44. Ref. GLEISBERG.)

WOLFF.

**Joseph M. Ginsburg**, *Zusammensetzung und Aussehen von Sojapflanzen auf Kulturlösungen gewachsen, von denen jeder ein anderes wesentliches Element fehlte*. Vf. stellte Verss. an, um das Verhältnis der wichtigsten mineral. Elemente u. physiolog. Characteristica von Sojapflanzen festzustellen, die in Nährlsgg. bis zur Reifung gewachsen waren. Es wurden 8 verschiedene Lsgg. benutzt, deren jede so zusammengesetzt war, daß ein wichtiges Ion fehlte. Als Testlösung diente eine Lsg., welche *K*, *Ca*, *Mg* u. *Fe* als Nitrat, Sulfat und Phosphat enthielt. Bei einer Lsg. war das *K* durch *Na* ersetzt. Die Sojapflanzen wurden auf Asche, *N*, *Ca* und *Mg* analysiert. Patholog. Veränderungen traten besonders beim Fehlen von *Ca* auf, dann folgten solche beim Fehlen von *N*, *K*, *Mg*, *S*, *Fe* u. *P*. — *Na* scheint *K* nur zur Zeit der Blüte ersetzen zu können. Pflanzen, die in *P*-freier Lsg. gewachsen waren, bildeten keine lebensfähigen Samen. Die Änderungen im Aschengehalt wurden von 8,61% beim Fehlen von *P*, bis 18,41% beim Fehlen von *Mg* gefunden, gegenüber 13,31% bei den Normalpflanzen. Alle Pflanzen, die in unvollständigen Kulturlösungen gewachsen waren, mit Ausnahme solcher beim Fehlen von *S*, zeigten höhere *Ca*-Absorption und geringere *N*- u. *Mg*-Absorption als die Normalpflanzen. (Soil Science 20. 1—13.)

BRAHM.

**J. S. Petrus Blumberger**, *Theorien über die Kohlensäureassimilation*. Zusammenhängende ausführliche Darst. der älteren u. neueren Erklärungsverss. (Chem. Weekblad 22. 425—36.)

GROSZFELD.

**Norman Ashwell Clark**, *Die Entstehungsgeschwindigkeit der Wassertinse als eine Funktion der Intensität und der Dauer der Lichteinwirkung*. Verss. mit *Lemna major* in Nährlsgg. ergaben, daß die Entwicklung zunahm, wenn die Lsgg. ständig durch 400—900-kerzige Lampen erhellt wurden. Die entstandene Menge erwies sich als der Lichtmenge direkt proportional, u. auch proportional der Lichtintensität. Eisenphosphat schadete den Pflanzen bei Dauerbeleuchtung,  $\text{FeCl}_3$  dagegen nicht. (Journ. Physical Chem. 29. 935—41.)

HAASE.

**Fernand Arloing und Chavanne**, *Einfluß der Elektrolyte und der Wasserstoffionenkonzentration des Milieus auf Bakteriophagen*. (Vgl. S. 47.) Elektrolyte

sind für die Erscheinung der Bakteriophagie notwendig, aber es scheinen die einzelnen Na, K,  $\text{NH}_4$ , Li oder Mg keine spezif. Rolle zu spielen. Die lyf. Wrkg. tritt unabhängig von  $\text{pH}$  auf, auch bei saurem Milieu. (C. r. soc. de biologie 93. 531—32. Lyon, Laborat. de méd. exper. et de bactériol.) OPPENHEIMER.

E. Aubel und J. Salabartan, *Die Bedeutung der durch den Colibacillus auf Kosten der Glucose getrennt entwickelten Produkte.* (Vgl. S. 196.) Feststellung der Bedingungen, unter denen vom Colibacillus auf glucosehaltigen Nährböden das eine Mal *Milchsäure*, das andere Mal *Brenztraubensäure* entwickelt wird. Besprechung der intermediären Vorgänge unter Berücksichtigung der therm. Erscheinungen für das biolog. Geschehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1784 bis 1786.) OPPENHEIMER.

Oscar W. Richards, *Die Wirkung von Calciumsulfat auf Wachstum und Fermentation von Hefe.* Es ergab sich, daß sowohl für das Hefewachstum wie für deren fermentative Fähigkeit die optimale  $\text{CaSO}_4$ -Zusatzkonz. 0,0001 mol. beträgt. Es wird daran erinnert, daß W. sehr häufig eine größere Menge besitzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1671—76. Eugene, Oregon, Dep. of zoölog.) OPPENHEIMER.

C. Neuberg und M. Kobel, *Weiteres zur Phosphorylierung des Zuckers.* Bei den früheren Verss. (vgl. Biochem. Ztschr. 155. 499; C. 1925. I. 2082) konnte gezeigt werden, daß Veresterung der Phosphorsäure mit Zucker keine Schwermetallkatalyse darstellt. Es wird nun gefunden, daß die Ggw. von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  weder die Vergärung noch die Phosphorylierung der Zucker hemmt. Entsprechend den früheren Verss. mit KCN verzögert Pyrophosphat in neutraler Lsg. nicht merkbar, während in alkal. Lsg. eine geringe Verzögerung der biochem. Phosphorylierung zu beobachten ist. Auch diese Verss. zeigen also, daß entionisierbare Metalle, insbesondere Fe, bei der Phosphorylierung keine Rolle spielen. (Biochem. Ztschr. 160. 464—66. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochem.) HESSE.

C. Neuberg und A. Gottschalk, *Über Apozymase und Cozymase. Zur Lehre von der Phosphorylierung.* (Vgl. NEUBERG u. KOBEL, Biochem. Ztschr. 155. 499; C. 1925. I. 2082.) Die Unterss. über die Veresterung von Phosphorsäure mit Zucker unter dem Einfluß verschiedener Hefearten u. -präparate hatten folgende Ergebnisse. Frische Ober- u. Unterhefen phosphorylieren zumeist nicht oder nur spurenweise. Der Zusatz eines Zellgiftes wie Toluol steigert die Veresterungsfähigkeit. — Trockenpräparate von untergärigen Hefen verestern zugefügtes Phosphat quantitativ mit den vorhandenen Kohlenhydraten. Durch Auswaschen mit W. (1 Teil Trockenhefe, 20 Teile Leitungsw., 40 Min. gerührt) büßen die Trockenunterhefen die Fähigkeit zur Phosphorylierung ganz ein. Zusatz von Kochsaft aus untergäriger Hefe ( $\equiv$  Coferment der Gärung = *Cozymase*) bewirkt ein Zurückkehren der durch Auswaschen verloren gegangenen Fähigkeit. — Trockenpräparate von obergärigen Hefen verestern den Zucker nur in geringem Maße (10—20%). Durch Zugabe von Coferment wird hier keine Änderung bewirkt. Es konnte gezeigt werden, daß dies auf dem Fehlen des anderen Teiles der Zymase, der *Apozymase*, beruht. — Aceton-Dauerpräparate von Unterhefen bewirken vollständige Veresterung von zugefügtem Phosphat mit Kohlenhydrat. Durch Auswaschen kann diese Fähigkeit dem Präparat völlig genommen werden. — Aceton-Dauerpräparate von Oberhefen, die Zucker nicht zu vergären vermochten, phosphorylieren schwach oder garnicht; man kann aber stets durch Zugabe von Coferment 90—95% Phosphorylierung erzielen. — Aus diesen Verss. gelangen Vff. zu dem Schluß, daß die Phosphorylierung an die Ggw. von Cozymase u. eines weiteren Bestandteiles der Zymase gebunden ist: Apozymase (d. i. ein durch Dialyse, Ultrafiltration oder Extraktion von Cozymase befreiter Zymasebestandteil) + Cozymase bilden zusammen die komplexe gärtüchtige Zymase. — Die Erscheinung, daß die ausgewaschene (also cozymasefreie) Trocken-Unterhefe bei steigendem Zusatz von Cozymase in zunehmendem Maße die Veresterung be-

wirkt, wird als *Euler-Effekt* bezeichnet. — Die Befunde gestatten auch, schärfer als bisher möglich zwischen der natürlichen sich intermediär abspielenden Phosphorylierung u. der experimentell hervorzurufenden Phosphorylierung zu unterscheiden. Die sichtbare Beladung mit Phosphorsäure vollzieht sich unter dem Einfluß von Aceton-Dauerhefe, Trockenhefe, Hefepreß- u. Macerationssaft u. frischer Hefe in Ggw. eines Zellgiftes (Toluol, Phenol) in der Suspensionsfl. quantitativ oder fast quantitativ, wenn Zucker, Phosphat, Cozymase u. Apozymase (bezw. Gesamtzymase) in genügend enge Berührung treten. Eine Anhäufung von Zymophosphat findet also nur mit besonders hergerichteten Hefepreparaten u. in Ggw. abnormer Mengen von Phosphat sowie bei Einstellung des Reaktionsoptimums der Phosphatase ( $p_H = 6,4$ ) statt. Lebende frische Hefen wirken bei ausgesprochen saurerer Rk.; da bei ihnen also keine Anreicherung an Zymophosphat stattfinden kann, nehmen Vff. an, daß die Phosphorylierung, wenn sie mit dem Gärvorgang unlösbar verbunden ist, sich intrazellulär abspielt. Die extrazelluläre Anhäufung der Zuckerphosphorsäureester ist also ein unphysiolog. Prozeß. — Durch Verss. wurde gezeigt, daß Muskelkochsaft nicht-phosphorylierende Aceton-Oberhefe befähigt, zugefügtes Phosphat zu 50—60% mit Zucker zu verestern. Damit ist gezeigt, daß das Coferment der tier. Zelle in gleicher Weise wie die Cozymase der Hefe die intermediäre Veresterung des Zuckers bewirkt. (Biochem. Ztschr. 161. 244—56. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Biochemie.) HESSE.

**S. Kostytschew** und **M. Afanasiewa**, *Über die Atmung der Mikroben der Milchsäuregärung*. Bact. lacti acidi Leichm. u. Bac. caucasicus haben als einzige Energiequelle die Gärung. Diese Energiequelle kann nicht durch die Atmung ersetzt werden, auch nicht bei starker Luftzufuhr. (C. r. d. l'Acad. des sciences. 181. 61—62. Paris.) HESSE.

**L. Rosenow**, *Neue Beiträge zur Frage über den Einfluß des Thyreoidins auf die alkoholische Gärung*. II. (I. vgl. S. 931.) Käufliches Thyreoidin (in Tabletten) wurde mit W. ausgekocht u. mit A. u. Ä. gewaschen. Der in k. u. w. W. unl. krystalline Rückstand läßt die alkoh. Gärung unbeeinflusst oder vermindert sie. Der wss. Extrakt der Tabletten enthält dagegen Verunreinigungen, die die Gärung beschleunigen. (Biochem. Ztschr. 160. 269—71. Minsk, Physiol. Inst.) LOHMANN.

**Hans v. Euler** und **Thor Lövgren**, *Die durch Vorbehandlung hervorgerufene Gärfähigkeit frischer Hefe für Galaktose und die Konstanz dieser Eigenschaft*. (Vgl. EULER u. NILSSON, S. 47.) Durch Vorbehandlung einer Brauereioberhefe mit Galaktose läßt sich wie bei Unterhefe (EULER u. EMBERG, Ztschr. f. Elektrochem. 24. 173; C. 1918. II. 289) eine Gärfähigkeit für diesen Zucker erzielen. Doch erreichte diese nie 50% der für Glucose gefundenen. Die Gärfähigkeit der Hefe gegen Glucose ging während der Anpassung an Galaktose im Verhältnis 55:30 zurück. Bei der Weiterbehandlung der angewöhnten Hefe in Glucoselsg. trat ein Rückgang der Gärfähigkeit für Galaktose nicht ein, auch wenn die Zeit der Rückbehandlung, Abgewöhnung, diejenige der Anpassung — 282 Stdn. — erreichte oder übertraf. Nachdem die mit Galaktose vorbehandelte Hefe in Glucose zurückgebracht war, stieg die Gärfähigkeit für Galaktose immer noch wesentlich an. (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 44—62. Stockholm, Hochsch.) GUGGENHEIM.

### E<sub>3</sub>. Tierphysiologie.

**Emil J. Baumann** und **Louise Hunt**, *Über die Beziehungen der Thyreoidsekretion zu spezifisch dynamischer Wirkung*. Nach vollkommener Entfernung der Schilddrüse erlischt die spezif. dynam. Wrkg. der verabreichten Glucose. Zunahme u. Abnahme der spez. dynam. Wrkg. läuft ziemlich parallel der Fütterung, partiellen Entfernung der Drüse etc. Mitunter wirkt im beschriebenen Sinn auch KJ an



Stelle von Thyreoids substanz. (Journ. Biol. Chem. 64. 709—26. New York, Montefiore Hosp.)  
OPPENHEIMER.

**Edward C. Kendall**, *Einfluß der Schilddrüse auf die Oxydation im Tierkörper*. Übersicht über die Thyroxinforschung anläßlich der Chandler Lecture. (Ind. and Engin. Chem. 17. 525—34. Rochester, Mayo Found.)  
WOLFF.

**Hanns Löhr und Walter Freydank**, *Über die Wirkung des Thyroxins auf den menschlichen Organismus*. I. Mitteilung. Die Beeinflussung des respiratorischen Stoffwechsels durch Thyroxin. Synthet. Thyroxin ist nach Prüfung am respirator. Stoffwechsel sehr wirksam. Bei n. Individuen wird der oxydative Stoffwechsel nach 2 mg intravenös um rund 25%, nach 3 mg bis um 50% erhöht. Die Wrkg. intramuskulärer u. intravenöser Injektion ist nur zeitlich verschieden. Die Stoffwechselsteigerung beginnt bei einigen Fällen schon nach 2 Stdn., meist nach 9 bis 10 Stdn. u. hält 24—48 Stdn. an, bisweilen aber auch 10 Tage. Mit der gesteigerten Oxydation geht vermehrte Ventilation parallel. Die Körpertemp. verhält sich verschieden, aber auch Steigerung ist unabhängig von der Oxydationsvermehrung. Blutdruck u. Herzstätigkeit bleiben unbeeinflusst. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 429—42. Kiel, Univ.)  
WOLFF.

**Edward C. Kendall**, *Eine quantitative Untersuchung der physiologischen Wirkung des Thyroxins*. Thyroxin wirkt als Oxydationskatalysator. Es kommt im Organismus in einer reduzierten Form (das aus der Drüse hergestellte Präparat) u. einer oxydierten Form ( $\alpha$ -Oxyindolpropionsäure mit geschlossenem Pyrrolring) vor. Es entsteht eine Verb. mit offener Kette an Stelle des Pyrrolrings (Aufspaltung zwischen dem N u. C des Benzolkerns unter Anlagerung von 2 H-Atomen). Oxydationspotentialunterschied der beiden Verb. 0,3 Volt. Reduzierte Verb. mit offener Kette u. das um 2 H ärmere Zwischenprod. sind ohne physiol. Wrkg. Verb. mit geschlossenem Pyrrolring bewirkt Blutdrucksenkung, Puls- u. Atembeschleunigung u. Stoffwechselsteigerung. (Proc. soc. f. exp. biol. a. med. 22. 307—8. 1925. Rochester, Mayo Found; Ber. ges. Physiol. 31. 640. Ref. FROMHERZ.)  
OPPENHEIMER.

**René Hazard und L. J. Mercier**, *Wirkung von Tropin (Base) auf die Sekretion der Glandula submaxillaris*. Tropin führt zu einer Sekretionshemmung. (C. r. soc. de biologie 93. 518—20.)  
OPPENHEIMER.

**Louis Jung**, *Die Rolle des Speichels bei den wichtigsten Haustieren*. In vivo ist die amylyt. Kraft des Speichels beim Hunde u. Wiederkäuern gleich Null, unbedeutend beim Pferd, etwas größer beim Schwein u. Kaninchen. (C. r. soc. de biologie 93. 526—28. Lyon.)  
OPPENHEIMER.

**Minko Dobreff**, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Brennesselsekretins auf die Gallensekretion*. *Urtica dioica*-Sekretin ist ein wirksames Cholagogum; es wirkt stark stimulierend auf die Wasserabsonderung u. die Ausscheidung fester Bestandteile. Auch die Blätter von *Urtica urens* enthalten ein wirksames Sekretin, das aber nur etwa so stark wie *Spinats* sekretin wirkt. Aus alten Blättern hergestelltes Sekretin ist weniger wirksam. Die Sekretine sind haltbar (3 Monate beobachtet). Das die Gallen- u. Magensaftsekretion steigernde Agens der pflanzlichen Sekretine ist wahrscheinlich das gleiche. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 243—62. Berlin, Charité.)  
WOLFF.

**Robert K. S. Lim, A. C. Ivy und J. E. Mc Carthy**, *Beiträge zur Physiologie der Magensaftsekretion*. I. *Magensaftsekretion nach lokaler (mechanischer und chemischer) Reizung*. (Vgl. LIM, Amer. Journ. Physiol. 69. 318; C. 1924. II. 1948; vgl. auch S. 197.) Bei Mensch u. Hund ruft mechan. Dehnung des Magens Sekretion hervor, ebenso von der Magenschleimhaut aus roher *Fleischsaft*,  $\beta$ -Alanin, *Histamin*, ebenso (aber nicht so stark) konz. NaCl-Lsg., 50%ig. *Glucoselsg.*, *Liebigs Fleischextrakt*. *Rohrzucker*, *Fett*, *Stärke* sind ohne Wrkg. W. erregt in Mengen, die

Dehnung bewirken. *Atropin* oder Einführung von Fett in den Darm hemmt alle diese Reize; von der Magenschleimhaut aus wirkt Fett nur leicht hemmend. Alle Reize, die Magensaftsekretion hervorrufen, wirken durch Vermehrung des Blutstroms durch die Magendrüsen. (Quart. Journ. of exp. physiol. 15. 13—53. Chicago, Univ.; Ber. ges. Physiol. 31. 572—73. Ref. SCHEUNERT.) WOLFF.

A. C. Ivy, Robert K. S. Lim und J. E. Mc Carthy, *Beiträge zur Physiologie der Magensaftsekretion. II. Die intestinale Phase der Magensekretion.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Speiseröhre wurde direkt mit dem Duodenum verbunden. Der so isolierte Magen sezerniert nach 1—3 Stdn. bei gemischter Mahlzeit infolge der Wrkg. der Verdauungsprodd. (Peptone, Aminosäure, Amine), aber nicht der ursprünglichen Bestandteile der Nahrung. Auch W. kann vom Darm aus unter bestimmten Bedingungen magensafttreibend wirken. (Quart. Journ. of exp. physiol. 15. 55—68. Chicago, Univ.; Ber. ges. Physiol. 31. 573. Ref. SCHEUNERT.) WOLFF.

John J. Abel und E. M. K. Geiling, unter Mitwirkung von G. Alles und A. Raymond, *Untersuchungen über Insulin. I. Ist Insulin eine unbeständige Schwefelverbindung?* Das in den Handel kommende *Insulin* (Lilly) mit 8—12 Kaninchen-einheiten pro mg trockener Substanz, das mindestens schon 4—5 mal beim isoelekt. Punkt umgefällt ist, stellt ein Gemisch aus krystallin. Aminosäuren, eiweißähnl. Fraktionen mit verschiedenem S- u. wenig P-Gehalt oder mit niedrigerem S- u. hohem P-Gehalt dar. Es wurde durch Ausfällung mit  $\frac{1}{6}$ -n. Pyridinlg. aus  $\frac{1}{6}$ -n. Essigsäurelg. (5—6 mal) u. Zentrifugieren von 35—40% unwirksamen Bestandteilen befreit u. bei Zimmertemp. im Luftstrom getrocknet. Das fein gepulverte Prod. wird in möglichst wenig 90% ig.  $C_6H_5(OH)$  gel., zentrifugiert u. der teerartige Niederschlag mehrfach mit 90% ig. Phenol extrahiert. (Er enthält viel P, wenig von labilem S). Aus der Lsg. wird Insulin durch dest. W. ausgefällt, indem Phenol sich völlig löst, u. zentrifugiert. Es ist jetzt nicht mehr vollkommen l. in verd. Essigsäure. (Total S: 1,47, P 0,43%). Der in  $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure gel. Anteil wurde wieder mit  $\frac{1}{6}$ -n. Pyridin oder mit NaCl gefällt. Er ist in Essigsäure leichter l. geworden, gibt jetzt erst eine ganz klare Lsg. u. fällt leicht durch NaCl. Dieses wird durch Lösen in schwach essigsäurem W. u. Wiederfällung mit  $\frac{1}{6}$ -n. Pyridin entfernt. — Die Wirkungsstärke betrug 40 Einheiten pro mg;  $P \pm 0,01—0,04$ , Gesamt-S 2,25—2,79%. Wenn man dieses Insulin 15 Min. mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $Na_2CO_3$  Lsg. unter Rückfluß kocht, geht eine beträchtliche Menge S aus lockerer Bindung (1,1—1,3% von 2,7 Gesamt-S) beim Ansäuern als  $H_2S$  fort. Die Wirkungsstärke ist stets proportional dem Gehalt an diesem locker gebundenen S. Alle anderen unwirksamen oder schwach wirksamen Fraktionen hatten wenig locker gebundenen S (0,3—0,5%). — So erklärt sich das Unwirksamwerden der Insulinlg. beim Kochen mit Alkalien. — Es scheint also, daß dieser lockere S ein wichtiger Bestandteil des Insulinmol. ist. Immerhin läßt sich noch nicht ausschließen, daß gleichzeitig mit einem diesen S enthaltenden Prod. immer das eigentliche Insulin ausfällt u. adsorbiert u. zerstört wird; doch ist diese Auffassung nicht wahrscheinlich. — Beim Erhitzen in Soda wird  $NH_3$  nicht abgespalten. — P ist im Insulin selbst nicht enthalten. — Das bisher reinste Insulinpräp. ähnelt den Thiopoly-peptiden u. Thiopiperazinderivv. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 25. 423—48. Pasadena, Gates Chem. Lab.) MÜLLER.

Walter Stix, *Vorläufige Mitteilung über ein Produkt mit Insulinwirkung.* Der Umstand, daß Insulin bei der Formoltitration NaOH verbraucht, ohne sich jedoch ähnlich wie Aminosäuren oder Polypeptide verestern zu lassen, läßt es möglich erscheinen, daß im Insulin ein sekundäres oder tertiäres Amin vorhanden ist. Hiermit stünde auch im Einklang die Fähigkeit des Insulins, mit Br aus Eg-Lsg. u. J aus JK-Lsg. lockere Additionsprodd. zu bilden. Ferner die B. eines farblosen Nd. mit Meyerschem Reagens. Nach der Rk. mit Zn u. HCl läßt sich ein krystallisiertes

N-haltiges Bromderiv. isolieren. Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  scheinen esterartige Verbb. zu entstehen. Bei der trocknen Dest. entstehen Prodd., welche die Pyrrol-Rk. geben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 143—46.) GUGGENHEIM.

Leo Bleyer, *Zur Kenntnis der Metallsalzwirkung auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung durch Blut.* (Vgl. S. 664.) Untersucht wurde die Wrkg. anorgan. Salze (Chloride von Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Mg, Ba, Mn, Co, Ni, Hg, Cd, Rh, Ce, La, Al, Fe, Zr, Ti, die Nitrate von Ag, Pb, Sr u. Bi, sowie  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  u.  $\text{KSbO}_3$ ) auf die Katalase des Kaninchenblutes. Bei denjenigen Salzen, deren Lsgg. sauer reagieren, wurde die Lsg. mit  $\text{NaOH}$  auf  $\text{pH}$  6,2 gebracht; dabei konnten einzelne Salze nur in solchen Mengen untersucht werden, bei denen noch keine Fällung der Hydroxyde erfolgte. Fast alle Metallsalze hemmen. Die geringste Hemmung bewirken die Chloride der Alkalimetalle. Eine Beziehung zwischen hemmender Wrkg. u. Valenz wurde nicht gefunden. Fördernd wirkten  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ , wenn ihre Lsgg. nicht neutralisiert wurden u. ihre Wrkg. mit der gleich saueren Lsgg. ohne Salzzusatz verglichen wurden. — Die für die Hemmung durch Salze erhaltenen Kurven ähneln den Dissoziationskurven. — Die Spaltung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Katalase verläuft nach der Formel der bimolekularen Rk. (vgl. RONA u. DAMBOVICEANU, Biochem. Ztschr. 134. 20; C. 1923. I. 975). Zusatz von  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{KSbO}_3$  bewirkt außer der Verringerung der Wrkg. auch eine Verschiebung des Reaktionsverlaufes; die Rk. „blieb annähernd anderthalbmolekular.“ Eine Selbstregeneration nach der Vergiftung mit  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  oder  $\text{KSbO}_3$  wurde nicht beobachtet. — Die Spaltung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (ohne Ferment) verläuft etwa nach der Schützchen Regel.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  + Katalase addieren ihre Wrkgg. nicht, da sich die Hemmung der Fermente durch das Salz u. die Zers. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch das Salz überlagern. —  $\text{FeCl}_3$  spaltet  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach der Gleichung für monomolekulare Rk. Die gleichzeitige Wrkg. von  $\text{FeCl}_3$  u. Ferment war bei einer Konz. von 0,1 Millimol  $\text{FeCl}_3$  wegen der stark saueren Rk. des Salzes nicht verfolgb. mit geringeren Salz mengen, welche allein nicht mehr katalytisch wirken, wurde die erwähnte Aktivierung des Enzyms beobachtet. (Biochem. Ztschr. 161. 91—103. Kopenhagen, Staatl. Seruminst.) HESSE.

G. Pighini und M. De-Paoli, *Über die Beziehungen zwischen der Schilddrüse und dem Cholesterin- und Phosphatidstoffwechsel des Blutes.* Durch Schilddrüsenzufuhr werden alle stark lipoidhaltigen Organe in Mitleidenschaft gezogen. Es werden Erscheinungen beobachtet, die teils primärer, teils sekundärer Natur sind, teils mittelbar, teils unmittelbar von der wirksamen Schilddrüsen substanz abhängen. (Biochem. e terap. sperim. 12. 49—71. 1925. Reggio Emilia, Istit. psichiatri. S. Lazzaro; Ber. ges. Physiol. 31. 606—8. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

Herbert Davenport Kay, *Der Phosphorgehalt des Blutes von Wiederkäuern.* Die P-Verteilung im Blut in anorgan. u. organ. hydrolysierbaren u. nicht-hydrolysierbaren P ist so, daß z. B. Ziegen prakt. keinen nicht-hydrolysierbaren P besitzen, weder im Gesamtblut, noch in den Körperchen, während Schafe u. Rindvieh wenig haben. Die Menge des durch Knochenenzym hydrolysierbaren P ist für alle genannten drei Tierarten gering, etwa die Hälfte der anderer Tierarten. (Biochemical Journ. 19. 447—49. Cambridge, Biochem. Lab.) WOLEF.

Alma Hiller, G. C. Linder und D. D. van Slyke, *Die reduzierenden Substanzen des Blutes.* Wenn Blut der Hefefermentierung bei  $38^\circ$  u. Bedingungen, die eine totale Zerstörung von Glucose herbeiführen, ausgesetzt ist, bleibt ein Rest reduzierender Substanzen zurück, welche eine Reduktionsfähigkeit für Ferricyanid u. Cu entspr. 0,01—0,03 Glucoseäquivalenten besitzen. Durch Herbeiführung eines Insulinehoks gelingt es, das Blut frei von fermentierbarem Zucker zu erhalten, es besitzt aber dann noch die nicht fermentierbaren, reduzierenden Substanzen. Eine hohe Reduktionskraft wurde in Fällen von Glomerulonephritis mit hoher N-Retention

gesehen. Fermentierungsverss. identifizieren die ursächliche Substanz mit *Glucose*. (Journ. Biol. Chem. 64. 625—38. ROCKEFELLER-Inst. for med. research.) OPPENHEIMER.

**E. Meulengracht und Poul Iversen**, *Der Blutzucker bei perniziöser Anämie*. Die bisweilen auftretende Erhöhung beruht auf der der Krankheit zugrunde liegenden Intoxikation. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 148. 1—9. Kopenhagen, Bispebjerg-Hosp.) WOLFF.

**L. Emmett Holt, jr., Victor K. La Mer und H. Bruce Chown**, *Untersuchungen über die Calcifikation I. u. II. Mitt. I. Die Löslichkeitsprodukte von sekundärem und tertiärem Calciumphosphat unter verschiedenen Bedingungen. II. Das verzögerte Gleichgewicht zwischen den Calciumphosphaten und seine biologische Bedeutung*. (Unter Mitarbeit von J. Gittleman.) Alle Verss., die Löslichkeit von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  durch Analyse der überstehenden Lsg. festzustellen, sind zu verwerfen. Beeinträchtigung der Resultate durch Hydrolyse, Auftreten primär. u. sekund. Phosphats; Unmöglichkeit, mit den derzeitigen Methoden die gelösten Mengen in stark alkal. Lösungsm. zu bestimmen. Eine indirekte Methode, die über die Löslichkeit u. die variierenden Dissoziationsverhältnisse Aufschluß geben soll, wird ausführlich beschrieben; sie beruht auf der Titration von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , der Best. von  $p_{\text{H}}$ , P,  $(\text{PO}_4^{'''})$  etc. in der Fl. in verschiedenen Augenblicken der Neutralisierung. Die Titrationskurven von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  durch  $\text{NaOH}$  u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , wie sie WENDT u. CLARKE (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 882; C. 1924. I. 466) angegeben haben, werden als solche bestätigt u. die charakterist. Unterschiede u. deren Bedeutung besprochen. Auch die Unregelmäßigkeiten, die im Augenblick, in dem das erste Äquivalent  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neutralisiert ist u. sich erstmalig ein Nd. bei  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zusatz zeigt, sind reproduzierbar u. werden mit der später biolog. bedeutsamen Erklärung begründet, daß sich das Gleichgewicht zwischen Lsg. u. Nd. erst nach u. nach u. in mehreren Phasen ausbilde. Während bei Zimmertemp. die kleineren Wellen in der  $p_{\text{H}}$ -Kurve um  $p_{\text{H}} = 4,5$  herum nach einigen Tagen schwinden, bleiben diese bei Körpertemp. (38°) bestehen, selbst nach monatelangem Schütteln. Aus den Analysen des Nd. zwischen dem Zusatz von 1,2—3,0 Äquivalenten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  geht mit Sicherheit hervor, daß der Nd. aus tert. Phosphat besteht ( $\text{Ca} : \text{P} = \pm 1,94$ ). Zwischen den Äquivalenten 1,07 u. 1,11 entsteht ein kristallin. Nd., der nach dem  $\text{Ca} : \text{P}$ -Verhältnis (= 1,29) als  $\text{CaHPO}_4$  angesprochen werden muß. Auf Grund dieser Tatsachen lassen sich die Konstanten für die Löslichkeitsprodd. von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  u.  $\text{CaHPO}_4$  bestimmen. Die Formel für die Berechnung der  $\text{PO}_4^{''}$ -Ionenkonz. aus den analyt. gefund. Werten für P- u. H-Ionen wird abgeleitet u. Begründungen für die Benutzung der KK. der einzelnen Phosphate gegeben. (Die Formel für  $[\text{PO}_4^{''}]$  vgl. S. 1690.) In tabellar. Übersicht werden dann die Beziehungen zwischen  $p_{\text{H}}$  u. dem Teil der vom Gesamtphosphat als  $[\text{PO}_4^{''}]$  ionisiert ist, gebracht. Die Löslichkeitsprodd. des tert. Ca-Phosphats sind inkonstant u. nehmen ab, je mehr  $\text{H}_3\text{PO}_4$  durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  neutralisiert wird. Stark beinflußt wird die Löslichkeit durch die Ggw. anderer Salze. Die Theorie dieser Erscheinung wird behandelt u. gezeigt, wie der Einfluß formelmäßig exakt (Korr. Massenwirkungsformel) zu erfassen ist. Im Einklang mit den theoret. Ausführungen werden die Werte für die Löslichkeit von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  in reinen Salzlsgg. u. im Serum gegeben. Als Schlußabschnitt Besprechung einiger Eigentümlichkeiten von Ca-Puffersystemen.

II. Mit der Basis obiger experimenteller wie mathemat. Ergebnisse wird gezeigt, warum die Nd.-B. von tert. Ca-Phosphat langsam vor sich geht, u. daß die Lsg. dieses Salzes viele Tage übersättigt bestehen kann. Quantitative Betrachtungen unter bestimmten, wohldefinierten Bedingungen bezgl. des Mengenverhältnisses von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  lassen den Aufschub des endgültigen Gleichgew. in 2 Erscheinungen: 1. in der vorübergehenden B. eines Nd. von sekund. Phosphat u. 2. in der an sich langsamen Ausfällung von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , die kinet. als eine Rk. 5. Ordnung

aufzufassen ist, begründet erscheinen. Damit ist verständlich, daß Serum mit tert. Ca-Phosphat übersättigt ist, -- u. zwar bis zu 200%. Die Übersättigung wird sofort durch Schütteln mit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  beseitigt. Dann fällt der Ca-Gehalt des Serums von der Norm von 10—11 mg% auf 7 mg%, jenes Niveau, das in der Literatur als für die Tetanie charakterist. beschrieben wird. Es erhellt hieraus die biol. Bedeutung der physiolog. Übersättigung, die im Original besprochen wird. Zum Schluß wird eine hypothet. Vorstellung entwickelt, wie diese in vitro durch Mischung mehr oder weniger konz. Lsgg. verständliche Übersättigung im Organismus überhaupt zustande kommen kann. (Journ. Biol. Chem. 64. 509—65. 567—78. Baltimore, JOHNS HOPKINS, Univ.; New York, Columbia Univ.) OPPENHEIMER.

**L. Emmett Holt, jr.**, *Untersuchungen über die Calcifikation. III. Eine quantitative Untersuchung über das Gleichgewicht, das an die Calcifikation geknüpft ist.* (II. vgl. vorst. Ref.). Die in Arbeiten anderer Autoren niedergelegten Werte für Ca u. P im Blut von rachit. Kindern in verschiedenen Stadien der Krankheit, ferner die Werte, die bei experimenteller Rattenrachitis gewonnen wurden, werden benutzt, um mit den in der I. Mitt. entwickelten Formeln das Verhältnis der Ionen u. Löslichkeitsprodd. in entspr. patholog. Fällen zu bestimmen. Das Ionenprod.  $[\text{Ca}^{++}]^3 \times [\text{PO}_4^{---}]^2$  ist bei aktiver Rachitis kleiner als in der Norm oder bei Tendenz zur Heilung. Aber selbst bei Rachitis ist unter Berücksichtigung der Konstante für die Löslichkeitsprodd. ( $1 \times 10^{-20}$ ) das Ionenprod. nicht unerheblich größer als das, welches für das Ausfällen des tert. Phosphats nötig wäre. Die Regelmäßigkeit der Erscheinung spricht für ein pathogenet. bedeutungsvolles Moment. Die Calcifikation ist nicht eingestellt, sie geht nur viel langsamer vor sich. Theoret. Auseinandersetzung, warum das Prod.  $[\text{Ca}^{++}]^3 \times [\text{PO}_4^{---}]^2$  im Blut ein besseres Kriterium ist für die Geschwindigkeit der osteogenen Ca-Ablage u. damit für die Rachitis, als das Prod.  $\text{C} \times \text{P}$ . (Journ. Biol. Chem. 64. 579—87. Baltimore, JOHNS HOPKINS, Univ.) OPPENHEIMER.

**Hermann Hueck**, *Zur Untersuchung der Eiweißkörper des Blutes I.* Zwischen den Refraktometerwerten von nativem (d. h. durch spontanes Auspressen nach erfolgter Gerinnung) u. defibriniertem (d. h. aus defibriniertem durch künstliche oder spontane Sedimentierung der Zellelemente gewonnenen) Serum ergeben sich Unterschiede, u. zwar zeigt letzteres durchweg niederere Werte als das native. Unterschiede schwanken, in % Eiweiß ausgedrückt, zwischen 0 u. 26. Wahrscheinlich wird durch das Schlagen beim Defibrinieren, der längeren Berührung mit Luft, aus dem Körperchen  $\text{CO}_2$  ausgetrieben, ein Vorgang, der mit einer Entquellung, Wasseraustritt ins Blut u. dadurch Eiweißkonz.-Verminderung verbunden ist. — Frisches u. gestandenes Serum zeigt ebenfalls Unterschiede. Das gestandene ist meist höher konzentriert. Nach vollendeter Gerinnung lassen sich im Serum Schichten mit deutlichen Konz.-Differenzen nachweisen. Notwendigkeit, bei Unterss. jedes Serum, das länger auf dem Blutkuchen verweilt, gründlich zu mischen. Die Schichtung entsteht dadurch, daß sich das vom Blutkuchen ausgepreßte Serum in den einzelnen Phasen des Prozesses ungleichmäßig verhält. Refraktometr. Unterss. mit Vollblutserum u. Plasmaserum, die verschieden lange Zeit nach der Entnahme u. Gerinnung geprüft wurden, zeigen, daß kaum eine Blutprobe der anderen gleicht, aber prinzipielle Unterschiede zwischen den beiden Serumarten, wie sie von anderer Seite behauptet wurden, bestehen nicht. — Zum Schluß krit. Besprechung der gebräuchlichen Refraktometer u. Viscosimeter mit dem Ergebnis, daß die auf der ROHRERSchen Berechnung sich aufbauenden Albuminglobulinbest. „nur mit größter Vorsicht“ aufzunehmen sind. (Biochem. Ztschr. 159. 89—106. Rostock, Chir. Univ.-Klin.) OPPENHEIMER.

**Hermann Hueck**, *Zur Untersuchung der Eiweißkörper des Blutes. II. Mitt. Einwirkung gerinnungshemmender Salze auf Plasma und Serum.* (I. vgl. vorst. Ref.)

Die Refraktometerwerte von nativem Serum u. solchem aus defibriniertem Blut sind meist wesentlich voneinander verschieden. Mittels des Refraktometers läßt sich fast stets eine Schichtung des Serums nachweisen, das spontan nach der Gerinnung des Blutes aus dem Blutkuchen gepreßt ist. Bei Entnahme größerer Blutmengen sind die einzelnen Proben fast ausnahmslos im Grade der Konz. verschieden u. zwar die letzten höher konz. als die ersten. Wss. *Na-Citrat*lsgg. in steigender Konz. gehen refraktometr. aus einer linearen Kurve in eine leichte Abbiegung (relativ zu niedriger Wert) infolge stärkerer Ionendissoziation bei starken Verdd. über. Bei Zusatz von 0,2%ig. *Na-Citrat* zu Vollblut werden refraktometr. fehlerhafte Plasmapwerte gewonnen. Bei Wechsel in der Konz. des *Na-Citrat*zusatzes wechselt auch dessen Einfluß auf die Refraktion. (Biochem. Ztschr. 160. 183—98. Rostock, Univ.) WOLFF.

**D. Adlersberg** und **M. Sugar**, *Oberflächenspannungsstudien. I. Mitt. Über den Tagesablauf der Oberflächenspannung im Harn bei pathologischen Zuständen (mit Ausschluß von Lebererkrankungen.)* Es werden Kurven vom Tagesablauf der Oberflächenspannung des Harns bei verschiedenen Krankheiten beschrieben. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 466—85. Wien, Univ.) WOLFF.

**D. Adlersberg** und **E. Singer**, *Oberflächenspannungsstudien. II. Mitt. Über die Oberflächenspannung des Serums bei normalen und pathologischen Zuständen.* (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 500—17. Wien, Univ.) WOLFF.

**Erwin Becher**, *Studien über Chromogene in Serum und Harn von Nierenkranken und über die Entstehung der hellen Harnfarbe bei Schrumpfnieren.* Im hellen Harn u. im Blut schwer insuffizienter Schrumpfnierenkranker konnten *Urochromogen* u. weitere Chromogene (wahrscheinlich zum Teil *Tryptophanderivv.*) nachgewiesen werden, auch in Exsudaten u. Gewebsextrakten. Das Auftreten der Chromogene im Blut geht parallel mit der Retention von *Indican*, *Phenol*, *p-Kresol*, *Diphenolen* u. *aromat. Oxy Säuren*. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 148. 46—57. Halle, Med. Klin.) WOLFF.

**Erwin Becher** und **Fritz Koch**, *Über die pathogenetischen Beziehungen zwischen echter Urämie und den bei Niereninsuffizienz im Blut retinierten Substanzen.* Bei Niereninsuffizienz besteht ein Parallelismus zwischen echt uräm. Symptomen u. der Höhe der *Blutphenole* (*Phenol*, *Kresol*, *Diphenolen aromat. Oxy Säuren*). Den *Phenolen* scheint eine besondere pathogenet. Bedeutung für das Zustandekommen der echten Urämie zuzukommen. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 148. 78—85. Halle, Med. Klin.) WOLFF.

**Alfred E. Koehler** und **Raymond J. Reitzel**, *Die Wirkung von  $p_{H}$  auf die Sauerstoffzehrung von Gewebe.* Verschiedene Gewebe besitzen verschiedene *Oxydationsgeschwindigkeit* auch bei gleichem  $p_{H}$ . Änderungen der *Rk.-Bedingungen* wirken in allen Fällen aber gleichmäßig, in dem Sinne, daß alle Gewebe ein *Optimum* in der nächsten Umgebung der n. *Blutrk.* haben u. bei Abweichung von diesem entsprechend die *O<sub>2</sub>-Konsumgeschwindigkeit* verlangsamen. (Journ. Biol. Chem. 64. 739—51. Boston, C. P. Huntington Memor. Hosp. Harvard Univ.) OPPENHEIMER.

**Frederick S. Hammett**, *Eine biochemische Untersuchung über Knochenwachstum. I. Veränderungen der Aschenbestandteile, der organischen Substanzen und des Wassers während des Wachstums (Mus norvegicus albinus).* Analyt. Unterss. verschiedener Knochen in männlichen u. weiblichen Ratten im Alter von 23—150 Tagen. (Journ. Biol. Chem. 64. 409—28. Philadelphia, Wistar Inst. of Anat. a. Biol.) OPPENH.

**P. Mazé**, *Der Einfluß von Fluor und Jod auf die Fortpflanzungsfunktionen bei Ratten und das Wachstum der Jungtiere.* Während bei *Trockenmilchfütterung* mit *Fettzusatz* die Ratten sich nicht fortpflanzen, werfen die unter gleichen Bedingungen gehaltenen Tiere bei einem Zusatz von 1% *CaHPO<sub>4</sub>*, 0,1% *NaF*, 0,05 *KJ* reichlich Junge. Für die *Lactation* spielt das *Fett* eine größere Rolle als die *Mineralsalze*. (C. r. d. l'Acad. des sciences. 180. 1683—84.) OPPENHEIMER.

**Otto Warburg**, *Über Milchsäurebildung beim Wachstum*. Die von Jensenschen Rattensarkomen in glucosehaltiger Ringer-Bicarbonatlsg. gebildete *Milchsäure* wurde als Zn-Lactat,  $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$ , isoliert,  $[\alpha]_D = -8,6^\circ$ . — Der Stoffwechsel des Roussehen Hühnersarkoms stimmt mit dem der bisher untersuchten bösartigen Tumoren überein. Es bildet pro Stde. anaerob 12%, aerob 8% seines Gewichts an Milchsäure. — Die in Biochem. Ztschr. 152. 51. 309; C. 1925. I. 1351. II. 945 nach der Henderson-Hasselbalchschen Gleichung berechneten  $p_{H^+}$ -Werte müssen um 0,25 verkleinert werden. (Biochem. Ztschr. 160. 307—11. Berlin Dahlem.) LOH.

**H. C. Sherman** und **F. L. MacLeod**, *Der Calciumgehalt des Körpers in Beziehung zum Alter, Wachstum und Nahrung*. (Journ. Biol. Chem. 64. 429—459. New York, Columbia Univ. Depart. Chem.) OPPENHEIMER.

**Wendell H. Griffith**, *Bemerkung über die Beeinflussung der Hippursäuresynthese durch die Nahrung*. Es wird rechnerisch wie experimentell nachgewiesen, daß die Methode von SNAPPER u. LAQUEUR (Biochem. Ztschr. 145. 32; C. 1924. I. 2292) zur Best. der Hippursäure nur bei ganz bestimmten  $p_{H^+}$  richtige Werte gibt, da im Harn, der sowohl Hippursäure wie deren Salze enthält, im besten Fall bei  $p_{H^+} = 3,0$  eine nur annähernd vollkommene Extraktion der vorhandenen Hippursäuremoleküle erreicht wird. ABDERHALDEN u. WERTHEIMER (Arch. ges. Phys. 206. 460; C. 1925. I. 703), die die Hippursäurebildung durch Mehl- oder Gemüsfutter beeinflussen zu können glaubten, haben diese Tatsachen nicht beachtet u. haben bei ihren Bestat. im alkal. Harn, wie er bei Gemüsfütterung entsteht, einfach nicht alle Hippursäure erfaßt. Ihre Schlüsse sind deshalb unzutreffend. Es wird nachgewiesen, daß auch grüne Gemüsenahrung die Hippursäurebild. nicht beeinflusst. (Journ. Biol. Chem. 64. 401—08. St. Louis, Depart. Biol. Chem.) OPPENHEIMER.

**T. Kahn**, *Aktive Protoplasmamasse und Reservealbumine*. Im Hunger tritt eine Veränderung des Verhältnisses: Gesamtproteine zu Nucleinsäure auf, u. zwar im Sinne einer relativen Vermehrung der Letzteren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1685—87.) OPPENHEIMER.

**N. R. Dhar**, *Die Funktionen des Insulins, der Vitamine und der Hormone vom katalytischen Standpunkt aus*. Insulin entfärbt eine  $KMnO_4$ -Lsg. Bei Ggw. von Reduktionsmitteln werden Stärke, Zucker u. andere derartige Stoffe durch Luftdurchleitung oxydiert. In Analogie damit meint Vf., daß beim Diabetes der Traubenzucker u. die Fette in Blut u. Geweben mangelhaft oxydiert werden. Insulin befördere u. beschleunige die Oxydation des Traubenzuckers durch Luft bei Anwesenheit von Enzymen. — Aus dem gleichen Gedankengang heraus empfiehlt Vf. Fe-Präparate bei der Behandlung des Diabetes! — *Vitamin A* beschleunigt die Fettoxydation. *Vitamin B* u. vielleicht auch *Vitamin C* die Kohlenhydratverbrennung im Organismus. — An *Vitamin B* u. vielleicht an *Vitamin C* reiche Nahrungsmittel sollten danach Heilmittel bei Diabetesbehandlung sein! — Alle Hormone sind nach Ansicht des Vf. allgemeine Beschleuniger von allerlei Rkk., wie Oxydationen, Hydrolysen im tierischen Organismus. (Chemie d. Zelle u. Gewebe 12. 217 bis 225.) MÜLLER.

**N. R. Dhar**, *Vitaminmangel und perniziöse Anämie*. (Vgl. vorst. Ref.) Perniziöse Anämie soll nach theoret. Annahme des Vf. durch Fehlen von *Vitamin B* u. *C* in der Nahrung entstehen. Sie hat in ihren Symptomen angeblich viel Ähnlichkeit mit den Avitaminosen wie Skorbut, Pellagra. — Man sollte versuchen, die perniziöse Anämie durch vitaminreiche Ernährung zu heilen! (Chemie d. Zelle u. Gewebe 12. 225—27. Allahabad.) MÜLLER.

**Alexander Palladin**, *Beiträge zur Biochemie der Avitaminosen*. Nr. 6. **Alexander Palladin** und **Katharina Kratinowa**, *Über den Einfluß der Maisnahrung auf die Stickstoff-, Kreatinin- und Kreatinausscheidung bei Kaninchen und auf die Gewichtskurve des Meerschweinchens*. Zur Biochemie der Pellagra. (Vgl. S. 838.) Bei Mais-

nahrung nimmt der Gehalt des Harns an N ständig zu. Die Versuchstiere (Kaninchen u. Meerschweinchen) nehmen ab. Der ungünstige Einfluß wird verstärkt durch Vorbehandlung des Mais im Autoklaven. Die Wrkgg. sind nicht auf Vitaminmangel (es fehlt C u. es besteht eine Armut an A), sondern auf biolog. Minderwertigkeit, auf die Minderwertigkeit der Maisernte (41% Zein!), zurückzuführen. Durch Vitaminmangel wird die ungenügende Ausnutzbarkeit aber verstärkt. (Biochem. Ztschr. 159. 179—91. Charkow, Forschungsanst. f. Biochemie.) OPPENHEIMER.

**H. C. Sherman** und **F. L. MacLeod**, *Die Beziehungen von Vitamin A zu Wachstum, Fortpflanzung und Lebensdauer.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1658 bis 62. New York, Dep. of Chem. Columbia univ.) OPPENHEIMER.

**H. C. Sherman** und **L. B. Storms**, *Der Körpervorrat an Vitamin A, wie er durch Alter und andere Bedingungen beeinflusst wird.* Mit 6 Monaten sind die Organe der Ratten am vitaminreichsten. Schon mäßig starke Unterschiede in dem Vitamin-gehalt der Nahrung zeitigen deutliche Unterschiede im Vorrat des Organismus an Vitamin A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1653—57. New York, Dep. of Chem. Columbia univ.) OPPENHEIMER.

**F. Verzár** und **A. Beznák**, *Die Bindung des Cholesterins im Nervensystem bei Mangel an Vitamin B.* Die Resultate sind prinzipiell die gleichen wie in der früheren Mitteilung (S. 204), die Werte aber höher u. die Unterschiede zwischen freiem und gebundenem Cholesterin nicht so groß wie in der erwähnten Arbeit. (Mitt. d. II. Abt. d. wissch. Stefan Tisca-Ges., Debreczen. Heft 4. Ber. ges. Physiol. 31. 553—54. Ref. VERZÁR.) WOLFF.

**Mouriquand, Leulier, Michel** und **Idrac**, *Avitaminose C und Cholesterinsäure.* (Vgl. S. 61.) Akuter u. chron. Mangel an Vitamin C beeinflusst den Cholesterin-gehalt des Blutes nicht merkbar. Die Werte liegen innerhalb der n. Schwankungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1699—1701.) OPPENHEIMER.

**Herbert M. Evans** und **George O. Burr**, *Das „antisterile“, fettlösliche Vitamin E.* Eingehende Beschreibung der physiol. Eigenschaften des früher Vitamin X genannten accessor. Nährstoffs, der besonders auf Keimdrüsen u. Geschlechtsfunktion der Tiere wirkt. Physikal. u. chem. wird festgestellt, daß Vitamin E in der reinsten bisher erhaltenen Fraktion vollkommen mischbar ist mit Methylalkohol, A., Ä., Pentan, Bzl., Aceton, Äthylacetat, CS<sub>2</sub>. Es ist unl. in W., bemerkenswert beständig bei Hitze, gegen Licht u. Luft, bei n. Temp. auch gegen Säuren u. Alkali. Der Gang einer Reinigung zeigt am besten die Eigenschaften. Es blieben bei der Reihe nach entsprechend erfolgten Eingriffen an Weizenkeimen wirksam: der Soxhlet-Ä.-Extrakt, das Unverseifbare (Kalt-Einw. von 20% KOH in A.), das in k. Pentan Gelöste, der heiße Methylalkoholauszug, die k. CH<sub>3</sub>OH-Lsg., das mit PAe. Ausgeschüttelte, die durch Digitonin-fällung von Sterinen befreite Partie, deren durch alkoh. KOH unverseifbarer Anteil, der nochmals durch Digitonin von restlichen Sterinen befreit u. mit h. CH<sub>3</sub>OH behandelt wurde. Bei der Dest. der methylalkoh. Lsg. (5—10 mg wirksam!) im Vakuum ergab Fraktion I (bis zu 200°) geringe, Fraktion II (200°—233°) u. III (über 233°) sehr starke Wirksamkeit. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 334—341. Californ, Univ.) OPPENHEIMER.

**H. C. Sherman** und **H. E. Munsell**, *Die quantitative Bestimmung von Vitamin A.* Die Methode bedient sich der bei Vitaminverss. üblichen Prüfung an Ratten u. läuft auf eine vergleichende Kontrolle des Körpergewichts bzw. dessen Zunahme hinaus, wobei die gerade ausreichende Menge einer vitaminhaltigen Nahrung mit einer Standardkost verglichen wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1639—46. New York, Dep. of Chem. Columbia-Univ.) OPPENHEIMER.

**H. C. Sherman** und **L. C. Boynton**, *Quantitative Versuche über das Auftreten und die Verteilung von Vitamin A im Körper und den Einfluß der Nahrung.* Mit



Hilfe der im vorst. Ref. angedeuteten Methode wird der Vitamingehalt der Organe von Ratten durch Fütterung an andere Tiere bestimmt u. die Veränderungen durch vitaminreiche bezw. arme Nahrung geprüft. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1646 bis 1653. New York. Dep. of Chem. Columbia univ.) OPPENHEIMER.

**Charles W. Greene** und **Hiram M. Currey**, *Der mittlere respiratorische Gaswechsel bei Hunden während der Stickoxydnarkose*. Die verschiedenen Stadien der Narkose bei Einatmung von  $N_2O$  u.  $O_2$ -Mischung werden je nach der Konz. des  $O_2$  erhalten. 3,6%  $O_2$  läßt völlige Muskeler schlaffung zu. Gehalt der Ausatemungs-luft an  $O_2$  bei leichter Narkose 8,01—9,41%, bei mittelstarker 3,88—5,20%. 3 bis 4%  $O_2$  genügen zur Aufrechterhaltung der Funktionen. (Arch. intern. med. 35. 371—78. 1925. Columbia, Dep. of physiol. a. pharmacol. school of med. Ber. ges. Physiol. 31. 636. Ref. KRZYWANEK.) OPPENHEIMER.

**M. Wierzuchowski** und **S. M. Ling**, *Tierische Calorimetrie*. 29. *Über Fettproduktion bei einem jungen kastrierten Schwein*. Unter Mitarbeit von **James Evenden**. (28. vgl. RAPPORT, WEISS u. CSONKA, Journ. Biol. Chem. 60. 583; C. 1924. II. 1950.) Stoffwechselunterss. an wachsenden Schweinen. Milcheiweißkörper werden retiniert, wenn Milch u. Stärke als Grundnahrung gegeben werden. Bei Stärke u. Glucosezufuhr — eine größere Stärkekütterung war vorausgegangen — steigt der Stoffwechsel um 100% über den Grundstoffwechsel. In solchen Fällen ist aber nicht nur die Wärmeproduktion verdoppelt, sondern es werden auch *Kohlehydrate in Fett* umgewandelt, in einem Umfang, der im calor. Äquivalent das  $2\frac{1}{2}$ -fache des Grundstoffwechsels beträgt. Der respirator. Quotient kann dann bis 1,58 ansteigen. Die Fettproduktion kann 0,9% des Tiereigengewichts in 24 Stdn. betragen. (Journ. Biol. Chem. 64. 697—707. New York, Cornell Univ.) OPP.

**Trilock Nath Seth** und **James Murray Luck**, *Die Beziehung zwischen Stoffwechsel und spezifisch-dynamischer Wirkung der Aminosäuren*. Die Befunde von BANG (Biochem. Ztschr. 74. 278; C. 1916. II. 99) an Kaninchen über den hohen Gehalt an Amino-N im Kreislauf nach Zufuhr von *Glykokoll* oder *Alanin* bei nicht bedeutendem Anstieg des  $NH_2$ -N werden bestätigt u. durch Verss. an Kaninchen u. Hunden, auch mit *Histidin*, *Leucin*, *Tryptophan*, *Glutaminsäure*, *Asparaginsäure* u. *Cystin* erweitert; jedoch sind bei diesen die Steigerungen nicht so stark wie bei den erstgenannten u. zwar in der genannten Reihenfolge immer schwächer. Allerdings ist bei *Histidin* der Harnstoff-N auch nach 6 Stdn. nicht erhöht, jedoch deutlich bei den anderen genannten Aminosäuren. Die spezif.-dynam. Wrkg. einer Aminosäure läuft proportional mit ihrer Fähigkeit zur Steigerung des  $NH_2$ -N des Blutes entsprechend der Resorption im Magen u. Darm. (Biochemical Journ. 19. 366—76. Cambridge, Biochem. Lab.) WOLFF.

**Alexander Palladin**, *Beiträge zur Frage nach dem Zusammenhang von Kreatin und Kohlenhydratstoffwechsel*. Bei Kohlenhydrathunger u. wenig Eiweiß im Futter trat im Hundeharn Kreatin auf, aber nicht bei eiweißreicher Nahrung (wohl weil das überschüssige Eiweiß hier sich in Kohlenhydrate umwandelt); bei Fleischnahrung ist im Harn Kreatin ektogenen Ursprungs (aus dem Fleische) enthalten. Bei weißen Ratten sind die Verhältnisse ähnlich; gibt man ihnen wieder Kohlenhydrate, so hört die Kreatinausscheidung im Harn auf. Ähnlich auch bei Meer-schweinchen, bei denen aber auch bei überschüssiger Eiweißzufuhr die Kreatinausscheidung anhält. *Glycerin*fütterung bei Hunden bringt das Kreatin zum Verschwinden; das Glycerin dürfte sich demnach wohl in Kohlenhydrate umwandeln. Nach *Milchsäure*gaben fällt die Kreatinausscheidung sofort ab; auch die *Milchsäure* dürfte sich somit in Zucker umwandeln. (Biochem. Ztschr. 161. 139—56. Charkow, Med. Inst.) WOLFF.

**Charles Kayser** und **Eliane Le Breton**, *Regulationsmechanismus des Purinstoffwechsels und Diabetes insipidus*. Die Annahme von CAMUS, ROUSSY u. GOUBNAY

(C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 172; C. 1925. I. 2235); daß im Tuber cinereum ein Zentrum für die Regulation des Purinstoffwechsels sitze, kann nicht bestätigt werden. (Widerspruch in den gefundenen Harnsäurewerten bei genuinem u. experimentell erzeugtem Diabetes insipidus, die scheinbar auf mangelhafte Methodik der Harnsäurebest. zurückgehen.) Das Verhältnis der Oxyपुरine zur Harnsäure ist abhängig von der Diuresis. Bei Polyurie wird die Oxydation in der Niere verhindert u. das Verhältnis zugunsten der Oxyपुरine verschoben. Die Annahme einer Verbindung des den Wasserhaushalt regulierenden Zentrums mit den den Purinstoffwechsel regulierenden Vorgängen ist überflüssig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1794—96.)

OPPENHEIMER.

William C. Rose und Kenneth G. Cook, *Die Beziehung von Histidin und Arginin zum Kreatin- und Purinstoffwechsel*. Stoffwechselunterss. an wachsenden Ratten. N-Zufuhr durch Casein, hydrolysiertes Casein u. hydrolysiertes, aber durch den KOSSEL-KUTSCHER-Prozeß von Histidin u. Arginin befreites Casein. Casein, wie hydrolysiertes Casein führte zu ständig zunehmenden Mengen von Gesamt-Kreatinin, Allantoin u. Harnsäure im Harn (proportional dem zunehmenden Körpergewicht). Bei histidin- u. argininfreiem Casein sank die Allantoinausscheidung um 40—50%. Der Gewichtsverlust durch partiellen Nahrungsmangel u. diese Störung des Purinstoffwechsels sind nicht koordiniert. Bei einer Nahrung, der nur Tryptophan fehlt, tritt Gewichtsverlust, aber keine Änderung der Allantoin- oder Harnsäureausscheidung ein. Während Histidinzusatz zur Nahrung die Ausfuhrwerte, die durch das Fehlen von Histidin u. Arginin verändert wurden, wieder zur Norm zurückführt, bleibt Argininzusatz gänzlich wirkungslos. Histidin ist also wahrscheinlich ein intravitales Ausgangsprod. für die Purine. Der Umstand, daß der Arginingehalt der Nahrung keine Beziehung zum Kreatinhaushalt zeigt, kann darauf zurückgeführt werden, daß keine Nahrung wirklich vollkommen argininfrei war. (Journ. Biol. Chem. 64. 325—38. Urbana [Ill.], Lab. of phys.-app. Chem.)

OPPENHEIMER.

Georg Eric Simpson, *Harnausscheidung von weinsäuren Salzen nach Einführung bei Tieren*. Bis zu 88% der subcutan in neutraler 10%ig. Lsg. in Form des Na-Salzes bei Kaninchen, Katzen u. Hunden eingeführten *d*-Weinsäure werden im Harn ausgeschieden. Nach Eingabe per os wird besonders bei Kaninchen, aber auch bei Hunden weniger im Harn gefunden. Ein Teil wird im Darm bakteriell zerstört. — Bei chron. Zufuhr u. erreichter Gewöhnung wird nicht etwa mehr Weinsäure in den Geweben durch Oxydation zerstört. Die Harnausscheidung ist unverändert wie bei einmaliger Zufuhr. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 25. 459—66. Mc GILL Univ. Montreal.)

MÜLLER.

A. Adler, *Über Verhalten und Wirkung von Gallensäuren im Organismus. Eine experimentelle und klinische Studie*. Die Best. der Oberflächenspannung mittels der Abreißmethode nach BRINKMAN u. VAN DAM (Münch. med. Wehschr. 88. 1550; C. 1922. II. 298) ist klin. gut brauchbar. Zur Best. ihrer Capillaraktivität müssen Körperfl. möglichst frisch u. unfiltriert zur Unters. kommen. Intravenöse Injektion von 10 cem 10%ig. Natrium cholalicum oder 20 cem Na-Dehydrocholol ist unschädlich. Zusatz steigender Mengen von gallensauren Salzen in vitro zu Blutserum, Harn oder Galle bewirkt nicht einen kontinuierlichen Abfall der Oberflächenspannung (O.-Sp.), die bisweilen sogar deutlich erhöht wird. Daraus muß auf eine „Regulation der Oberflächenaktivität“ geschlossen werden. Dieses Verh. ist am deutlichsten bei Galle, am geringsten bei Harn; Serum nimmt eine Mittelstellung ein. Kolloidale Cholesterinlg. verhält sich ähnlich, Lecithin nicht. Oberflächenaktive Substanzen können die Viscosität erhöhen oder vermindern; Gallensäuren wirken erhöhend bei kolloidaler Cholesterinlg., Blutserum, Galle, Harn. Diese Viscositätserhöhung ist der Ausdruck für starke Hydratation durch die Chololate. An die

hydratisierten Cholesterinteilchen werden die capillarakt. Gallensäuren adsorbiert u. so an ihrer Anreicherung an der Oberfläche der betreffenden Fl. verhindert, d. h. ihre Capillaraktivität wird gebremst. Die schützende Wrkg. des Cholesterins könnte so erklärt werden. Lecithin zeigt diese Eigenschaften nicht. Alle Methoden des Gallensäurenachweises, die sich auf deren oberflächenaktive Eigenschaften stützen, sind zur exakten Best. des Gallensäuregehaltes unbrauchbar; positiver Ausfall zeigt höchstens die Ggw. von Cholaten an, der negative Befund besagt aber nicht das Gegenteil. Injektion von gallensauren Salzen an Menschen zeigt ebenfalls oft keine entsprechende Erniedrigung der O.-Sp. in Blut u. Harn. In einzelnen Fällen treten nach intravenöser Gallensäureanreicherung Erhöhung der O.-Sp. im Blute u. Herabsetzung im Harn wechselnd ein; oft umgekehrtes Verh.; jedenfalls wird aber die Gallensekretion vermehrt u. die Galle dabei erheblich farbstoffreicher. Der Bilirubinspiegel u. häufig auch der Cholesterinspiegel des Blutes sinkt nach Injektion hochprozentiger Cholatsgg., insbesondere nach „*Decholin*“; der Bilirubin-gehalt des Harnes steigt 4–10 Stdn. nach Injektion an; somit findet nach Injektion eine Ausschwemmung der retinierten Gallenbestandteile auch durch die Nieren statt. Die Ausscheidung des *Tetrachlorphenolphthaleins* durch die Galle wird bei gleichzeitiger Mitinjektion von Gallensäuren beim n. wie leberkranken Menschen erheblich beschleunigt. Auch die n. Ausscheidung dieses Farbstoffes ist unter dem Einfluß von Gallensäuren verstärkt. Tetrachlorphenolphthalein allein bewirkt aber auch schon vermehrten Gallenfluß. Die motor. Erregung des Dickdarms durch Gallensäuren ist von therapeut. Bedeutung (abführende Wrkg. infolge Vagusreizung?). (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 371–424. Leipzig, Med. Klin.) WO.

**Toshiharu Nomura**, *Über Cholesterinestersynthese im Organismus*. Im Pankreas-extrakt ist ein Ferment vorhanden, das Cholesterinester aus seinen Komponenten aufbaut. Kleine Gallenmengen fördern die esterbildende Wrkg. Brutschrank-aufenthalt (24 Stdn.) hebt die Wirksamkeit auf. Reversible Adsorption des Ferments durch Tierkohle oder Kaolin.  $p_H$ -Optimum-Neutralpunkt. (Tohoku journ. of exp. med. 5. 323–39. 1924. Sendai, Med. Klin.; Ber. ges. Physiol. 31. 687. Ref. JACOBY.)

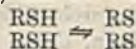
OPPENHEIMER.

**N. Henning**, *Experimentelle Untersuchungen über Änderungen von Wasserstoff-ionenkonzentrationen im lebenden Organismus*. An der weißen Maus gelingt es nicht, durch nicht tödliche Gaben von HCl intravenös  $p_H$  der Organe zu ändern, ebenso nicht mit NaOH. Auch in Depots in der Muskulatur wird Säure u. Alkali in 2–3 Stdn. neutralisiert,  $p_H$  bleibt dann einige Zeit auf 7,6 (n. = 7,0–7,3). (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 459–65. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.) WOLFF.

**Herman Beerman**, *Einige physiologische Wirkungen des Schwefelwasserstoffs*. Aus Verss. an niederen Tierarten wird geschlossen, daß die Wrkg. von  $H_2S$  auf der leichten Eindringbarkeit in lebende Zellen u. auf dem schwach sauren Charakter, der auch noch in schwach alkal. Medium Ggw. von freiem  $H_2S$  ermöglicht, beruht. Reihenfolge der Empfindlichkeit verschiedener Protozoen für  $H_2S$  die gleiche wie für  $CO_2$ , anders als die für Mineralsäuren.  $H_2S$  bewirkt intracelluläre Acidität durch Eindringen von  $H_2S$ -Moll. u. darauffolgende Spaltung in  $H^+$ ,  $SH^-$  u.  $S^{--}$ -Ionen. (Journ. of exp. Zool. 41. 33–43. 1924. Philadelphia, Zool. laborat.; Ber. ges. Physiol. 31. 718–19. Ref. FLURY.)

OPPENHEIMER.

**Carl Voegtlin, J. M. Johnson und Helen A. Dyer**, *Die Wirkung von Kupfer und Gold auf das Protoplasma*. In der Absicht, den oligodynam. Erscheinungen mit Metallen nachzugehen, wird u. a. festgestellt, daß Gluthation u. auch Cystein, beide in ihrer reduzierten Form, mit  $CuSO_4$  u.  $AuCl_3$  reagieren u. Cu- bzw. Au-Derivv. bilden. Daraus wird geschlossen, daß die tox. Wrkg. dieser Metalle in einer Störung des Gluthationgleichgewichts



beruht u. der Tod der Mikroorganismen

bei der Oligodynamie ein Spezialtyp einer Erstickung sei. In der Tat konnte auch gezeigt werden, daß gleichzeitige Gluthationinjektion (10 mg pro 1 Mol. Cu) mit der minimal tödlichen Dosis von Na-Cupritartrat an der Ratte den letalen Ausgang verhindert. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 344—45. Hyg. Labor. U. S. Public. Health Service.)

OPPENHEIMER.

Carl Voegtlin, J. W. Thompson und Edith R. Dunn, *Durch Glycerin hervorgerufene Hyperglykämie*. Bei hungernden Kaninchen führt Glycerinzufuhr zu einer erheblichen Hyperglykämie, damit wird Glycerin-Umformung in Glucose angezeigt (vgl. S. 199.) (Journ. Biol. Chem. 64. 639—42. Washington, U. St. Publ. Health Serv. Divis. of Pharmac.)

OPPENHEIMER.

Bordas, François-Dainville und Roussel, *Entfernung der Benzoesäure und der Benzoate aus dem Körper*. Benzoesäure u. Na-Benzooat sind geruchlos u. haben fast keinen Geschmack, sie dienen daher bekanntlich zur Konservierung von Genußmitteln; Na-Benzooat dient bei Halserkrankungen als Medikament. Da es aber Ähnlichkeit mit Na-Salicylat besitzt, war es wichtig festzustellen, ob es keine Schädigungen der Nierenwege hervorruft. In den meisten Fällen verschwindet der Stoff schnell innerhalb eines Tages. Bei ständigen Gaben tritt eine Anhäufung auf, verbunden mit mehr oder minder schweren Schädigungen des Körpers. Daher erscheint der Genuß mit Benzoesäuren oder Benzoaten bzw. Salicylaten konservierter Nahrungsmittel nicht günstig zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 304—6.)

HAASE.

F. Knoop und M. Gehrke, *Über die Oxydation von Essigsäure, Aceton und Toluol*. Nach mehrwöchentlicher Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf Essigsäure bei 37° mit oder ohne Zusatz von FeSO<sub>4</sub> ließ sich weder bei neutraler noch bei saurer oder alkal. Rk. eine bemerkenswerte Umwandlung in Bernsteinsäure feststellen. 96—98% der CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H blieben unverändert. Die geringen Mengen von Oxydationsprodd. ließen sich nicht näher charakterisieren, durch die Pyrrolrk. von NEUBERG jedoch als 4-gliedrige Carbonsäure erkennen. Einmal ließ sich auch Weinsäure nachweisen. Aceton reagiert mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> leichter als Essigsäure. Aus 15 g bildeten sich bei 2-wöchentlichem Stehen bei 37° 551 mg Rohsäure, wovon nach JÖRGENSEN (ABDERHALDEN, Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden, 1. Aufl., Bd. II, S. 32 u. 37) 498 mg als Weinsäure, 21 mg als Apfelsäure u. etwa 6 mg als Bernsteinsäure erkannt wurden. Letztere ließ sich isolieren, wenn die übrigen Säuren nach v. D HEYDE u. STEINER mit KMnO<sub>4</sub> wegoxydiert wurden. — Nach Verfütterung von 7 g Toluol, die in 2 Tagen einem Hunde per os eingegeben wurden, ließen sich 12 g Hippursäure aus dem Harn isolieren. Dagegen werden nach Verfütterung von Dibenzyl, Benzhydrol u. Desoxybenzoin keine merklichen Mengen von Benzo- bzw. Hippursäure gebildet. Nach Eingabe von 66 g Dibenzyl fanden sich 2 g unverändert im Harn, neben einer geringen Menge Stilben u. Benzhydroglucuronsäure. Das Stilben entsteht wahrscheinlich direkt durch Dehydrierung des Dibenzyls, das Benzhydrol durch Anlagerung von W. an das Stilben. Doch ist auch eine sek. B. des Stilbens aus Benzhydrol möglich. Stilben u. Benzoin verwandeln sich im Organismus in Benzhydrol. Entgegen SIEBURG u. HARLOFF (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 195; C. 1920. III. 565) konnte die B. von *o*-Benzylbenzoesäure nach Verfütterung von Dibenzyl nicht beobachtet werden. Sämtliche Feststellungen sind dahin zu deuten, daß der Oxydation des Toluols im Tierkörper keine Dehydrierung zu Dibenzyl vorangeht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 63—71. Freiburg i. B., Univ.) GUGGENH.

T. Gordonoff und T. Hosokawa, *Die Wirkung von Chlorophyll auf das Nerv-Muskelpräparat*. (Vgl. S. 209.) Wie an anderen isolierten Organen steigt auch am Nerv-Muskelpräparat die Leistungsfähigkeit durch Chlorophyllgaben erheblich. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 454—58. Bern, Univ.)

WOLFF.

**E. C. Bayley, J. C. Davis, W. Whitman und F. H. Scott,** *Die Wirkung des Pituitrins auf das Blut und auf die Bildung von Lymphe und Harn.* Wrkg. von Pituitrin auf das Blut ist unbedeutend; der Lymphstrom wird wie die Urinausscheidung gehemmt. (Proc. soc. f. exp. biol. a. med. 22. 312—14. 1925. Minneapolis, Dep. of phys., Minnesota-univ.; Ber. ges. Physiol. 31. 600. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

**Charles W. Greene, H. M. Currey, F. E. Dexheimer, E. B. Hanan und D. L. Harlan,** *Die Verteilung von Stickoxydul und Sauerstoff im Hundeblut während der Betäubung.* (Vgl. S. 2001.) Bei vollständiger Betäubung fanden sich im Blut 19 bis 27 Vol.-%  $N_2O$ . (Arch. intern. med. 35. 379—88. 1925. Columbia, Dep. of physiol. a pharmacol. school of med.; Ber. ges. Physiol. 31. 636. Ref. SCHOEN.) OPPENH.

**Sakuji Kodama,** *Beitrag zur Wirkung der Äthernarkose auf die Adrenalinsekretion der Nebennieren.* II. Mitt. (I. vgl. Tôhoku Journ. of exp. med. 4. 601; C. 1925. I. 117.) Techn. Verbesserungen; Ergebnisse wie früher. (Journ. of biophysics 1. 79—82. 1924. Sendai, Univ.; Ber. ges. Physiol. 31. 638. Ref. FROMHERZ.) WOLFF.

**S. Loewe und F. Lange,** *Einige Beobachtungen über Oxalatwirkungen auf nervöse Zentralfunktionen.* Intravenöse Oxalategaben führen bei decerebrierten Katzen zur Steigerung der Tonusreflex. (Folia neuropathol. estoniana 3/4. 370—75. 1925. Dorpat, Pharmakol. Inst.; Ber. ges. Physiol. 31. 633. Ref. LOEWE.) OPPENHEIMER.

**Hinz und Silberstein,** *Untersuchungen am Kymographion über die Wertigkeit von Oleum Chenopodii und seinen Bestandteilen Ascaridol und Paracymol im Vergleich zu Thymol und Santonin.* Thymol erweist sich am Blutegelpräparat wirksamer als Santonin u. Ol. chenopodii. Entscheidung über die klin. Wirksamkeit bleibt offen. (Arch. f. wiss. u. prakt. Tierheilk. 52. 1—17, 1925. Berlin, Pharmakol. Inst. tierärztl. Hochsch.; Ber. ges. Physiol. 31. 720. Ref. WOLFF.) OPPENHEIMER.

**H. Chiari und R. Rigler,** *Zur Frage der Beziehung zwischen Wärmeregulation und Zuckerstoffwechsel: Die Beeinflussung des Blutzuckers durch Fiebermittel der Pyrazolgruppe.* Pyramidon in kleinen Dosen (z. B. 0,1—0,2 g für den Menschen) senkt den Blutzuckerspiegel bis zu 30 mg-% nach intravenöser wie oraler Zufuhr, auch bei Diabetes, abgesehen von den schwersten Formen. Steigt man mit der Dosis, so steigt der Blutzucker erheblich (statt weiter abzufallen); beim pankreaslosen Hund tritt nur diese Wrkg. ein, auch nach kleinen Dosen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 443—53. Wien, Univ.) WOLFF.

**P. Poincloux,** *Quecksilber und Arsenik wirken auf Syphilis und Nagana, wenn in Dampfform eingeatmet.* Die tierexperimentellen Infektionen bei Kaninchen u. Mäusen sollen durch Inhalation von Hg (sogar sehr rasch) u. durch  $As_2O_3$  zur Heilung gebracht werden, was um so bemerkenswerter wäre, als mit letzterem bei Nagana mit anderer Applikationsart nichts erreicht wird. (C. r. soc. de biologie 93. 487—89. Paris, Laborat. de M. LEVADITI.) OPPENHEIMER.

**Benjamin Sacks,** *Beobachtungen über die Gefäßreaktionen des Menschen auf Infundin (Pituitrin), mit besonderer Berücksichtigung des Verhaltens von Capillaren und Venen.* Hypophysenextrakte wirken unmittelbar auf die arteriellen wie venösen Capillaren. (Heart 11. 353—70. 1924. New York, Cardiac. dep. univ. coll. hosp.; Ber. ges. Physiol. 31. 640. Ref. EBEBECKE.) OPPENHEIMER.

**A. D. Macdonald,** *Die Wirkung des Adrenalins am durchströmten Fischherzen.* Pharmakolog.-physiolog. Studien über die Beeinflussbarkeit des Fischherzens (in situ künstlich durchströmt) durch Elektrolyte u. die vegetativen Gifte Pilocarpin, Atropin u. insbesondere Adrenalin. (Quart. journ. of exp. physiol. 15. 69—80. 1925. Plymouth, Marine biol. laborat.; Ber. ges. Physiol. 31. 639—40. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

F. Koelsch und H. Ilzhöfer, *Eine seltene Gelegenheit zur Bleivergiftung*. Bleischädigung bei Arbeitern, die künstliche Chinchillapelze verarbeitet hatten. Diese Pelze werden aus Kaninchenfellen durch Färbung mit Bleiacetat hergestellt u. enthielten auf 100 g Fell 0,81—4,62 g Pb. (Münch. med. Wchschr. 72. 1466 bis 1467.) MEIER.

W. Arndt und P. Manteufel, *Die Turbellarien als Träger von Giften*. Es wird der Nachweis erbracht, daß Auszüge einiger Arten von Strudelwürmern mit physiol. NaCl-Lsg. Giftwrkg. entfalten. Von einigen konnte die geringste tödliche Menge für bekannte Laboratoriumstiere festgestellt werden. (Arbb. a. d. Reichsgesundheitsamt 56. 10—23. Berlin, Bakt. Abt. d. R.G.A. u. Zool. Mus.) OPP.

H. J. Stander, *Eine chemische Studie über einen Fall von Chloroformvergiftung*. Nach Chlf.-Narkosen ist eine an Kohlehydrat reiche (u. Milch), an Fetten arme Diät zu empfehlen. (Bull. of the JOHNS HOPKINS Hosp. 35. 46—49. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 637. Ref. SCHÜBEL.) OPFENHEIMER.

## G. Analyse. Laboratorium.

Erich Müller und F. Friedrichs, *Ein praktisches Gassaugrohr*. Verbesserung des Gassaugrohrs (vgl. MÜLLER, Ztschr. f. Elektrochem. 26. 76; C. 1920. II. 549), bei der der Hahn zwei entgegengesetzt konisch gebohrte Löcher hat, wodurch der Hahn wesentlich kleiner gebaut werden konnte. Das Gas geht auch durch ein enges Loch, wenn das Sperrwasser durch das zweite abfließen kann. Der Verbindungsstutzen ist über dem Hahn angebracht. Zum Vergleichen zweier Gas-mengen (bei elektrol. Arbeiten) kann man 2 Rohre in einer pneumat. Wanne aufstellen u. mit einem einzigen Niveaugefaß durch ein Dreiwegstück verbinden. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 724—25.) JUNG.

R. Schwarz, *Filterkonusse aus porösem keramischem Material*. Die Porzellan-manufaktur W. HALDENWANGER, Spandau, stellt einen Konus aus hochporöser M. her, der anstelle eines Papierfilters in einen Trichter eingesetzt wird; zum Absaugen wird ein konischer Gummiring um den oberen Rand gelegt. Die Filtergeschwindigkeit ist wenig geringer als die eines Papierfilters. Schleimige Ndd. filtrieren glatt; der Nd. läßt sich leicht vom Filter abheben. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 748.) JUNG.

Gustav F. Hüttig und Hans Kükenthal, *Quarzgeräte mit filtrierenden Böden*. (Vgl. HÜTTIG u. NETTE, Ztschr. f. anal. Ch. 65. 385; C. 1925. I. 2321.) Das Jenaer Glaswerk SCHOTT & GEN. stellt Quarzziegel mit porösen Böden, durchsichtige aus Bergkrystall u. durchscheinende aus Quarzglas her. Der Tiegel behält Gewichtskonstanz, auch bei einer über die analyt. Verff. hinausgehenden Beanspruchung. Die Durchlaufgeschwindigkeit ist  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{2}{3}$  derjenigen der Asbestgoochziegel; ihr entspricht eine höhere Leistung im Zurückhalten feiner Suspensionen. (Chem.-Ztg. 49. 716. Jena, Univ.) JUNG.

W. Friedrichs, *Zur Theorie der Wasserstrahlpumpe*. Es werden allgemein gültige Differentialgleichungen für die Wirkungsweise der Wasserstrahlpumpe abgeleitet u. die Dimensionierung einer Normalpumpe für verschiedene Wasserleitungsnetze sowie die Konstruktion einer Spezialpumpe für hohe Leistung angegeben. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 361—65.) BECKER.

L. Zakarias, *Die Kolloidfiltration. (Druckdialyse und Entquellungsfiltration)*. Vf. verwendet als Stützsubstanz zur Herst. von Kolloidfiltern unglasierte Porzellan-unterlagen (vgl. Kolloid-Ztschr. 35. 179; C. 1924. II. 865). Die in den Capillaren dieser „festen Membran“ befindliche Luft (Capillarluft) bietet bei der Filtration großen Widerstand (Evakuieren u. Verdrängen durch W.). — Als Auflage auf die Porzellanfilter wird 5% Eg.-Kollodiumhaut verwendet („halbfeste Membran“). Die Filtrationsgeschwindigkeit wächst bei derselben halbfesten Membran mit der Poren-

weite der Unterlage. Die Permeabilität, Dehnbarkeit u. Zerreißfestigkeit der Membran hängt ab von der Form, Dicke u. dem Aggregatzustand der Gelmizellen. Durch Adsorption des Kolloids können die Capillaren des Filters verengt werden. — Durch Quellung der Membran werden die Poren erweitert u. die Dichte herabgesetzt. Da dabei auch die Länge der Capillaren vergrößert wird, nimmt die Filtrationsgeschwindigkeit durch Quellung nicht immer zu. — Man kann auch Kolloidfilter ohne halbteste Membran, z. B. mit BaSO<sub>4</sub> u. fester Unterlage herstellen. (Kolloid-Ztschr. 37. 50—58. Prag.)

LASCH.

**John H. Yoe**, *Ein bequemer Reibungsstrmungsmesser für kleine Mengen von strömenden Gasen*. Ein neuer Reibungsstrmungsmesser für Gase wird beschrieben, der, da er ganz aus Glas besteht, für alle Gase geeignet ist u. es gestattet mit sehr kleinen Gasmengen zu arbeiten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 432. Univ. of Virginia.)

REINER.

**G. S. Adair**, *Eine kritische Untersuchung der direkten Methode zur Messung des osmotischen Druckes von Hämoglobin*. Vf. gibt einen Überblick über die bei osmometr. Messungen vorkommenden Abweichungen u. diskutiert die verschiedenen Methoden u. Fehlerquellen derselben. Besonders werden die Kriterien behandelt, welche eine Unterscheidung zwischen den wahren osmot. Drucken von den zeitlich veränderlichen Diffusionsdrucken u. „falschen Gleichgewichten“ gestatten. Vf. beschreibt Verss., in denen es gelingt, in gewissen Lösungsmm. osmometr. Messungen mit *Hämoglobin* auszuführen, welche den 3 Kriterien, nämlich der Beständigkeit, Reversibilität u. Reproduzierbarkeit genügen; die derart gemessenen Drucke können daher als „wahre osmot. Drucke“ gelten. Die Ablesungen bleiben 9 Wochen lang innerhalb 6% konstant; in den Auenfl. sind keine Protein-Zersetzungsprodd. nachzuweisen. Bei strenger Überprüfung der Versuchsbedingungen u. der Einstellung wahrer Gleichgewichtszustände erscheint die beschriebene osmometr. Methode zuverlässig; nach Anwendung verschiedener Korrekturen gibt sie bis auf 0,1 mm genaue Resultate, was einer Gefrierpunktsdepression von einem  $\frac{1}{100.000}^{\circ}$  entspricht. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 108. 627—37. Cambridge, Kings Coll.) FRBU.

**S. B. Leiter**, *Mikroskopbeleuchtung mittels eines Quarzblockes*. Infolge seines geringen Absorptionsvermögens eignet sich ein Quarzblock gut in folgender Anordnung zur Mikroskopbeleuchtung. An Stelle eines Linsensystems, welches das Licht von der Lampe auf den Objektisch wirft, wird ein Quarzstab direkt von der Lampe zum Objektisch geführt. Da das Licht von den Wänden des Stabes nach innen reflektiert wird, wird das Lichtbündel im Stab zusammengehalten, ohne viel an Intensität einzubüßen. Der Verlust ist kleiner, als wenn das Licht von einem Spiegel reflektiert wird. (Journ. Opt. Soc. America 11. 187—89. Schenectady, General Electric Co.)

BECKER.

**Albert Bjrkesson**, *Röntgenstrahlung aus heißen Funken*. Ein Siegbahnseher Vakuumspektrograph wird an eine Funkenkammer angeschlossen u. der Funken mit hohen Kapazitäten gezündet. Bei Verwendung von Ag, Al, Si, S u. Cu als Elektroden u. Gips als Gitterkristall konnten das L-Spektrum des Ag u. die K-Spektren der übrigen Metalle aufgenommen werden. Bei diesen Spektren wurde nicht die geringste Verschiebung oder Verbreiterung der Linien beobachtet. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 413—15. Cal. Inst. of Technology.) BECKER.

**Domingo Giribaldo**, *Rationelle Angabe für die aktuelle Reaktion der Lösungen*. Weil die Srensensche Bezeichnung der aktuellen Rk. mit  $p_H$  begrifflich u. in der Benutzung angeblich Schwierigkeiten bietet, wird vorgeschlagen, sich einer Ausdrucksweise zu bedienen, die im Neutralpunkt den Wert  $\pm 0$ , nach der sauren Seite die Werte bis +16 nach der alkalischen bis -16 hat. Der Ausdruck ist durch  $\log \frac{[H]}{[OH]}$  gegeben u. bekam das Symbol  $lH/OH$ . Da  $\log \frac{[H]}{[OH]} = \log [H] - \log [OH]$  u.  $\log [OH] = \log K_W - \log [H]$  ist, wobei  $K_W$  die Disso-

zationskonstante des W. darstellt, erhält man  $1H/OH = 2 \log H \cdot \log K_W$ . Man hat also den Logarithmus der gefundenen  $[H]$  zu suchen, für diesen die halbe arithmet. Summe von  $1H/OH$  u.  $\log K_W$  einzusetzen u. sucht hierfür den arithmet. Wert, der dem erhaltenen  $\log$  entspricht, denn  $\log [H] = \frac{1H/OH + \log K_W}{2}$ . Beispiele u. ta-

bellar. Vergleiche der alten u. neuen Bezeichnung, die den Vorteil der letzteren dartun sollen. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 652—64. Montevideo, Inst. de Chim.) OPP.

**I. M. Kolthoff**, *Die Titration von Jodid mit Jodat*. Das Verf. von LANG (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 75; C. 1925. I. 2637) liefert bei Nachprüfung genaue Werte, wenn die Fl. an HCl mindestens 1—1,2-n. ist. Persönliche Belastigung durch den HCN wurde auch bei vielen Titrationen täglich nicht beobachtet. Wenn man an Stelle von Stärke als Indicator  $CCl_4$  verwendet u. bis zum Verschwinden der violetten Farbe titriert, kann noch 0,1 mg J bis auf 1% genau titriert werden. Ebenso scharf ist die umgekehrte Titration von Jodat mit Jodid, besonders geeignet zur Mikrotitration von gebundenem Jod. (Pharm. Weekblad 62. 878—82. Utrecht, Univ.) GROSZFELD.

**E. Ott**, *Über exakte gasanalytische Methoden. Die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe*. Vf. schildert unter seiner Leitung ausgeführte Verss. von **Hans Deringer** über die Fehler bei der Best. schwerer KW-stoffe mit rauchender  $H_2SO_4$  u. konz. Br-Wasser. Danach eignet 25%ig. rauchende  $H_2SO_4$  sich besser als konz. Br-Wasser, weil sie bequemer zu handhaben ist, geringere Absorptions- u. Desorptionsfehler verursacht u. das  $C_2H_4$  besser, Bzl. vollständig aufnimmt. Zur Absorption erwies sich eine unbewegte glasstabgefüllte Pipette geeigneter, als eine gewöhnliche bewegte. — Für die Reindarst. von  $CH_4$  u.  $C_2H_4$ , sowie für die Absorption von CO durch ammoniakal.  $Cu_2Cl_2$  werden Verbesserungen angegeben. (Gas- u. Wasserfach 68. 367—69. Zürich.) BÖRNSTEIN.

**H. Deringer**, *Über exakte gasanalytische Methoden. Die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe*. Ausführliche Verss. über Reindarst. der im Leuchtgase enthaltenen Einzelgase u. ihre Einw. auf konz.  $H_2SO_4$  u. Br-W., die sich nicht kurz wiedergeben lassen. (Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. 5. 27—34. 49—57. 72—77. 105—9. 139—47.) BÖRNSTEIN.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**Wilhelm Steuer**, *Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff im Elektrolyt-Wasserstoff des Handels*. Zur Best. des  $O_2$  in Elektrolyt-Wasserstoff benutzt man 2 Hempel- oder Winklerbüretten, die durch eine Quarzcapillare verbunden sind. In der Mitte der Capillare liegt ein Platindraht. Man erhitzt die Capillare mit einem Spärbrenner u. drückt das Gas langsam zweimal hin u. her. Nach Zusatz von  $O_2$  bestimmt man in derselben Weise  $H_2$ . Man kann umgekehrt den  $H_2$ -Gehalt im Elektrolyt- $H_2$  bestimmen. (Chem.-Ztg. 49. 713. Breslau, Techn. Hochsch.) JU.

**G. Heyne**, *Über die Bestimmung kleiner Verunreinigungen in Argon und Stickstoff*. Es werden einige neue Verff. angegeben u. der Genauigkeitsgrad älterer Verff. nachgeprüft zur Best. kleiner Verunreinigungen in Ar u.  $N_2$ , wie sie zum Füllen der Glühlampen dienen. Physikal. Methoden: durch spektr. Unterss. waren noch  $5 \cdot 10^{-3}$  Vol.-%  $H_2$  feststellbar. Die Entladungsspannungen bei der Glimmentladung werden durch  $H_2$  u.  $O_2$  beeinflusst. Bei Messungen des Spitzenentladungsstroms in  $N_2$  lassen sich  $O_2$  u. W.-Dampf erkennen.  $O_2$ , W.-Dampf, KW-stoffe bewirken in  $N_2$  Nachleuchterscheinungen, Ar u.  $H_2$  nicht. Durch Vergleichen der Wärmeleitfähigkeit von reinem Ar u.  $H_2$  mit durch  $H_2$  verunreinigtem Gas ließen sich noch 0,01 Vol.-%  $H_2$  feststellen. Bei Anwesenheit brennbarer Gase wurden diese an Pt als Katalysator verbrannt u. dessen Temp.- oder Wider-



standserhöhung gemessen. Mittels Interferometer (F. LÖWE, Physikal. Ztschr. 11. 1047. [1910]) lassen sich 0,01—0,02 Vol.-%  $H_2$  in  $N_2$  messen. — Chem. Methoden:  $O_2$  wird nachgewiesen, wie bekannt, durch Rauchbildung an P.  $O_2$ ,  $CO_2$  u. W.-Dampf bewirken Anlauffarben bei auf Rotglut erhitzten Wolframdrähten u. machen einen Na-Spiegel blind. Tribrenzcatechinferrosauras Na wird durch Spuren von  $O_2$  rotgefärbt. Qualitativ u. quantitativ wird  $H_2$  nachgewiesen durch Überleiten über CuO u. Wägen des entstandenen W. Die durch Red. bewirkte Grünfärbung der erhitzten  $WO_3$  ist ein empfindlicher Nachweis für  $H_2$ . Erhitztes Cd- u. Ag-Wolfram werden durch  $H_2$  blau infolge  $W_2O_6$ -Bildung.  $H_2$  bildet durch beigemischtes Cl HCl, durch  $AgNO_3$  nachzuweisen. Aus KW-stoffen durch Verbrennen mit  $O_2$  gebildete  $CO_2$  wird in Barytlauge aufgefangen u. titriert. CO,  $C_2H_2$  u.  $C_2H_4$  setzen sich mit  $J_2O_5$  zu  $CO_2$  u. J um, das titriert werden kann. Eine Tabelle enthält die Zusammenfassung über die Untersuchungsmethoden, die Empfindlichkeiten u. Störungen. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 290—92. Berlin, Osram-Konzern, Studiengesellschaft.) SITTIG.

F. Skaupy und F. Bobek, *Die Trennung von Edelgasen durch Gleichstromentladung. Interferometrische Bestimmung von Edelgasgemischen.* Die Beobachtung SKAUPYS, daß sich Edelgase in Gleichstromröhren entmischen, indem sich das schwerer ionisierbare Gas an der Anode anreichert, wurde benutzt zur Ausarbeitung eines Verf., möglichst vollkommen die Edelgase zu trennen. Zur Analyse wurde das bekannte Interferometer von LÖWE (Physikal. Ztschr. 11. 1047. [1910]) verwendet, das gestattete, ein Ar-He-Gemisch bei Drucken bis zu 5 mm auf  $\pm 1/2\%$  genau zu analysieren. Für die Verss. diente als Entladungsröhre ein Glasrohr, dessen beide Enden je eine Glaskugel bildeten, von denen die eine eine Na-Kathode, die andere eine Eisenblechanode enthielt. Das Gasgemisch wurde in der Mitte der mit Gleichstrom von 900 V Netzspannung betriebenen Röhre zugeführt. Die Proben wurden aus den Kugeln mit der Töplerpumpe abgezapft. Zus. des Ar-He-Gemisches, Gasdruck in der Röhre u. Stromstärke wurden variiert. Die Trennung ist um so vollkommener, je geringer der Druck u. je größer die Stromstärke ist. Unter anderen ergab sich bei zwei Verss. bei 5 u. 4 mm Druck, 0,5 u. 0,8 Amp. u. 8 u. 12% Ar-Gehalt in He vollkommene Reinigung von Ar. Bei He-Ne-Gemischen mußten wegen des kleineren Unterschiedes der Brechungsindizes größere Stromstärken u. noch kleinere Drucke angewendet werden. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 284—87. Berlin, Osram-Konzern, Studienges.) SITTIG.

W. W. Loebe und W. Ledig, *Über eine Methode zur Bestimmung des Edelgasgehaltes von Gasgemischen.* Es wird ein Verf. u. eine Apparatur zur Best. des Edelgasgehaltes von Gasgemischen beschrieben, die beruhen auf der Messung des Druckes vor u. nach der Entfernung der Verunreinigungen im Glimmstrom mit Alkalielktrode (vgl. WARBURG, Ann. der Physik 11. 1 [1890]). Das Alkalimetall (K oder Na) wurde aus einem Salpeterbad durch elektrolyt. Leitung durch die auf  $350^\circ$  geheizte Glaswand der Entladungszelle eingeführt. Die zwischen dem Salpeterbad u. der inneren Elektrode des Glasgefäßes angelegte Gleichspannung betrug 500 Volt. Die Methode liefert recht genaue Werte, auch bei geringem Edelgasgehalt, wie z. B. bei Luft (vgl. M. PIRANI u. E. LAX, Ztschr. f. techn. Physik 3. 232 [1922]). (Ztschr. f. techn. Physik 6. 287—90. Berlin, Osram-Konzern.) SITTIG.

S. Aoyama, *Titrimetrische Bestimmung der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure im Gemisch.* Die neutrale Lsg. des Säuregemisches in 50%ig. A. wird mit einer gemessenen Menge  $1/10$ -n.  $AgNO_3$ -Lsg. versetzt, der Nd. abgesaugt u. im Filtrat die überschüssige Ag-Lsg. bestimmt. Verbrauchte Ag-Lsg. =  $a$  ccm. Die wss. Suspension des Ag-Salzes wird mit  $H_2S$  behandelt u. das Filtrat bei unter  $40^\circ$  eingengt. Nun titriert man mit  $1/10$ -n. KOH erst mit Methylorange (verbraucht  $b$  ccm), dann weiter mit Phenolphthalein (verbraucht  $c$  ccm). Bezeichnet man mit

$x, y, z$  die cem  $\frac{1}{10}$ -n. KOH, welche der *Ortho-, Pyro- u. Metaphosphorsäure* entsprechen, so hat man die 3 Gleichungen:

$$3x + 4y + z = a; \quad x + 2y + z = b; \quad 2x + 4y + z = c.$$

(Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 520. 7.)

LINDENBAUM.

Ivar Bang †, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Arsens.* Die Methode ist analog der Methode von KJELDAHL für Best. des N. Das As wird unter Kochen mit HCl als  $\text{AsCl}_3$  in eine Vorlage dest. u. dort titrimetr. bestimmt. Eine Voraussetzung für die Ausführung ist, daß die der Dest. vorangehende nasse Verbrennung der Substanz so geleitet wird, daß bei der Dest. nur As bezw. die Titration nicht störende Stoffe übergehen. Die Ausführung des Verf. ist folgende. In einem 300 cem Kjeldahlkolben wird die Substanz mit 20—22 cem konz. (As-freier)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergossen u. das Gemisch bis zur beginnenden Verkohlung mit einem Mikrobrenner erhitzt. Dann wird aus einem Tropftrichter mit zweifach rechtwinklig gebogenem Ausflußrohr tropfenweise  $\text{HNO}_3$  zugegeben; dies setzt man fort bis die Fl. ganz klar wird u. hellgelb gefärbt ist. Man erhitzt stärker; wird dabei die Fl. wieder braun, so muß der Zusatz von  $\text{HNO}_3$  wiederholt werden, bis alle organ. Substanz verbrannt ist. Die  $\text{HNO}_3$  u. die gebildete Nitrosylschwefelsäure werden nun durch Kochen der mit W. verd. Fl. völlig vertrieben. Für die jetzt folgende Dest. dient als Vorlage ein Freseniuskolben (mit seitlichem Ansatz), der mit 30 cem 20%ig. NaOH (nitritfrei), 100 cem W. u. 2 Tropfen Phenolphthaleinlg. beschickt ist u. in einer Schale mit k. W. steht. Zur Red. der Arsensäure zu dem destillierbaren  $\text{AsCl}_3$  gibt man in den Kjeldahlkolben 30 cem W., 1 Teelöffel Ferrosulfat (oder Mohrsches Salz) u. nach Abkühlen 20 g reines KCl u. 2 g KBr. Der Destillationsaufsatz wird mit Gummistopfen (kein Glasschliff!) mit dem Kolben verbunden. Die Stopfen legt man vorher einige Tage in konz. HCl. Die Dest. setzt man so lange fort, bis die zunächst in der Vorlage auftretende rote Färbung plötzlich wieder verschwindet. Nach Zusatz von  $\text{NaHCO}_3$ , JK u. Stärkelsg. titriert man mit  $\frac{1}{200}$ -n. Jodlg. (1 cem entspr. 0,1875 mg As). — Das Verf. wurde sowohl mit As-Lsgg. als auch mit Geweben (Tapeten, Wollfilz, Teppiche usw.), Harn, Bier, W. u. Nahrungsmitteln ausgeführt. (Biochem. Ztschr. 161. 195—209. Lund, Univ.) HESSE.

W. Jakowenko, *Gasometrische Calciumcarbidmethode zur Bestimmung der Feuchtigkeit.* Durch eine geeignete Vorr. (Abb. in der Quelle) wird 1 g Substanz mit gepulvertem  $\text{CaC}_2$  in Berührung gebracht u. unmittelbar über Hg oder NaCl-Lsg., mit  $\text{C}_2\text{H}_2$  gesätt., aufgefangen. Durch Eintauchen des Reaktionsröhrchens in ein Sandbad von  $100^\circ$  wird die Rk. zu Ende geführt u. abgelesen. Berechnung gemäß Gleichung:  $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ . Das Verf. erfordert einen Zeitaufwand von nur 10—15 Min. Das käufliche Carbid wird auf seinen Wirkungswert mit 0,7—1,0 g  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zuvor eingestellt, Verschiedenheiten in Carbid-sorten des Handels. Mit vorstehender Wasserbest. werden an Mehl, Brot, Butter, Kresollsg., Mörtel genaue Ergebnisse erhalten. Salze mit großer Dampfspannung ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) wurden bei gewöhnlicher Temp. entwässert, andere  $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  erst bei  $100^\circ$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  selbst bei  $150^\circ$  noch nicht. — Bei der Einw. des  $\text{CaC}_2$  auf kolloide Stoffe ist die Gasentw. zuerst heftig, dann abnehmend, auf kristallisierte Hydrate dagegen gleichmäßig mit konstanter Geschwindigkeit. Daher muß die Bindung des W. in beiden Stoffgruppen eine verschiedene (adsorptiv bezw. chem.) sein. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 49. 360—70. Leningrad, Mediz. Militär-Akademie.) GROSZFELD.

Pariselle und Laude, *Über die Mitreißung des Magnesiums durch Aluminium in ammoniakalischem Medium.* Nachdem Vf. gefunden hatten, daß Magnesium in Ggw. von Aluminium qualitativ manchmal unbemerkt bleibt, haben sie den Einfluß der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Menge auf die Fällung untersucht. An einer Lsg. von je  $\frac{1}{200}$  Mol.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  u.  $\text{MgSO}_4$  im Liter wurde bei Verwendung der stets gleichen Menge

$\text{NH}_4\text{OH}$  (4-fache theoret. Menge) folgendes festgestellt: 1.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  allein wird von  $\text{NH}_4\text{OH}$  nicht quantitativ gefällt, sondern erst in Ggw. von überschüssigem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . 2. Schon weniger als 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf 1 Mol.  $\text{MgSO}_4$  genügt, um die Fällung durch  $\text{NH}_4\text{OH}$  zu verhindern. 3. Das Gemisch der Sulfate wird von  $\text{NH}_4\text{OH}$  in Abwesenheit von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vollständig gefällt. In Ggw. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird das Mg so lange quantitativ mitgerissen, als des ersteren Menge 8 Moll. auf jedes Mol. Sulfat nicht überschreitet; bei wachsender  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Menge vermindert sich die Mitreißung u. wird prakt. 0 bei 100 Moll.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf 2 Moll. Sulfatgemisch. — Vf. halten es für wahrscheinlich, daß sich bei Mangel an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Mg-Aluminat (Spinell) bildet. (C. r. d. Acad. des sciences 181. 116—17.)

LINDENBAUM.

Schürmann und Schob, *Bestimmung kleiner Magnesiummengen in Kupfer-Zinklegierungen.* (Mitt. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde. 42. 53—54. — C. 1925. II. 1545.)

GRZENKOWSKI.

James Kendall und Beverly L. Clarke, *Die Trennung der seltenen Erden nach der Ionenwanderungsmethode.* Vf. arbeiten eine Methode zur Trennung von seltenen Erden aus, welche ähnlich einem früher verwendeten Verf. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 458; C. 1925. I. 604) darauf beruht, daß Ionen mit verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit eine lange, mit Agar-Agar gefüllte Röhre durchwandern müssen, wodurch eine teilweise Trennung des schneller wandernden Ions vom langsamer wandernden Ion erzielt wird. Die Verss. werden an Gemischen von *Y-Er*, *Nd-Pr*, *Gd-Sa* durchgeführt u. in allen drei Fällen ein bemerkenswerter Reinheitsgrad erzielt. Bei Verwendung einer Apparatur mit größerer Ausdehnung, um die zu durchlaufende Strecke zu vergrößern, könnte die Reinheit noch gesteigert werden. Die Trennung von *Hf-Zr*-Gemischen nach dieser Methode soll begonnen werden. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 393—400. Columbia Univ.)

BECKER.

Ernst Klima, *Manganbestimmung in mit Kobalt hochlegierten Spezialstählen.* Zu den Ausführungen von MITSCHKE (Chem.-Ztg. 49. 315; C. 1925. I. 2639) teilt Vf. das von WALD ausgearbeitete Verf. zur Best. von *Mn* in *Stahl*, *Roh- u. Spiegel-eisen* mit, das unter dem Namen Volhard-Waldsches bekannt ist. Es sieht ebenfalls den Zusatz von  $\text{MnO}_4^-$ , die jodometr. Rücktitration u. die Verwendung angesäuertes Natriumacetatlg. vor. — Erwiderung von MITSCHKE. Das Volhard-Waldsche Verf. ist für Co-haltige Legierungen unbrauchbar. (Chem.-Ztg. 49. 709. Mähr. Ostrau, C. S. R.)

JUNG.

Wilfred W. Scott, *Bestimmung von Blei in kleinsten Mengen in Backpulver, Kalk, Alaun, Tartraten, Citraten und Carbonaten in Gegenwart von Eisen und Kupfer.* (Vgl. S. 1882.) Die Best. des *Pb* als Sulfid auf colorimetr. Wege gibt genaue Werte in Ggw. von Ca, Al u. wenig Fe u. Cu bei der Unters. von Phosphaten, Chloriden, Sulfaten u. Carbonaten u. von organ. Säuren, im Gemisch mit organ. Stoffen wie Stärke, Mehle u. a. Die Empfindlichkeit des Verf. schwankt bei einer 10 g-Probe von 0,01%—0,0005%. Das Verf. beruht auf der Unlöslichkeit des  $\text{PbSO}_4$  in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ggw. von A. im Vergleich zu den Sulfaten der anderen hier in Betracht kommenden Metalle, die darin l. sind, dem Lösen des unl.  $\text{PbSO}_4$  in ammoniakal.  $\text{NH}_4$ -Acetat u. Überführung in  $\text{PbS}$  durch ein l. Sulfid. Fe u. Al in Form gelatineröser unl. Verb. stören die Lsg. des  $\text{PbS}$  durch ammoniakal.  $\text{NH}_4$ -Acetat, Stärke nach dem Kochen ebenfalls. Fe in der Lsg., auch im Ferrozustande in Ggw. von überschüssigem KCN macht die colorimetr. Best. des *Pb* unmöglich, da es mit einem l. Sulfide  $\text{FeS}$  bildet. Ferrocisen ist in ammoniakal.  $\text{NH}_4$ -Acetat l., was durch Weinsäure erleichtert wird. Ca-Salze stören in der *Pb*-Lsg. nicht, auch Cu nicht, vorausgesetzt, daß vor der Zugabe eines l. Sulfides KCN zugesetzt wurde. (Chem. News. 131, 17—20.)

RÜHLE.

**Eduard Zintl und August Rauch**, *Standardisierung von Titantrichloridlösungen und potentiometrische Titration des Kupfers*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 397; C. 1925. I. 133.) Zur Herst. einer  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{TiCl}_3$ -Lsg. diente eine 15%ig. eisenfreie  $\text{TiCl}_3$ -Lsg. von KAHLBAUM, die mit ausgekochtem W. verd. u. filtriert wurde. Mit 3% freier HCl wurde die hydrolyt. Abscheidung der Titansäure verhindert. Die Titrierfl. wurde in einer  $\text{H}_2$ -Atm. aufbewahrt, ihre Haltbarkeit wird durch die  $\text{O}_2$ -Freiheit des  $\text{H}_2$  bedingt.  $\text{TiCl}_3$ -Lsgg., die aus nicht gereinigtem (Fe-haltigem) Kahlbaum-Präparat hergestellt waren, konnten direkt potentiometr. mit Bichromat titriert u. so eingestellt werden. Die Titrationskurve hat 2 Potentialsprünge, der 1. entspricht der vollständigen Red. des Bichromats, der 2. der des Fe(III)-Salzes. Eine aus reinem  $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hergestellte Maßfl. konnte nicht nach dieser Methode standardisiert werden. — Zur Titerstellung gegen Fe(III)-Salz diente eine ca.  $\frac{1}{10}$ -n. Eisenaunlg. 25 ccm dieser Lsg. wurden mit 110 ccm 30%ig. HCl u. 150 ccm W. versetzt u. in der Hitze unter  $\text{CO}_2$  mit  $\text{TiCl}_3$  titriert, der Potentialsprung zeigt die vollständige Red. des  $\text{Fe}^{+++}$  an. Bei der Rücktitration mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. werden 2 Umschlagpunkte erhalten, der 1. nach Oxydation des überschüssigen  $\text{TiCl}_3$ , der 2. nach Oxydation von  $\text{Fe}^{++}$ . Die zwischen den beiden Umschlagpunkten verbrauchte  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Menge entspricht dem vorhandenen Fe. Durch Wiederholung des Verf. erhält man für dieselbe Eisenmenge mehrere Werte für den  $\text{TiCl}_3$ - u. den  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Verbrauch. Bei der Titerstellung mit der Eisensalzlsg. allein muß vorher der Luft-sauerstoff durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen unter  $\text{CO}_2$  entfernt werden, oder man gibt zu der auf  $80^\circ$  erhitzten Lsg.  $\text{TiCl}_3$ , das entstandene Fe(II)-Salz absorbiert den  $\text{O}_2$ , u. nach 2 Min. wird es durch konz. Bichromatlg. unter potentiometr. Kontrolle wieder oxydiert. Bei der Titration mit  $\text{TiCl}_3$  ergeben sich dann wieder 2 Umschlagpunkte, einer nach der Red. des überschüssigen  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , der 2. nach der Red. von  $\text{Fe}^{+++}$ . Der Endpunkt der Red. stellt sich nur langsam ein. — Schneller u. besser erfolgt die Titerstellung gegen Kupfer-(II)-salzlg. (vgl. ZINTL u. WATTENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3366; C. 1923. II. 76), die Fe-frei gemacht ist u. 4–8% HCl enthält. Der  $\text{O}_2$  muß wie bei der Einstellung gegen Fe(III)-Salz entfernt werden, sonst erhält man zu hohe Werte. Das überschüssige  $\text{TiCl}_3$  wird mit  $\text{KBrO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  potentiometr. zurücktitriert. Cu kann auf diese Weise bei Ggw. von Hg, Pb, Cd, Sn u. As bestimmt werden, wenn nach Entfernung des Luftsauerstoffs die niederen Oxydationsstufen von Hg, Sn u. As vor der Titration mit  $\text{TiCl}_3$  durch  $\text{KBrO}_3$  in die höheren übergeführt werden. Fünfwertiges Sb u.  $\text{Fe}^{+++}$  werden bei der Titration mit dem Cu mitbestimmt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 281 bis 88.)

JOSEPHY.

**Eduard Zintl und August Rauch**, *Potentiometrische Titration des Wismuts bei Gegenwart anderer Metalle*. (Vgl. vorst. Ref.) Die von den Vff. ausgearbeitete Methode zur potentiometr. Titration von Bi (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 397; C. 1925. I. 133) ist auch bei Ggw. anderer Metalle zur Best. von Bi geeignet. So erhält man bei Ggw. von  $\text{Fe}^{+++}$ -Salzen oder  $\text{Cu}^{++}$ -Salzen 2 Potentialsprünge, der 1. entspricht der Red. von  $\text{Fe}^{+++}$  zu  $\text{Fe}^{++}$  bzw. von  $\text{Cu}^{++}$  zu  $\text{Cu}^+$ , der 2. der Red. von  $\text{Bi}^{+++}$  zu Bi, bei Cu geht die Red. noch weiter, ein Teil des  $\text{Cu}^+$  wird durch  $\text{TiCl}_3$  zu Cu red., doch stellt sich dabei ein Gleichgewicht ein. Zusatz von NaCl verhindert die Ausscheidung von Cu mit Bi; in essigsaurer Lsg. läßt sich Bi nicht potentiometr. neben Fe u. Cu bestimmen. Bei Ggw. von Fe- oder Cu-Salzen braucht der  $\text{O}_2$  der Lsgg. nicht durch Auskochen entfernt zu werden, da er vom entstehenden Fe(II)- bzw. Cu(I)-Salz absorbiert wird. Bei der Bi-Titration in salzsaurer oder essigsaurer Lsg. wird bei Abwesenheit von Cu oder Fe 1,2%  $\text{TiCl}_3$  zuviel gebraucht, bei Ggw. von Cu oder Fe beträgt die Abweichung nur 0,6%. Beide Differenzen sind innerhalb der Fehlergrenzen so konstant, daß sie als empir. Korrektionsfaktoren gebraucht werden können. Sie müssen in der Natur der Rk. begründet

sein, denn sie treten auch bei Bi-Proben auf, die nach den Methoden, wie sie für die At.-Gew.-Best. üblich sind, gereinigt sind. — Pb stört die Bi-Titration nicht. Bei Ggw. von Sn läßt sich Bi nur in essigsaurer Lsg. titrieren. Ggw. von Cd stört die Bi-Best. in salzsaurer Lsg. nicht, in h. essigsaurer Lsg. fällt  $TiCl_3$  metall. Cd aus, doch ist die Fällung nicht quantitativ. Da Cd viel unedler als Bi ist, müßte theoret. die Bi-Titration auch in essigsaurer Lsg. ausführbar sein, sie liefert jedoch zu hohe Werte, weil etwas Cd schon mit dem Bi zusammen ausfällt. Bei Ggw. von  $As_2O_3$  erhält man ebenfalls zu hohe Werte, man oxydiert daher zu  $H_3AsO_4$  u. titriert unter Vorschaltung von Fe (III)-Salz. Sb stört sowohl in der 3- als auch in der 5-wertigen Form die potentiometr. Bi-Best. (Ztschr. f. anorg. u. all. Ch. 146. 291—98. München, Bayer. Akademie der Wissensch.) JOSEPHY.

**K. Agte, H. Schönborn und K. Schröter, Über die Bestimmung der Korngröße von Wolframpulver.** Es werden mehrere Verff. zur Best. der Korngröße von Wolframpulver untersucht. Rohe Mittelwerte ergeben sich bei der Feststellung des Klopfvolumens u. der Einschüttdichte. Genauer werden beschrieben 1. die Farbstoffadsorptionsmethode, 2. die Best. durch die Auflösungsgeschwindigkeit mit chem. Mitteln, 3. die Berechnung aus der Fallgeschwindigkeit u. 4. die mkr. Ausmessung der Pulverkörner. Die erste Methode gründet sich auf die Erfahrung, daß die Menge des adsorbierten Farbstoffes der Oberfläche des Pulvers proportional ist. Verss. mit Methylenblau in wss. Lsg. führten nicht zu konstanten Werten wegen geringer Oxydation des Wolframs durch W. Unter den chem. Verff. der Messung der Auflösungsgeschwindigkeit erwies sich als zweckmäßig Schütteln in  $NH_3$  u.  $O_2$  u. Best. der  $O_2$ -Abnahme. Aus Messungen der Fallgeschwindigkeit in W., die eingehend beschrieben werden, wurde die Korngröße berechnet nach der Stokeschen Formel unter der hierfür nötigen Voraussetzung, daß die Teilchen klein genug sind, um mit konstanter Geschwindigkeit, d. h. also nicht beschleunigt zu fallen, u. daß sie einigermaßen kugelförmig sind. Die Ausmessung u. Mkr., wozu die Pulver in weiches Metall (Kupfer) gebettet wurden, erwies sich ebenfalls als brauchbar. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 293—96. Berlin, Osram-Konzern, Studienges.) SITTIG.

**Eduard Zintl und August Rauch, Potentiometrische Titration des Goldes.** (Vgl. HÖNIGSCHMID u. ZINTL, S. 1507.)  $TiCl_3$  reagiert mit  $AuCl_3$  in salzsaurer Lsg. bei gewöhnlicher Temp. ziemlich langsam, bei  $70^\circ$  sehr rasch unter B. von  $Au^{++}$  u. dann Ausfällung von metall. Au, das sich als lehmfarbenedes Pulver absetzt. Bei Ggw. von freiem Halogen entsteht erst nach dessen vollständiger Red.  $Au^{++}$ . Die Potentialkurve hat bei Ggw. von Halogen 2 Sprünge, den 1. bei der Red. des Halogens, den 2. nach der vollständigen Red. zu metall. Au, ein Potentialsprung der die Red. zu  $Au^{++}$  kennzeichnen würde, tritt nicht auf. Trotzdem die Titrationskurve einige Unregelmäßigkeiten aufweist, sind die Umschlagpunkte doch sehr scharf, so daß das Verf. auch zur Best. sehr kleiner Au-Mengen geeignet ist. Die Lsg. muß 4—10% HCl enthalten,  $HNO_3$  darf nicht in der Lsg. vorhanden sein. Um sicher zu sein, daß alles Au als  $Au^{+++}$  in der Lsg. ist, wird vorher mit Bromat oxydiert. Hg, Sn u. Pb stören die potentiometr. Au-Best. nicht. Au u. Cu lassen sich auf diese Weise nebeneinander bestimmen, die  $Cu^{++}$ -Red. setzt erst ein, wenn die  $Au^{+++}$ -Red. beendet ist. Im Fall einer Cu- u. Fe-freien Au-Lsg. kann Titration des Au u. Einstellung der  $TiCl_3$ -Lsg. in einer Operation erfolgen, wenn man der  $AuCl_3$ -Lsg. ein bekanntes Vol.  $CuSO_4$ -Lsg. zur Titerstellung zusetzt.  $Fe^{+++}$  u.  $Au^{+++}$  lassen sich in 5% HCl enthaltender h. Lsg. nicht nebeneinander, sondern nur als Summe bestimmen. Zusatz von viel  $H_3PO_4$  bewirkt Komplexbildung der  $Fe^{+++}$ -Ionen, so daß die Red. zu  $Fe^{++}$  eben nach der vollständigen Red. des  $Au^{+++}$  zu Au beginnt, während der Titration fällt langsam Ti-Phosphat aus. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 256—61. München, Bayer. Akad. d. Wissensch.) JOSEPHY.

H. Michel und G. Riedel, *Die praktische Auswertung der Absorptionsverhältnisse der Edelsteine zu ihrer Erkennung und Bestimmung.* Zur Unterscheidung von Edelsteinen gleicher Farbe, aber verschiedener Art wurden die Absorptionsverhältnisse von einer Hauptfarbe angehörigen Steinen spektr. festgelegt u. eine Serie von Lichtfiltern angefertigt. Bei dem zur Prüfung mit den Lichtfiltern konstruierten App. von der Größe einer Taschenlampe sind mehrere Lichtfilter über der Lichtquelle drehbar montiert. Der App. wird demnächst von den opt. Werken C. REICHERT, Wien VIII, Bennogasse in den Handel gebracht. Durch Kombination mit einer Dichrolope läßt sich ein Unterschied in der Wrkg. der Filter in verschiedenen Schwingungsrichtungen feststellen, ebenso polarisierte Lumineszenzerscheinungen. Eine Tabelle grüner Steine u. ihrer Surrogate ist beigelegt. (Mitteil. „Staatl.“ Techn. Versuchsamts. 14. 46—51. Wien.) JUNG.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Nikolai Bezsonow, *Die Jendrassik-Reaktion für wasserlösliches Vitamin B.* Zur kritischen Untersuchung von Victor. E. Levine. (Vgl. LEVINE, Journ. Biol. Chem. 62. 157; C. 1925. I. 2498.) Prioritätsansprüche für die Behauptung, daß die JENDRASSIK-Rk. für in W. l. Vitamin B nicht spezif. sei, aber von Phenolen, insbesondere o- u. p-Polyphenolen leicht gegeben werde. (Journ. Biol. Chem. 64. 589—90. Colombes, Labor. biol. Chem.) OPPENHEIMER.

Victor E. Levine, *Die Jendrassik-Reaktion für Vitamin B bezüglich der Arbeiten von Bezsonow und von Levine.* Entgegnung auf vorst. Mitt. Betonung der Übereinstimmung gewisser die Rk. mit Ferriferrieyanid gebender Körper bezgl. ihrer Alkaliempfindlichkeit, die ja für Vitamin B typ. sei. (Omaha, School of med. Creighton Univ.; Journ. Biol. Chem. 64. 591—93.) OPPENHEIMER.

Siegfried Gräff, *Der colorimetrische Nachweis von Zelloxydase unter optimalen Bedingungen.* (Zugleich ein Beitrag zur Technik der Gewebefixation.) Histolog.-techn. Angaben über die Oxydaserk. in Gewebsschnitten, besonders über die sog. „Nadi-Rk.“ Bei unter optimalen Bedingungen angestellten Rk. läßt sich zwischen „labilen“ u. „stabilen Oxydasen“ kein Unterschied feststellen. Die Begriffe sind fallen zu lassen. In den verschiedenen Zellen ist der Oxydasegehalt nicht qualitativ, sondern nur quantitativ verschieden. (Zentralbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. 35. 481—87. 1925. Hokkaido. Pathol. Inst. Univ. Sapporo; Ber. ges. Physiol. 31. 713. Ref. JACOBY.) OPPENHEIMER.

L. Rothaler, *Über den Einfluß einiger N-haltiger Stoffe auf Glucosebestimmungen.* Der Einfluß von  $\text{NH}_4$ -Salzen, Asparagin, Glykokoll, Harnstoff, Hippursäure u. Pepton auf Glucosebest. nach den Verf. von ALLIHN-AMBÜHL, RUPP-LEHMANN, v. FELLEBERG, MOHR (BERTRAND), WILLSTÄTTER-SCHUDEL in der Abänderung von AUERBACH-BODLÄNDER u. PAVY-SAHLI wurde nachgeprüft. In den meisten Fällen wurde der Befund erhöht, bei Harnsäure erniedrigt. (Pharm. Zentralhalle 66. 517—20. Bern.) DIETZE.

G. Reif, *Über eine neuartige Anwendung der Phosphorwolfram- und Phosphor-molybdänsäure zur Bestimmung der Harnsäure in Milch und Blut.* Die Zus. Na-Wolframat 3,0, Na-Phosphat 2,0, Molybdänsäure 2,05, W. 25,0 ist für den Nachweis u. die quantitative Best. von Harnsäure in Milch u. Blut besonders geeignet, da die Violettfärbungen klar u. beständig sind. Wss. Harnsäurelsgg. mit stufenweiser Abweichung um je 0,5 mg in 100 ccm liefern eine mehrere Wochen unverändert haltbare Vergleichslsg. Mit diesem Reagens sind noch deutlich nachweisbar (Verdünnungsverhältnis dahinter) Aceton 1:20, Cystin 1:400, Resorcin 1:500, Kreatinin 1:600, Tryptophan 1:800, p-Kresol 1:1200, Kreatin 1:2000, Alloxan 1:4000, Alloxanthin 1:5000, Indol, Skatol 1:250000, Hydrochinon, Brenzcatechin 1:300000, Gallussäure, Gerbsäure, Adrenalin 1:500000, Harnsäure 1:150000.

Die meisten im Blut vorkommenden Stoffe, die die Harnsäurebest. stören könnten, lassen sich durch Ausschütteln mit Chlf. beseitigen. (Biochem. Ztschr. 161:128 bis 138. Berlin, Reichs-Ges.-Amt.)

WOLFF.

**M. Wichert und Fr. Russajewa-Oparina**, *Untersuchungen über den Cholesterin- und Bilirubingehalt des Duodenalsaftes*. Method. Ergänzungen zu den Bestst. von Bilirubin (Hymaus v. d. Bergh) u. Cholesterin (Grigaut). Bei Gewinnung des Duodenalsaftes ist durch HCl-Applikation sofort zu neutralisieren, da sonst Oxydation des Bilirubins. Duodenalsaft zur Cholesterinbest. mit Alkali in alkohol. Lsg. verseift, Ä.-Extraktion, Ä.-Rückstand mit Gemisch von A. u. Alkali übergossen, im Wasserbad getrocknet, anschließend Trocknung bei 100° 1 Stde. lang, Trockenrückstand mit PAc. (3mal) u. dieser Rückstand mit Chlf. extrahiert (Entfernung der Gallenfarbstoffe). Fortfahren wie Originalmethode mit Benutzung des Authenrieth-Colorimeters. Im Weiteren pathogenet. u. diagnost. Ausführungen an Hand der Vers.-Resultate. (Arch. f. Verdauungskrankh. 34. 175—87, 1925. Moskau, Med. Klin. I.; Ber. ges. Physiol. 31. 692—93. Ref. STRAUSS.)

OPPENHEIMER.

**G. Hubert**, *Die mikroskopische Prüfung der organisierten Harnsedimente*. (Neuer modus faciendi der Darstellung.) Bei der mkr. Prüfung der Harnnied. verwendet man gewöhnlich nach dem Dekantieren oder Zentrifugieren eine spitze Pipette. Vf. empfiehlt hierzu leere neue Ampullen von 1 ccm zu verwenden; die damit zu erhaltenden Tröpfchen sind außerordentlich klein u. zur mkr. Besichtigung sehr geeignet. Die Ampullen kann man auch für andere Zwecke in der Mikroanalyse anwenden, ferner für Milch, Blut, Serum, fl. Exsudate u. dgl. (Bull. Sciences, Pharmacol. 32. 412—13.)

DIETZE.

**T. Addis**, *Harnstoffbestimmungen in Blut und Harn*. Reagentien: 1. Ureaselsg. Nicht über 1 Jahr alte Jackbohnen werden zerkleinert. 10 g Pulver mit 100 ccm W.  $\frac{1}{2}$  Stde. in den Brutschrank u. filtriert. Filtrat wird als „Urease“ bezeichnet. Lsg. muß täglich frisch bereitet werden. Zur Inaktivierung wird zu 45 ccm „Urease“ 5 ccm 1%ig. HgCl<sub>2</sub>-Lsg. zugesetzt. 2. Pufferlsg. 180 ccm einer Lsg. aus 1,4%ig. Na-Pyrophosphat u. 0,2%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 90 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH werden mit 45 ccm 0,2%ig. Lsg. von Rosolsäure in 70%ig. A. auf 18 l aufgefüllt. 3. Vergleichslsg.: 100 ccm 0,3%ig. Lsg. von reinem Harnstoff in  $\frac{1}{100}$ -n. HCl werden mit 100 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. NaOH versetzt u. auf 1 l aufgefüllt. 4.  $\frac{1}{100}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>. Titerstellung mit saurem K-Phthalat. 5.  $\frac{1}{10}$ -n. HCl (nur annähernd genau, aber gegen 4. eingestellt). 6. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, gesätt. Lsg. eines NH<sub>3</sub>-freien Präparates. Verf. für Harn: Der Harn wird auf einen Gehalt zwischen 0,3—0,9% Harnstoff gebracht. In 3 Erlenmeyerkolben von 250 ccm kommen je 100 ccm Puffer, 5 ccm Harn, u. wenn Fl. nicht von selbst rosa gefärbt, soviel  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, daß die Rosolsäure eben umschlägt. In Flasche I 2 ccm inaktive „Urease“, in II 2 ccm „Urease“ u. 5 ccm Vergleichslsg., in III 2 ccm „Urease“. 45 Min. bei 20° stehen lassen. In jede Flasche 2 Tropfen 0,5%ig. Methylorangelsg. u. titriert Flasche I mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl. (Erst Farbumschlag, dann Fällung eines Eiweißes aus der „Urease“, dann Umschlag des Methylrots.) Wenn „Urease“ gut ist, dann muß I genau 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl mehr verbrauchen als III. Jetzt Best. des Alkaligehalts des Harns: 2 ccm inakt. „Urease“ zu 100 ccm W., Methylorange u. Rosolsäurezusatz werden titriert, der erhaltene Wert von dem der Best. von I abgezogen. Dieser Harnwert u. der der „Urease“ von der für Kolben III ermittelten Zahl abgezogen, wobei sich die Menge der durch NH<sub>3</sub> aus Harnstoff neutralisierten HCl ergibt. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl entspricht 3 mg Harnstoff. Verf. für Blut: In 2 Durchlüftungsröhre je 2 ccm Blut (Pipette 3mal mit je 2 ccm Pufferlsg. spülen), in 2 andere nur 6 ccm Puffer, dann in alle 4 je 2 ccm „Urease“. Verschuß mit Gummi u. 1 Stde. bei Raumtemp. stehen lassen. In 4 andere Röhre gibt man je 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl, die durch Methylrot stark gefärbt ist u. so viel ausgekochtes W., daß die Schicht 6 cm hoch

ist. Es wird weiter je 1 Urease- u. 1 Säurerohr an den Durchlüftungsapp. (5,5 l pro Min.) hintereinander geschaltet. Ureaserohr im letzten Moment geöffnet u. mit 16 ccm  $K_2CO_3$  (s. o.) u. einigen Tropfen Caprylalkohol beschickt. Nach 30 Min. alles  $NH_3$  übergegangen. Titration durch  $Ba(OH)_2$ . Unterschied im Säureverbrauch der „Urease“ u. der Blut-Ureaserohr-Harnstoffgehalt. (Journ. of laborat. a. clin. med. 10. 402—9. 1925. San Franzisko, Dep. of med. Stanford univ. med. school; Ber. ges. Physiol. 31. 275. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

Aufrecht, *Über Melanin und dessen Nachweis im Harn*. Melaninnachweis im Harn u. Vermeidung von Verwechslungen desselben mit anderen dunkelgefärbten im Harn erscheinenden Stoffen. (Pharm.-Ztg. 70. 1161—62.) MEIER.

Erwin Becher, *Die Diazo- und Urochromogenreaktion im Blutfiltrat bei Niereninsuffizienz, ihre Erklärung und klinische Bedeutung. Ein Beitrag zur Kenntnis des Blutchemismus bei Azotämie*. Bei schwerer Niereninsuffizienz ergibt das Trichloroessigsäureblutfiltrat deutliche Diazo- u. Urochromogenrk. Es entsteht nicht die rote, sondern eine braune Diazork. (sekundäre Farbenrk. bei alkal. Rk.). Die Rk. ist klin. nur zum Nachweis einer schweren Niereninsuffizienz geeignet. Das n. Blutfiltrat zeigt mit Diazobenzolsulfosäure nur eine geringe gelbliche Färbung bei alkal. Rk., die jedoch allmählich u. bei Erwärmen auch bräunlich wird. Wahrscheinlich kommen für die schwache Rk. im n. Blutfiltrat Aminosäuren (Tyrosin u. Histidin) in Frage. Bei schwerer Niereninsuffizienz spielen Mono- u. Diphenole für die Diazork. keine nennenswerte Rolle. Eine gewisse Bedeutung kommt den aromat. Oxyssäuren zu. Einen wesentlichen Anteil der Rk. bilden nicht mit Wasserdampf flüchtige u. nicht in Ä. l. Substanzen, die wahrscheinlich in der Oxyproteinsäurenfraktion enthalten sind. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 148. 10—18. Halle a. S., Med. Klin.) WOLFF.

J. W. Sale, *Bericht über die Radioaktivität von Arzneimitteln und Wasser*. Ausführliche Beschreibung der Bestimmungsmethode mit Abb. des App. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 531—35. Washington, Bureau of Chemistry.) GROSZE.

C. Massatsch, *Zur Kenntnis der Hefepreparate unter Berücksichtigung ihrer Aufnahme in das Arzneibuch*. Die Vorschläge von SCHÖNNIGER (S. 489) werden vervollständigt. 1. *Faec medicinalis* darf keine fremden Bestandteile u. Mk. aufweisen, weder unangenehm noch bitter schmecken oder fischähnlich riechen; bei Best. der Gärfähigkeit sollen 0,5 g Hefe mit 15 ccm Nährlsg. nach 3 Stdn. im Gärrohrchen nach FIEBIG mindestens 5 ccm  $CO_2$  entwickeln. Darf beim Trocknen (100—105°) höchstens 10% an Gewicht verlieren u. beim Verbrennen unter Zusatz von  $NH_4 \cdot NO_3$  höchstens 11% Rückstand hinterlassen. — 2. *Faec pro pilulis*. Darf nicht mehr gärfähig sein; Prüfung im Gärrohrchen. — 3. *Extractum faecis*. Lsg. von 5 g in 45 g W. soll D. 1,035—1,045 haben. 20 ccm der Lsg. zur Prüfung auf As u. Schwermetalle (mit  $H_2S$  bezw.  $AgNO_3$ ) u. zur Identitätsprüfung. Verlust beim Trocknen höchstens 25% u. beim Verbrennen höchstens 31%. (Pharm. Ztg. 70. 1037—38. Charlottenburg.) DIETZE.

J. H. Lorenzen, *Die Prüfung des Natriumchlorids auf einen Gehalt an Eisen*.  $NaCl$  zu sterilen Lsgg. zur intravenösen Injektion darf kein Fe enthalten, da sich die Lsgg. sonst durch Ausföckung trüben. Zur Prüfung auf Fe läßt man 1000 ccm 10%ig.  $NaCl$ -Lsg. 24 Stdn. stehen, filtriert die Lsg. durch Wattepfropfen, sammelt das ausgeschiedene Oxychlorid, wäscht es auf der Watte mit 200 ccm W., kocht die Watte nebst Nd. mit 3 ccm W. u. 1 ccm  $HCl$ , sowie etwas  $KClO_3$ , einige Min. u. prüft die Lsg. mit Ferrocyankalium, sowie mit Rhodanammonium. (Apoth.-Ztg. 40. 819. Berlin-Weißensee, AUGUSTE-VIKTORIA-Krankenhaus.) DIETZE.



## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**W. Heucke**, *Die Dampfwirtschaft in chemischen Betrieben.* (Metallbörse 15. 1877—78. 1905—06. 1933—34.) BEHRLE.

**Hans Th. Bucherer**, *Über die grundlegende Bedeutung der Materialfrage beim Bau von Apparaten für die chemische Industrie.* Vf. weist auf die Wichtigkeit der chem. Materialprüfung hin u. erklärt es für wünschenswert, daß Erfahrungen über die schädigenden Einw. chem. Agenzien auf das Material der App. der Allgemeinheit zugänglich gemacht werden. (Apparatebau. 37. 205—6.) JUNG.

**Julius Müller**, Hannover, *Zerlegung von pulverigen Gemengen verschieden großer Teilchen einfacher oder gemischter Stoffe nach Korngröße*, wobei das Gemenge mit einer wss. Lsg. organ., die Oberflächenspannung des W. erniedrigender Nichtelektrolyte, insbesondere hydrophiler Kolloide, behandelt wird, dad. gek., daß man die Trennung der einzelnen Fraktionen mit Hilfe einer Schleuder bewirkt, welche eine Abführung der einzelnen Fraktionen gestattet, wobei man gegebenenfalls die aus dem pulverigen Gemenge u. der Lsg. der Nichtelektrolyte bestehende Mischung vor dem Schleudern neutralisiert oder schwach alkal. macht. (D. R. P. 417925 Kl. 12d vom 3/6. 1921, ausg. 22/8. 1925.) KAUSCH.

**Elektrische Gasreinigungs-G. m. b. H.**, Charlottenburg, und **H. Rohmann**, Saarbrücken, *Betrieb elektrischer Gasreinigungsanlagen*, dad. gek., daß die Temp. des Rohgases u. die Zusammenballung der in ihm enthaltenen Schwebeteilchen vor dem Eintritt in den Reiniger durch an sich bekannte Methoden, z. B. durch Zusatzstoffe, nach den Angaben von Meßvorr. beeinflußt wird, deren Lage im Gasweg so gewählt ist, daß die auf ihre Angaben von Hand oder selbsttätig erfolgende Beeinflussung die jeweils gemessene Gasmenge trifft. — Es läßt sich auch bei Schwankungen des ursprünglichen Rohgaszustandes eine gleichmäßige ungestörte Abscheidung erzielen, bei der keine Spannungsregelung erforderlich ist. (D. R. P. 416661 Kl. 12e vom 4/11. 1922, ausg. 23/7. 1925.) KÜHLING.

**Koppers Co.**, Pittsburgh, V. St. A., übert. von: **G. E. Seil**, Newark, N. J., *Gasreinigung.* (E. P. 235125 vom 10/6. 1924, Auszug veröff. 29/7. 1925. Prior. 6/6. 1924. — C. 1925. I. 2674.) KAUSCH.

**Elektrische Gasreinigungs-G. m. b. H.**, Charlottenburg, *Einrichtung zum Abreinigen von Sprühelektroden bei der elektrischen Gasreinigung*, mittels einer von ihrem rückwärtigen, durch die Außenwand ragenden Teil elektr. getrennten Stoßstange, dad. gek., daß der zur Trennung erforderliche Isolator in einem Gehäuse angeordnet ist u. daß die für den vorderen Teil der Stoßstange erforderliche Durchtrittsöffnung, die so weit ist, daß Elektrizität zwischen Stange u. Gehäusewand nicht übergehen kann, durch eine an der Stange angebrachte Platte o. dgl. staubdicht verschließbar u. nur während des Reinigungsvorganges selbst vorübergehend geöffnet ist. (D. R. P. 418007 Kl. 12e vom 17/1. 1924, ausg. 20/8. 1925.) KAUSCH.

**Louis B. Fiechter**, Neuwelt b. Basel, *Senkrecht stehendes Trommelfilter für Gase.* 1. Senkrecht stehendes Gasfilter, bei dem das Filtermaterial durch einen als Hohlzylinder ausgebildeten Filterkörper hinabgleitet, den das Gas von innen nach außen durchzieht, dad. gek., daß die Außenseite des Filterkörpers aus treppenartig übereinanderstehenden Ringen u. die Innenseite aus wagerechten ringförmigen Bodenstücken gebildet ist, auf denen das Filtermaterial sich seinem Böschungswinkel entsprechend einstellt. 2. gek., durch eine in der Längsachse des Hohlzylinders angeordnete Drehwelle, die mit Abstreichern zur Abschülung des am meisten mit

Staub beladenen Filtermaterials in Verb. steht. (D. R. P. 418008 Kl. 12e vom 17/5. 1923, ausg. 22/8. 1925.) KAUSCH.

**Hermann Stegmeyer**, Charlottenburg, *Rührwerk mit exzentrisch arbeitendem Flügelrad-Rührwerkzeug*, dad. gek., daß die Achse der Rührwerkzeugs um etwa ein Drittel des Gefäßradius von der Hauptachse des zylindrischen Rührbehälters entfernt u. ortsfest am Gefäßboden angeordnet ist. (D. R. P. 417808 Kl. 12e vom 10/12. 1919, ausg. 26/8. 1925.) KAUSCH.

**Johannes Preß**, Darmstadt, *Walzentrockner*. Der mit zwei oder mehr Walzen, von denen eine verschiebbar ist, versehene Unterdrucktrockner ist dad. ausgezeichnet, daß Antrieb u. Lagerung der Walzen sich im Unterdruckraum befinden, Dampfeingang u. Abwasserabgang der verschiebbaren Walze im Unterdruckraum beweglich mit den festen Rohrleitungen für Dampf u. Abwasser verbunden sind u. die Dampfstopfbuchsen für den Dampf einlaß u. den Wasserauslaß außerhalb des Unterdruckraumes liegen. (D. R. P. 416140 Kl. 82a vom 27/8. 1922, ausg. 8/7. 1925.) OELKER.

**Pilade Barducci**, Mailand, *Einrichtung zum Trocknen* nach Pat. 344009, gek. durch Blasöffnungen in den dem Trockengut zugekehrten Seitenwänden u. Saugöffnungen in den Stirnwänden der Belüftungsvorr. (D. R. P. 417567 Kl. 82a vom 16/4. 1922, ausg. 15/8. 1925. Ital. Prior. 12/9. 1921. Zus. zu D. R. P. 344009; C. 1922. II. 243.) OELKER.

**Techno-Chemical Laboratories Ltd.**, London, *Walzentrockner mit parallelen Rillen in der Oberfläche der Walzen*, dad. gek., daß die Rillen einen dreieckigen Querschnitt besitzen, wobei die anfangs parallelen Seitenwände der Rillen sich nach außen erweitern u. die aneinanderstoßenden Seitenwände benachbarter Rillen einen Grat bilden. — 2. dad. gek., daß zwei zusammenarbeitende Trommeln mit Rillen versehen sind. — Die Rillen können versetzt zueinander sein u. die Grate des einen Walzenkörpers in die Rillen des anderen Walzenkörpers eingreifen. (D. R. P. 417633 Kl. 82a vom 15/10. 1922, ausg. 15/8. 1925. E. Prior. 15/10. 1921 u. 24/4. 1922.) OELKER.

**William Swan Elliott**, V. St. A., *Flüssigkeitreiniger*. Der App. besteht aus der Kombination von zwei Erhitzern, so daß die in der Fl. enthaltene Luft ausgetrieben wird unter bequemer Kontrolle. (F. P. 592004 vom 26/12. 1924, ausg. 22/7. 1925.) KAUSCH.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, (Erfinder: **Alwin Mittasch** und **Josef Jannek**), Ludwigshafen a. Rh.). *Verfahren zur Absorption sowie zur Durchführung katalytischer Reaktionen*. Die Verwendung von alkal. Auszügen aus Humuskohle, d. i. einer Braunkohle von hohem Humingehalt, unmittelbar oder der daraus gewonnenen Trockenprodd. oder der aus ihnen durch Ansäuern erhaltenen Fällungen bzw. der Lsgg. zur Absorption von Gasen, Dämpfen, Fl. u. festen Körpern sowie zur Durchführung katalyt. Rkk. (D. R. P. 418032 Kl. 12e vom 27/2. 1923, ausg. 25/8. 1925.) KAUSCH.

## VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

**G. Gehlhoff**, **O. Ricklefs** und **W. Schreiber**, *Wärmetechnische Untersuchungen am Glasofen*. II. *Die Vergasung von Rohbraunkohle im Siemensgenerator mit Treppenrost*. (I. vgl. Ztschr. f. techn. Physik 5. 278 [1924].) Aus einem mit Rohbraunkohle beschickten *Siemensgenerator* werden an verschiedenen Stellen des Inneren Gasproben entnommen u. analysiert. Gleichzeitig wird mit einem Thermoclement die der Stelle entsprechende Temp. gemessen. Die Ergebnisse werden so dargestellt, daß in das Schema eines Generators Isothermen u. Kurven gleicher CO- u. CO<sub>2</sub>-Konz. gezeichnet werden, die für jede Arbeitsperiode ein verschiedenes Bild geben. An diesen Zeichnungen werden die Bewegungen der Maximaltemp. u.

der Höchstkonz. von CO u. CO<sub>2</sub> studiert. Das CO<sub>2</sub>-CO-Gleichgewicht wird im Prozeß prakt. erreicht. — Die Zus. des Endgases in Abhängigkeit von der Höchsttemp. wird untersucht u. gefunden, daß mit steigender Temp. der Heizwert des Gases ebenfalls steigt. Der chem. Wirkungsgrad der Vergasungsanlage, bezogen auf den oberen Heizwert, wird berechnet u. die Bilanz der bei der Rk. entstehenden Stoffe gezogen. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 338—51.) HANTKE.

G. Gehloff und M. Thomas, *Schnellkühlung von Glas*. An Glasstäben werden die Temp. völliger Entspannung in Abhängigkeit von der Anheizzeit mittels einer opt. Methode bestimmt. Desgleichen wird die Kühltomp., d. h. die Temp., bei der das Glasstück aus dem Ofen entfernt werden kann, ohne daß beim Abkühlen an der Luft neue Spannungen auftreten, in Abhängigkeit von der Kühlgeschwindigkeit festgestellt. Bei diesen Verss. ergibt sich, daß eine für die Kühlung günstigste Entspannungstemp. u. Ausgangstemp. existiert. Es wird weiterhin der Einfluß von *Oxyden*, die in der Glasfabrikation eine Rolle spielen, auf die Entspannungstemp. studiert. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 333—38. Weißwasser, O.-L.) HANTKE.

N. Seljakow, L. Strutinski und A. Krasnikow, *Zur Frage nach der Struktur des Glases*. Erweiterter Inhalt der früheren Arbeit von SELJAKOW u. STRUTINSKI (S. 682), welche durch ausführliche Angaben des Zahlenmaterials ergänzt ist. Die untersuchten Gläser wurden in keinem Fall von kristalliner Struktur gefunden. Die Existenz der krit. Temperaturgebiete im Glas ist auf Molekularänderungen zurückzuführen. Röntgenunterss. zeigen, daß in entglastem Glas keine Kristalle irgend einer SiO<sub>2</sub>-Modifikation enthalten sind, sondern daß die Kristallinterferenzen auf Silicate zurückzuführen sind. Neu wurde die Struktur des *β-Christobalits* bestimmt. Das kub. Elementarparallelepiped enthält 8 SiO<sub>2</sub>-Moll. u. besitzt eine Kantenlänge von 7,1 Å. Die Atomkoordinaten sind: 8 Si (0 0 0), (0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2), (1/2 1/2 0), (1/4 1/4 1/4), (1/4 3/4 3/4), (3/4 1/4 1/4), (3/4 1/4 3/4); 16 O (1/8 1/8 1/8), (3/8 3/8 1/8), (1/8 3/8 3/8), (3/8 3/8 1/8), (7/8 7/8 1/8), (5/8 7/8 3/8), (1/8 5/8 3/8), (5/8 1/8 5/8), (3/8 3/8 5/8), (5/8 3/8 7/8), (1/8 1/8 7/8), (1/8 5/8 5/8), (1/8 7/8 1/8), (3/8 5/8 7/8). Der *α-Christobalit* kristallisiert ebenfalls kub. u. enthält 8 SiO<sub>2</sub>-Moll. im Elementarparallelepiped, dessen Kantenlänge 6,94 Å beträgt. Bei Quarz wurde die bekannte Struktur bestätigt, *Tridymit* konnte nicht bestimmt werden. (Ztschr. f. Physik 33. 53—62. Petersburg, Physikal. Techn. Röntgeninst.) BE.RO.

M. Pirani und H. Schönborn, *Die Bestimmung der elektrischen Durchschlagfestigkeit von Gläsern und keramischen Stoffen*. In die Enden zweier Elektroden wird die zu untersuchende Glasperle eingeschmolzen u. zwischen ihnen eine Spannung von 800 V angelegt. Die Apparatur befindet sich in einem elektr. Ofen, dessen Temp. gemessen wird. Die nach dem Anlegen der Spannung bis zur Entladung verstreichende „Durchschlagszeit“ wird gemessen. Sie ist von der Temp. logarithm. abhängig. Zwischen der Durchschlagstemp., das ist die Temp., bei der nach 10 Sek. die Entladung erfolgt, u. der Leitfähigkeitstemp. (bei der die spezif. elektr. Leitfähigkeit des Glases einen Wert von  $1000 \cdot 10^{-10} \text{ 1}/\Omega \cdot \text{cm}$  besitzt), besteht eine lineare Beziehung. Eine Abweichung von diesem Verhältnis bei höheren Temp. (500 bis 600°) wird durch sprunghafte Zunahme der elektr. Leitfähigkeit erklärt. Die Methode wird auch zur Prüfung *keramischer Stoffe* verwendet u. die dabei erhaltenen Resultate für die Durchschlagstemp. werden angegeben. Auch für diese Stoffe scheint die Beziehung zwischen elektr. Leitfähigkeit u. Durchschlagstemp. zu gelten. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 351—54.) HANTKE.

C. J. Tidy, Cemaes Bay, Anglesey, *Kaltglasur* für Zement, Mörtel o. dgl., bestehend aus einer Mischung von Portlandzement, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. geschmolzenem wasserhaltigem CaCl<sub>2</sub>, welche teilweis oder völlig mittels Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbCrO<sub>4</sub>, Ruß o. dgl. gefärbt sein kann. Gegenstände mit glänzender Oberfläche werden erhalten durch Aufbringen der noch fl. Kaltglasur auf eine Glasplatte oder ähnliche glatte Boden-

fläche einer Form, u. nach teilweisem Erhärten der Glasur Aufbringen des z. B. aus Zement u. Sand bestehenden Füllkörpers. Für matte Oberflächen wird die Glasur auf den eben trocken gewordenen Füllkörper aufgebracht. (E. P. 234707 vom 12/11. 1924, ausg. 25/6. 1925.) KÜHLING.

**Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H.**, Berlin, *Verspiegeln von Glas- oder anderen Oberflächen aus nichtleitenden Stoffen*, dad. gek., daß man diese vor dem Aufbringen der Verspiegelungsfl. mit einer dünnen Formaldehydlsg. behandelt. — Das Verf. ist einfacher als die bekannten Verf. zur Vorreinigung zu verspiegelnder Flächen u. sehr wirksam. (D. R. P. 417787 Kl. 32b vom 19/3. 1922, ausg. 18/8. 1925.) KÜHLING.

**Alphonse Florent Eyssen**, Holland, *Metallisieren von Porzellan und Glas*. Die zu metallisierenden Gegenstände werden, z. B. mittels Sandstrahlgebläses, aufgeraut, u. es wird dann mittels einer Messingbürste eine geringe Menge Glycerin, Glykol o. dgl. auf ihnen verrieben, in welchem etwas AgNO<sub>3</sub> gel. sein kann. Auf dem so erzeugten dünnen Messingbelag kann ein Kupferüberzug dadurch erzeugt werden, daß man den Gegenstand mittels Kupferdrahtes mit einem Stromkreis verbindet u. ihn in einer sauren Lsg. von CuSO<sub>4</sub> gegen eine Platte von Cu als Kathode verwendet. Der Gegenstand kann dann noch versilbert, vernickelt usw. werden. (F. P. 589697 vom 27/11. 1924, ausg. 3/6. 1925. Holl. Prior. 15/2. 1924.) KÜHLING.

**Illinois-Pacific Glass Company**, übert. ven: **Kenneth M. Henry**, San Francisco, *Wiedererhitzen von Glas*. Es wird schnell auf etwa 540° erhitzt, bei dieser Temp. etwa 15 Min. lang erhalten, dann in der Art, daß die Temp. je Min. um 6° sinkt, auf etwa 425° u. von da an rascher abgekühlt. Schlieren verschwinden bei dieser Behandlung. (A. P. 1540264 vom 11/10. 1922, ausg. 2/6. 1925.) KÜHLING.

**C. Pontoppidan**, Holte, und **H. P. Bonde**, Kopenhagen, *Aluminiumzement*. Aluminiumreiche Zemente werden im Drehofen unter Bedingungen gebrannt, unter denen kein Schmelzen eintritt. Zu diesem Zweck wird die Flamme so angeordnet, daß sie die Orte, welche die Zemente durchlaufen, nicht bespült, oder sie wird mit einer Lufthülle umgeben oder mit überschüssiger Luft verd., oder es wird der Teil des Ofens, der den Flammgrund umgibt, gekühlt. (E. P. 235138 vom 11/2. 1925. Auszug veröff. 29/7. 1925. Prior. 5/6. 1924.) KÜHLING.

**Eduard Thirs**, Hamburg, *Herstellung von Bausteinen aus Flugasche*, dad. gek., daß an Stelle von CaO, Zement usw. Leukolith (Anhydrit) als Bindemittel verwendet wird. — Leukolith ist im Gegensatz zu allen bekannten Bindemitteln gegen die in der Flugasche enthaltene SO<sub>2</sub> widerstandsfähig. (D. R. P. 415766 Kl. 80b vom 8/1. 1924, ausg. 29/6. 1925.) KÜHLING.

**Henry Silbermann**, Berlin-Lichterfelde, *Herstellung von Bindemitteln für Zement, Mörtel usw.*, von Klebstoffen sowie von wasserdichtenden Anstrichen unter Verwendung von Zellstoffablauge, dad. gek., daß die Zellstoffablauge allein oder im Gemisch mit anderen Zusätzen, wie Wasserglas, Tonerde-, Natron-, Harzseife, mit Oxydationsmitteln, wie Chlorkalk, Peroxyden usw. behandelt wird. — Die Oxydationsmittel bewirken erhöhte Bindekraft u. Widerstandsfähigkeit gegen Luft-sauerstoff, Feuchtigkeit usw. (D. R. P. 399020 Kl. 80b vom 8/1. 1921, ausg. 28/7. 1925.) KÜHLING.

**Deutsche Ton- & Steinzeug-Werke A.-G.**, Charlottenburg, *Herstellung poröser Körper aus Magnesia*, dad. gek., daß man einer M. aus Magnesiumsilicat MgCO<sub>3</sub> oder Mg(OH)<sub>2</sub> oder ähnlich wirkende anorgan. sowie organ. Magnesiumverb. zusetzt, so daß durch die übliche keram. Behandlung ein Gemisch von Magnesiumsilicat u. MgO entsteht. — Die M. besitzt höchste Widerstandsfähigkeit u. große Plastizität; sie eignet sich auch zur Herst. von Diaphragmen u. dgl. (D. R. P. 416901 Kl. 80b vom 2/7. 1921, ausg. 31/7. 1925.) KÜHLING.

**W. Calderwood**, London, und **A. E. Webb**, Gt. Missenden, England, *Pflaster für Tennisplätze usw.*, bestehend aus gemahlten Muschelschalen u. einem ein fossiles Harz, wie Kopal, ein Mineral- u. gegebenenfalls ein pflanzliches Öl enthaltendem Bindemittel. (E. P. 234714 vom 18/11. 1924, ausg. 25/6. 1925.) KÜHLING.

**C. B. Filbert**, New Orleans, V. St. A., *Asphaltpflaster*. Die vom Staub befreite Straße wird zunächst mit einer Mischung von Asphalt u. leichtem Mineralöl u. dann mit einer Mischung von Asphalt u. schwerem Mineralöl überzogen, welche sich mit der ersten Schicht verbindet. Das Ganze wird schließlich mit Gesteinspulver bedeckt. (E. P. 234891 vom 3/3. 1924, ausg. 2/7. 1925.) KÜHLING.

**Robert Flexer**, Frankreich, *Geformte Massen*. Zement wird mit Knochen- oder Hornmehl oder mit in W. gel. Knochenleim u. mit dem in W. gel. Acetat eines Metalles, vorzugweise Al-Acetat gemischt, u. die breiförmige M. geformt. Nach dem Abbinden besitzen die Erzeugnisse Härte u. Widerstandsfähigkeit der Zementgegenstände, zeichnen sich aber vor diesen durch glatte glänzende Oberflächen aus. (F. P. 589538 vom 14/10. 1924, ausg. 30/5. 1925.) KÜHLING.

**Alexandre Bigot**, Frankreich, *Geformte Massen*. Gläser, Schlacken, vulkan. Gesteine u. dgl. werden gemahlen, mit W. oder wss. Lsgg. von Säuren, Basen oder Salzen behandelt, unter Zusatz von W. u., wenn erforderlich, geringer Mengen klebender Stoffe, wie fester Ton, Wasserglas, Leim, Gummi, Dextrin, Casein o. dgl. geformt, getrocknet u. auf Rotglut erhitzt. Zur Verbilligung können die Rohstoffe vor dem Formen mit Sand, Ziegelmehl o. dgl. vermischt werden. Es werden sehr harte, gegen Einflüsse verschiedener Art sehr widerstandsfähige MM. erhalten, welche glasiert werden können u. als Baustoffe, Gefäße u. dgl. verwendbar sind. (F. P. 589558 vom 22/11. 1924, ausg. 2/6. 1925.) KÜHLING.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**Konrad Hofmann**, *Zum Reduktionsmechanismus der Eisenoxyde im strömenden Gase*. II. (I. vgl. S. 1591.) Auf Grund der Tatsache, daß im *Fe-Hochofenprozess* das  $Fe_2O_3$  leichter reduzierbar ist als das minder hohe Oxyd  $Fe_3O_4$ , hat Vf. Verss. zur Red. von  $Fe_2O_3$  u.  $Fe_3O_4$  mit Hilfe von strömendem H ausgeführt u. festgestellt, daß eine stufenweise Red. — wie sie nach den bekannten Ergebnissen der Gleichgewichtslehre anzunehmen ist — nicht stattfindet. Es werden ferner die Einflüsse behandelt, die den glatten Reduktionsverlauf stören. Die Ergebnisse der Verss. sind in Diagrammen u. Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 38; 715—21. Breslau.) LÜDER.

**O. Fligge**, *Die Verwendung von Schrott im Kupolofen*. Vf. bespricht die Verwertung der verschiedenen Sorten Schrott bei der Erzeugung von Gußeisen im Kupolofen. Um dabei den S-Gehalt niedrig zu halten, wird der Gebrauch einer Soda Asche empfohlen, mit der gute Erfolge erzielt wurden. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 29. 396—99. Berlin.) LÜDER.

**J. H. Whiteley**, *Die Schwankungen des Schwefelgehalts in sauren Siemens-Martin-Stahlschmelzungen*. Vf. untersuchte die Bedingungen, unter denen im sauren Siemens-Martinofen eine S-Aufnahme durch das Bad stattfinden kann u. gelangt zu dem Schluß, daß man während des ganzen Schmelzvorganges eine reduzierende Atmosphäre möglichst vermeiden soll, um die S-Aufnahme hintanzuhalten. (Stahl u. Eisen 45. 1431.) LÜDER.

**Tsutom Kase**, *Das Gleichgewichts-Schaubild des Systems Eisen-Kohlenstoff-Nickel*. Das System Fe-Ni wurde nachgeprüft u. die unbegrenzte Löslichkeit von  $\gamma$ -Fe u.  $\beta$ -Ni ineinander bestätigt. Die Umwandlungstempp. in die bei gewöhnlicher Temp. stabilen Krystallarten wurden nachgemessen. Mit C bildet Ni ein Eutektikum mit 2,22% C, F. 1318°. Bei dieser Temp. nimmt es 0,55% C unter Mischkrystallbildung auf, bei Zimmertemp. nur 0,25% C. Die Existenz eines Nickel-

karbids ist zweifelhaft. Mit steigendem C-Gehalt der Ni-Mischkristalle sinkt die magnet. Intensität, wie deren krit. Punkt. Im ternären System Fe-Ni-C existiert ein binäres Eutektikum aus Fe-Ni-Kristallen u. C, dessen C-Gehalt mit steigendem Ni-Gehalt sinkt. Die Fe-Ni-Kristalle lösen bei gewöhnlicher Temp. mit zunehmendem Ni-Gehalt steigende Mengen C in fester Lsg. auf, bis bei 30% Ni die nun nicht weiter steigende Menge von 0,30% C erreicht wird. Der Gefügebestandteil Zementit existiert bis zu Gehalten von 30% Ni. Die sogenannte A<sub>1</sub>-Umwandlung der Fe-Kristalle sinkt mit steigendem Ni-Gehalt, um bei etwa 10% Ni zu verschwinden. Der C-Gehalt des Eutektoides Perlit sinkt mit steigendem Ni-Gehalt bis auf 0,30% bei 35% Ni. (The science reports of the Tokoku imp. univ. 14. 173—217. Sendai [Japan].) LÜDER.

**Kōtarō Honda**, *Die Bildung von Martensit in Kohlenstoffstählen*. Vf. beschreibt den Zerfall der  $\gamma$ -Fe-C-Mischkristalle (Austenit) in die instabile Form des Martensits u. die stabile des Perlits. Die B. des Martensits u. seine Härte werden besonders berücksichtigt. (The science reports of the Tōkoku imp. univ. 14. 165 bis 172. Sendai [Japan].) LÜDER.

**J. Seigle**, *Prüfungen an zähem Stahl mit kombinierten Beanspruchungen*. Vf. unterwirft Stäbe aus zähem, getempertem sowie aus gehärtetem Stahl einer Behandlung mittels Torsion und gleichzeitiger Längsdehnung sowie Stauchung und beobachtet die Veränderungen der mechan. Eigenschaften der Probestücke. (C. d. r. l'Acad. des sciences 181. 98—99.) FRANKENBURGER.

**Richard Thews**, *Bleischlacken*. (Vgl. S. 982.) (Metallbörse 15. 1798—99. 1853—54. 1909.) BEHRLE.

**A. Sulfrian**, *Die Verarbeitung des Aluminiums*. (Metallbörse 15. 1630—31. 1686—87. 1741—42. 1793—94. 1821—22. 1849—50.) BEHRLE.

**Lucien Leroux**, *Die Edelmetalle. Das Platin*. Es werden besprochen die VV. des Pt (Ural, Kolumbien, Süd-Afrika u. a.), seine Gewinnung u. Trennung von den es begleitenden Metallen, die Verwendungsarten des Pt u. die es ersetzenden Legierungen, sowie die Aufbereitung der Pt-Abfälle. (Ind. chimique. 12. 295—97. 355—56. Paris.) RÜHLE.

**V. Fischer**, *Die Gleichgewichtsbedingungen für Metallegierungen im flüssigen und festen Zustand mit einer Anwendung auf Gold-Silberlegierungen*. Auf Grund der Gibbsschen Forderung, daß im Gleichgewicht die thermodynam. Potentiale gleicher Bestandteile im fl. u. festen Zustand gleich sein sollen, werden sie für Gold u. Silber berechnet. Aus diesen erhält Vf. die Gleichgewichtsbedingungen für beide Stoffe in einer Legierung bei bestimmter Temp. Die Resultate werden mit Versuchsergebnissen von WÜST u. DURRER (Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des Ingenieurwesens, Heft 241, 23 [1922]) verglichen. Zwischen den experimentellen Befunden dieser Autoren u. den Berechnungen des Vfs. besteht eine gute Übereinstimmung. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 103—6.) HANTKE.

**V. Fischer**, *Die Gleichgewichtsbedingungen von Wismut-Cadmium und Blei-Antimon im flüssigen und festen Zustand*. In den Legierungen, mit denen sich die Arbeit beschäftigt, sind die Komponenten im fl. Zustande in allen Verhältnissen mischbar, im festen Zustande dagegen vollständig unl. ineinander. Es werden für diesen Fall die Gleichgewichtsbedingungen berechnet u. die Schmelzdiagramme der Legierungen aufgestellt. Die Resultate werden mit den Versuchsergebnissen von WÜST u. DURRER (Temperatur-Wärmeinhaltskurven wichtiger Metallegierungen, Berlin 1921, 10 u. 22) verglichen. Zwischen beiden Befunden wird eine gute Übereinstimmung konstatiert. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 146—49.) HANTKE.

**Willy Haas**, *Über Aluminiumlegierungen und ihre Verwendung*. Vf. gibt eine kurze Übersicht über einige der gebräuchlichsten Al-Legierungen mit ihren charakterist. Festigkeitswerten. (Gießereiztg. 22. 491—93. Berlin.) LÜDER.

**B. Becker und F. Born**, *Über eine Methode zur Messung der elektrischen Anisotropie in einer Richtung gewalzter Bleche*. Die elektr. Leitfähigkeit anisotroper Bleche wird untersucht u. eine Methode angegeben, die den Vergleich der elektr. Leitfähigkeit in den verschiedenen Richtungen gestattet. Die Verss. mit *Wolframblechen*, die nach einer Richtung gewalzt sind, ergeben einen Unterschied von ca. 5%. Die Messungen scheinen auf eine größere Leitfähigkeit senkrecht zur Walzrichtung hinzudeuten. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 356—58.) HANTKE.

**Th. Neeff**, *Beiträge zur Metalluntersuchung mittels Röntgenstrahlen*. Es wird der Einfluß der verschiedenen Faktoren, welche bei der Durchleuchtung von Metallblöcken mit Röntgenstrahlen eine maßgebende Rolle spielen, bestimmt. Diese sind: Kontrastwrkg., kleine Schwärzungsunterschiede in der photograph. Platte, Wrkg. von Verstärkerfolien, Wrkg. verschiedener photograph. Entwicklungsweisen, Änderung des Brennflecks auf der Antikathode, Spannung an der Röntgenröhre, Fokusdistanz, Wrkg. u. Beseitigung der Streustrahlung, Berechnung u. Konstruktion von Streublenden. Weiter werden Aufnahmen von fehlerhaften dicken Metallstücken unter Innenthaltung dieser Vorsichtsmaßregeln gezeigt. Materialfehler von 0,3 mm in 100 mm Al. u. 0,15 mm in 60 mm Fe können noch sichtbar gemacht werden. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 208—16. 250—58. Stuttgart, Techn. Hochschule.) BECKER.

**H. Weiss**, *Die Verwendung von Röntgenstrahlen zur Untersuchung von Legierungen*. Vf. bespricht die Verwendbarkeit der Röntgenstrahlenanalyse bei metallograph. Unters. u. die dabei gebräuchliche bekannte Methodik. Als Beispiel werden  $\alpha$ -Bronze u. eine Anzahl von *Ag-Au*-Legierungen untersucht.  $\alpha$ -Bronze sind *Cu-Sn*-Legierungen von 0—10% Sn. Es wurde in allen Fällen das Cu regulär flächenzentrierte Cu-Gitter gefunden, in dem die Sn-Atome die Cu-Atome teilweise vertreten. Dabei steigt die Gitterkonstante von 3,604 Å für 0% Sn auf 3,695 Å bei der an Sn gesättigten Bronze an. Proben, welche in Luft u. im Vakuum geschmolzen wurden, zeigten keinen nennenswerten Unterschied. — Die Gitterkonstanten der Mischkristalle der *Ag-Au*-Reihe verhalten sich streng additiv zu den Gitterkonstanten der einzelnen Komponenten. Die früher von MCKEEHAN (Physical Review. [2] 20. 424; C. 1924. I. 746) gefundenen Maxima bei *Ag<sub>3</sub>Au<sub>2</sub>*, *Ag<sub>2</sub>Au<sub>3</sub>* u. *Ag<sub>2</sub>Au*, konnten mit einer genaueren Versuchsanordnung nicht bestätigt werden. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 108. 643—54.) BECKER.

**Robert J. Anderson**, *Untersuchung von Aluminiumblöcken mit Röntgenstrahlen*. Es werden *Al*-Formstücke mit harten Röntgenstrahlen durchleuchtet, um Fehler im Guß aus dem verschiedenen Absorptionsvermögen des *Al* u. der Einschlüsse festzustellen. (Foundry 53. 606—08.) BECKER.

**H. Preußler**, *Zur Frage der bildsamen Formänderung*. Vf. betrachtet die Gesetze, die bei der bildsamen Formänderung maßgebend sind; die reine Formänderungsarbeit u. das ideale Formänderungsgesetz, den Einfluß der Preßflächenreibung, das Gesetz des kleinsten Widerstandes, die Bildsamkeit usw., sowie ihre Anwendung auf die Vorgänge des Schmiedens, Pressens u. Walzens. (Stahl u. Eisen 45. 1422—28. Gerlafingen.) LÜDER.

**Hans A. Horn**, *Über die Schweißung einiger Nichteisenmetalle*. Vf. behandelt die Schweißung verbleiter, verzinkter u. verzinnter Eisenbleche, von *Pb*, *Zn*, *Ni* u. *Neusilber*. (Apparatebau. 37. 218—19. Oberfrohnna, Sa.) JUNG.

—, *Gasausscheidung und fehlerhafte Gußstücke*. Es werden die Ursachen der Gasbildung beim Gießen, der Einfluß der Formsande (trockene u. nasse Formen) besprochen u. einige prakt. Beispiele zur Verhütung von Fehlguß angegeben. (Gießereiztg. 22. 494—98. Berlin.) LÜDER.

**Karl Meller**, *Lichtbogenschweißung von Gußeisen*. Vf. bespricht die verschiedenen Arten der Schweißung von Gußeisen unter besonderer Berücksichtigung

der Lichtbogenschweißung u. ihrer Vorteile. (Zentralbl. d. Hütten- u. Walzw. 29. 392—96. Siemensstadt.) LÜDER.

**E. Fr. Russ**, *Der Induktionsofen zum Schmelzen von Messing*. (Zentralblatt d. Hütten u. Walzw. 29. 311—14. 329—33. — C. 1925. II. 1383.) LÜDER.

**Douglas H. Ingall** und **H. Field**, *Untersuchungen über das Abschleifen beim Hämmern*. Vf. untersuchen die Eigenschaften, welche das Abschuppen des Fe beim Hämmern begünstigen. Diese sind: hoher S- u. Si-Gehalt, eine Temp. von etwa 950°, schnelles vorangehendes Erhitzen, bis sich Anlauffarben zeigen. Die Schuppenbildung scheint durch Oxydation des Metalls hervorgerufen zu sein. (Foundry 53. 618—21.) BECKER-ROSE.

**Hans Cassel**, *Ein Vorschlag zur Minderung der Korrosion in Wasserleitungen, welche aus verschiedenartigen Metallrohren zusammengesetzt sind*. Wenn in einer Wasserleitung ein Cu- u. ein Fe-Teil (Rohr) aneinander stoßen, so setzt eine heftige Korrosion ein. Vf. empfiehlt in solchen Fällen zwischen das Cu- u. das Fe-Rohr ein Stück Pb-Rohr zu setzen, wodurch die EMK zwischen Cu u. Fe zwar nicht herabgesetzt, der elektr. Widerstand des Cu-Fe-Elementes durch die räumliche Entfernung der „Elektroden“ aber so groß wird, daß die die Korrosion hervorruhenden Ströme sehr gering werden. Das Pb ist als indifferenten Körper anzusehen, da es sich mit einer dünnen PbO<sub>2</sub>-Schicht überzieht. (Korrosion u. Metallschutz. 1. 75. Berlin.) LÜDER.

**Erik Liebreich**, *Zur Frage der Entstehungsursachen der punktförmigen Korrosionserscheinungen*. Vf. kritisiert die Ansicht von MC KAY, wonach als Ursache für die Entstehung von punktförmigen Korrosionen in Fe-Röhren (B. von Warzen) die Potentialdifferenz in Betracht kommt, die durch den Konzentrationsunterschied der Lsgg. im Rohr u. innerhalb der Warze entsteht. Da die Korrosionsprodukte alkal. reagieren, ist diese Theorie abzulehnen. Vielmehr bildet sich durch Verunreinigungen oder Ggw. von Chloriden zunächst eine Unterbrechung in der gleichmäßigen Rostschicht im Innern des Rohres. Da der durch die Oxydation des Fe frei gewordene H vom Rost okkludiert wird, liegt ein galvan. Element H-Flüssigkeit-Fe vor, das an der betreffenden Stelle weitere Korrosion einleitet u. Vertiefungen hervorruft. (Korrosion u. Metallschutz. 1. 67—69. Berlin.) LÜDER.

**F. Mylius**, *Die oxydische Kochsalzprobe für Aluminium*. (Korrosion u. Metallschutz. 1. 70—73. — C. 1925. II. 428.) LÜDER.

**Hubert Schulz**, *Über Korrosionen von Eisenröhren durch Wasser im Speisewasservorwärmer (Economiser)*. Vf. gibt einige Betriebsergebnisse bezüglich der Korrosion von guß- u. schmiedeeisernen Röhren im Economiser bekannt. (Korrosion u. Metallschutz. 1. 73—75. Braunschweig.) LÜDER.

**Justin Jeffery**, Chico, Kalifornien, *Schweißen von Gußeisen*. Das Verschweißen erfolgt im Lichtbogen unter Verwendung einer gußeisernen, mit einer Mischung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Borax, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. CaO überzogenen Elektrode, welche das Schweißmittel liefert. Der Überzug entwickelt beim Gebrauch ein Schutzgas. (A. P. 1541507 vom 26/12. 1922, ausg. 9/6. 1925.) KÜHLING.

**Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin-Gesellschaft)**, Berlin, *Aufbereitung von Erzen, Kohle, Graphit*. — Bei der Schwimmaufbereitung der genannten Stoffe wird eine Flotationszelle durch eine schräge Querwand in zwei miteinander durch einen unteren und oberen Spalt in Verb. stehende Kammern geteilt, von denen die untere als Rührzelle, die obere als Schaumzelle derart wirkt, daß das gesamte in der Rührzelle befindliche Material in die Schaumzelle durch den oberen Spalt ausgetragen wird, während Gangart und die übrigen, nicht in den Schaum gegangenen Materialteilchen im Kreislauf durch den unteren Spalt zur Rührzelle wieder zurückfließen, wobei die Zirkulation des Trübestromes in der Schaumzelle



durch eine vor dem oberen Spalt angeordnete verstellbare Leitwand beeinflusst wird. — Es wird nicht nur ein schärferes und gleichmäßigeres Ausbringen als mit den bisher verwendeten App. erreicht, sondern es wird auch der Durchsatz auf das Vier- bis Fünffache erhöht. (D. R. P. 416284 Kl. 1a vom 8/7. 1923, ausg. 22/7. 1925.) OELKER.

**Virgil Miller**, Salt Lake City, und **Henry Duke Ballow**, Levan, Utah, *Behandlung von Erzen*.  $PbCO_3$  u.  $Zn_2SiO_4$  enthaltende Erze werden zwecks Konz. des Pb auf eine Temp. erhitzt, welche genügt, das  $PbCO_3$  in PbO zu verwandeln. Das PbO erfährt dadurch eine Erhöhung des spez. Gewichtes, die zu seiner Trennung von den übrigen Bestandteilen benutzt wird. (A. P. 1546854 vom 29/11. 1924, ausg. 21/7. 1925.) OELKER.

**Fr. Krupp Grusonwerk A. G.**, Magdeburg-Buckau, übert. von: **F. Johannsen**, Clausthal i. Harz, *Aufarbeiten sulfidischer Erze und metallurgischer Erzeugnisse*. Flüchtige Metalle, wie Zn, Pb, Sn, Bi, As, Sb u. dgl. enthaltende Erze usw. werden mit einem Reduktionsmittel, wie Kohle, u. wenn erforderlich, mit einem Erdalkali vermischt u. die Mischungen auf 1250—1400° erhitzt, wobei die genannten Metalle dest., während der Schwefel sich mit dem Erdalkali verbindet. Die Metalle werden während der Dest. oder in einem anschließenden Verf. oxydiert. (E. P. 234826 vom 28/5. 1925, Auszug veröff. 22/7. 1925. Prior. 30/5. 1924.) KÜHLING.

**Ture Robert Haglund**, Schweden, *Metalle oder Legierungen aus oxydieren Erzen*. Zur Red. der oxyd. Erze dienen metall. Ca, Mg, Al, auch Si, Mn, B usw. bzw. deren Carbide, welche durch starkes Erhitzen, zweckmäßig im Lichtbogenofen aus zu Stücken geformten Mischungen der Oxyde dieser Elemente mit Koks, Kohle, Graphit u. dgl. erhalten werden. Die B. dieser Metalle u. ihre Einw. auf die oxyd. Erze, wie Chromit, Eisenerz usw. erfolgt innerhalb eines Ofens, wobei die Bedingungen so gewählt werden, daß die entstehende Schlacke zur Herst. von Portland- oder Aluminiumzement geeignet ist. Gegebenenfalls ist zu diesem Zweck  $SiO_2$  u.  $Al_2O_3$  oder ein an  $SiO_2$  oder  $Al_2O_3$  reicher Stoff zuzusetzen. Als Flußmittel können Sulfide des Ca, Mg oder Al oder Sulfide anderer Elemente, wie  $FeS_2$ , o. dgl., zugesetzt werden, welche mit den oben erwähnten Stoffen Sulfide des Ca, Mg oder Al bilden. Ist die Herst. von Ca, Mg oder Al enthaltender Legierungen beabsichtigt, so sind die Mischungen der Oxyde dieser Metalle mit Koks usw. im Überschuß zu verwenden. (E. P. 589006 vom 15/9. 1924, ausg. 22/5. 1925. Schwed. Prior. 8/10. 1923.) KÜHLING.

**Hans Fleissner**, Österreich, *Behandeln von Eisenerzen*. Die Erze werden unter Überleiten inerte oder chem. wirksamer Gase, z. B. Wasserdampf,  $N_2$  oder Luft, abgeröstet, wobei die beabsichtigte Zersetzung, z. B. die Abspaltung von  $CO_2$  aus Spateisenstein, bei wesentlich tieferer Temp. als in ruhender Atm. erfolgt. Beim Überleiten reduzierend wirkender Gase, z. B. Wasserdampf, oder oxydierender, z. B. Luft, entstehen Erzeugnisse, welche magnet. geschieden werden können. Gegebenenfalls kann abwechselndes Überleiten von reduzierenden u. oxydierenden Gasen angezeigt sein. (E. P. 589473 vom 24/11. 1924, ausg. 29/5. 1925. D. Prior. 28/7. 1924.) KÜHLING.

**L. P. Basset**, Paris, *Gewinnung von Metallen, besonders Eisen und Legierungen aus Erzen*. Gemische der Erze mit Kohle u. gegebenenfalls Flußmitteln werden im Drehofen einer zweizonigen Flamme entgegengeleitet. Die Flamme wird aus Brennstoff, vorzugsweise fein verteilter Kohle u. Luft erzeugt, in der dem Brenner zunächstliegenden Zone wird der Brennstoff zu  $CO_2$  verbrannt; in der zweiten Zone wird diese  $CO_2$  durch überschüssigen Brennstoff zu CO reduziert. In dieser Zone, welche die Erzmischung zunächst durchwandert, findet Red. zu Metall statt, in der folgenden Zone wird letzteres geschmolzen. (E. P. 234853 vom 2/6. 1925, Auszug veröff. 29/7. 1925. Prior. 2/6. 1924.) KÜHLING.

**Anton Apold und Hans Fleissner**, Österreich, *Rösten von Eisenerzen*. Beim Rösten von gegebenenfalls mit Brennstoff vermischten Eisenerzen unter unzureichendem Luftzutritt entsteht CO, welches verbrannt wird. Die erzeugte Wärme dient zum Erhitzen weiterer Mengen abzuröstender Eisenerze. (F. P. 589472 vom 21/11. 1924, ausg. 29/5. 1925. Oc. Prior. 22/10. 1924.) KÜHLING.

**Carl Ehrenberg, Hermann Wiederhold, Fürstenwalde, Carl Krug, Max Gorhard Holsboer, Berlin-Friedenau, Karl Fischer, Zehlendorf, und Studiengesellschaft für Ausbau der Industrie m. b. H. Berlin, Entschwefelungsmittel für Eisen u. sonstige Metalle**, 1. bestehend aus Alkali- u. Erdalkalisalzen der Huminsäuren. — 2. dad. gek., daß die Salze der Huminsäuren vor der Verwendung verschwelt werden. — 3. dad. gek., daß die Salze der Huminsäuren schon beim Verhütten den Erzen zugesetzt werden. — Die Entschwefelung verläuft lebhafter als bei Verwendung anderer Alkali- oder Erdalkaliverbb. (D. R. P. 417448 Kl. 18b vom 28/9. 1923, ausg. 11/8. 1925.) KÜHLING.

**Alexander Zerkowitz, Berlin, Mechanischer Etagenrösten zum Rösten von Pyriten u. dgl.**, dad. gek., daß unter Fortfall besonderer Übertrittsöffnungen für Gas u. Luft, z. B. bei einem Fünfetagenofen, am äußeren Rand des zweiten u. vierten Etagegewölbes eine geringe Anzahl von zugleich Röstgas u. Röstgut überführenden, aus Schamotte oder Fe bestehenden Hülsen eingebaut sind, die mit ihrer Oberkante mit der Gewölbeoberkante abschneiden, aber mit ihrer Unterkante soweit aus dem Gewölbe herausragen, daß noch eine freie Unterfahrung durch die Rechen- bzw. Rührarme der darunterliegenden Röstkammern möglich ist u. in dem dritten u. fünften Etagegewölbe eine trichter- oder zylinderförmige, zentral gelegene, ebenfalls zugleich Röstgas u. Röstgut überführende Hülse angeordnet ist, die wie die ersten mit der Gewölbeoberkante abschneidet u. unterfahren werden kann. — Der Ofen ermöglicht eine leichte Wartung u. bietet günstige Wärmeisolierung. (D. R. P. 415849 Kl. 40a vom 13/11. 1921, ausg. 2/7. 1925.) KÜHLING.

**Alec J. Gerrard, Chicago, übert. von: Samuel Peacock, Wheeling, V. St. A., Herstellung von Eisen und Stahl**. Roherz oder stark schwefelhaltige eisenführende Rohstoffe werden im Hochofen unter Zusatz von verhältnismäßig geringen Mengen CaO u. einem Alkali- oder Erdalkalichlorid, vorzugsweise NaCl oder KCl reduzierend verblasen. Unter B. einer leicht fl. Schlacke u. Abdest. nahezu des gesamten P u. Schwefels entsteht ein Fe, welches 0,1—0,4% C u. nur Spuren Si, P u. Schwefel enthält. Die Schlacke ist zur Glasbereitung geeignet. (A. P. 1533262 vom 6/12. 1922, ausg. 14/4. 1925 u. A. P. 1534244 vom 14/3. 1924, ausg. 21/4. 1925.) KÜHL.

**Anton Titze und Karl Swoboda, Kapfenberg, Steiermark, Beseitigung von Schlackenablagerungen, die beim Gießen von Eisen- und Stahlblöcken vornehmlich an der Oberfläche entstehen**, durch Zugabe eines Gemisches von Thermit u. eines schlackenverdünnenden Mittels, dad. gek., daß als schlackenverdünnender Zusatz Alkalifluoride mit oder ohne Alkalichloride, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkalisilicaten, in die Gußform vor dem Abgießen u. während des Abgießens eingeführt werden. — Es bildet sich eine Schmelze, welche die Schlackenreste rasch u. vollständig löst. (D. R. P. 417344 Kl. 18b vom 28/8. 1924, ausg. 10/8. 1925. Oc. Prior. 30/8. 1923.) KÜHLING.

**American Manganese Steel Company, übert. von: Wesley G. Nicols, Chicago, V. St. A., Hitzebehandlung von Manganstahl**. Der Stahl wird in einen hoch erhitzten elektr. Ofen gebracht, der Heizstrom abgestellt, wieder eingeschaltet, wenn die Temp. des Ofens u. des Stahls sich ausgeglichen haben u. nun allmählich auf die erforderliche Höchsttemp. erhitzt. (Can. P. 241066 vom 20/7. 1923, ausg. 24/6. 1924.) KÜHLING.

**Harry Howard Stout, Douglas, V. St. A., Verwertung kupferhaltiger Schlacken**. Die schmelzfl. Schlacke wird mit Fe vermischt, welches in der Schlacke vor-

handenes Cu aus seinen Verbb. in metall. Form ausscheidet. Es ist zweckmäßig, Fe zu verwenden, dessen F. unterhalb der Temp. der geschmolzenen Schlacke liegt, bei Verwendung höher schm. Fe ist zu vermeiden, daß die Temp. der Schmelze zu weit erniedrigt wird. Zur Beschleunigung der Umsetzung kann man die Mischung mittels hochschm. eiserner Geräte verrühren. (A. P. 1544048 vom 23/11. 1921, ausg. 30/6. 1925.) KÜHLING.

**United Alloy Steel Corporation**, New York, übert. von: **John Thomas Hay**, Kanton, V. St. A., *Beizen von Chromstahl*. Der sorgfältig gewaschene u. gebürstete Stahl wird einige Zeit mit 10%ig. wss. HCl bei etwa 80° erhitzt, gewaschen u. dann 20 Min. mit etwa 40° w. „handelsüblicher“ HNO<sub>3</sub> behandelt. Der Stahl erhält dadurch ein silberglänzendes Aussehen u. wird rostbeständig. (A. P. 1542451 vom 19/1. 1925, ausg. 16/6. 1925.) KÜHLING.

**Siemens & Halske A.-G.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Emil Duhme**, Berlin), *Vorrichtung zur Erzeugung von Elektrolyteisen* unter Verwendung von Magnetfeldern, 1. gek. durch die Anordnung von einem oder mehreren magnet. Feldern, deren D. nach der Kathode hin abnimmt. — 2. dad. gek., daß unterhalb des Gefäßbodens ein oder mehrere Magnete angeordnet sind. — 3. dad. gek., daß Magnete innerhalb des Elektrolytbades angeordnet sind. — Die Verunreinigung des Elektrolyteisens u. die sogenannte Kuospenb. durch anod. frei werdende Kohlenstoff- bezw. Graphitteilchen wird vermieden. (D. R. P. 416082 Kl. 18b vom 23/6. 1923, ausg. 6/7. 1925.) KÜHLING.

**Th. Goldschmidt A.-G.** (Erfinder: **Ludwig Schertel**), Essen-Ruhr, *Verhüttung von Zinnerzen mit wertvollen Nebenbestandteilen*, dad. gek., daß man das Erz nacheinander 2 an sich bekannten Behandlungsweisen unterwirft, nämlich 1. einer reduzierenden Erhitzung auf eine noch nicht zum Zusammensintern der Gangart führende Temp. mit sich daran anschließender Auslaugung des durch die reduzierende Erhitzung in metall. Form übergeführten Sn, u. 2. ein Verschmelzen unter Zusatz von die wertvollen Bestandteile an sich ziehenden Stoffen, behufs Überführung der wertvollen Bestandteile, wie z. B. Ag, in eine Pb-Ag- oder eine Cu-Ag-Legierung o. dgl. — Das Auslaugen des metall. Sn erfolgt mittels geeigneter Lösungsm., wie HCl, SnCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, ein Oxydationsmittel enthaltende Natronlauge oder, vorzugsweise, chlorhaltiger HCl. (D. R. P. 417741 Kl. 40a vom 3/5. 1923, ausg. 19/8. 1925.) KÜ.

**Joseph T. Terry**, Alhambra, **James E. Lacy** und **Richard H. Lacy**, Los Angeles, Kalifornien, *Behandlung von Kupfererzen*. Kupfer- u. gegebenenfalls Silberverb., wie Carbonate, aber keine Sulfide enthaltende Erze werden fein gepulvert, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, u. CaO, CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o. dgl. zugegeben. In die Mischung wird Acetylen geleitet u. das Erzeugnis unter Verwendung von Kreosot oder Kresol als Schaummittel dem Schaumschwimmverf. unterworfen, wobei die Acetylide übergehen. (A. P. 1541292 vom 29/10. 1924, ausg. 9/6. 1925.) KÜ.

**Joseph T. Terry**, Alhambra, **James E. Lacy** und **Richard H. Lacy**, Los Angeles, Kalifornien, *Anreicherung von Kupfererzen*. Kupfer als Metall enthaltendes Erz wird fein zerkleinert, mit einer wss. ammoniakal. Lsg., welche etwas gel. Cu enthält, übergossen, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> eingeleitet u. das Erzeugnis dem Schaumschwimmverf. unterworfen. Während der Behandlung mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bedecken sich die Kupferteilchen des Erzes mit einer dünnen Schicht von Acetylenkupfer, welche ihre Abtrennung von der Gangart usw. mittels des Schaumschwimmverf. wesentlich erleichtert. (A. P. 1541293 vom 29/10. 1924, ausg. 9/6. 1925.) KÜHLING.

**Joseph T. Terry**, Alhambra, **James E. Lacy** und **Richard H. Lacy**, Los Angeles, Kalifornien, *Aufarbeiten von Erzen*. Cu, Ag, Hg u. dgl. enthaltende Erze werden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl ansgelaugt, die erhaltene Lsg. mit einem geringen Überschuß von Fe(OH)<sub>3</sub> vermischt, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> eingeleitet u. das entstandene Kupfer-

bezw. Silberacetylid von der Lsg. getrennt. Das Acetylid wird dann mit Wasserglas oder Na<sub>2</sub>S gemischt, getrocknet u. geschmolzen, wobei ohne Explosionsgefahr metall. Cu bezw. Ag entsteht. Statt der Behandlung mit Wasserglas oder Na<sub>2</sub>S können die Acetylide auch der Einw. von SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> oder HCl unterworfen oder im Vakuum erhitzt oder in Säure gel. u. dann elektrolysiert werden. (A. P. 1544197 vom 29/10. 1924, ausg. 30/6. 1925.) KÜHLING.

**Fr. Curtius & Co.**, Deutschland, *Auszichen von Kupfer aus abgerösteten Pyriten*. Die ausreichend zerkleinerten abgerösteten Pyrite werden entweder magnet. geschieden oder durch Sieben in Anteile von verschiedener Korngröße zerlegt. Den nicht magnet. Anteilen u. den kleinstkörnigen Anteilen wird das Cu durch Auslaugen mit gegebenenfalls angesäuertem W. entzogen, die magnet. bezw. grobkörnigen Anteile enthalten das Cu in einer nicht oder schwer auslaugbaren Form u. werden deshalb vor dem Auslaugen chlorierend geröstet. Die nicht auslaugbaren Anteile können auch dadurch auslaugbar gemacht werden, daß man sie mit frischem Pyrit mischt u. die Mischung röstet. (F. P. 589824 vom 28/11. 1924, ausg. 5/6. 1925. D. Priorr. 10/3., 1/5. u. 24/10. 1924.) KÜHLING.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Holland, *Herstellung von Wolframpulver*. Geschmolzene Alkaliwolframate, vorzugsweise WO<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>, oder besser, niedrig schm. Gemische von Alkaliwolframat, z. B. die bei etwa 500° schm. eutekt. Mischung von WO<sub>4</sub>Li<sub>2</sub> u. WO<sub>4</sub>K<sub>2</sub> oder eine bei 650° schm. Mischung von WO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> u. WO<sub>4</sub>K<sub>2</sub> werden, zweckmäßig in Quarzgefäßen mit Wolfram Elektroden, etwa 2,75 V u. etwa 5 Amp. je qcm bei oberhalb 900° liegenden Temp. elektrolysiert. Um das Entstehen von Wolframbronzen zu verhindern, ist etwas Ätzalkali oder Alkaliperoxyd zuzugeben. (F. P. 589601 vom 24/11. 1924, ausg. 2/6. 1925. Holl. Prior. 27/6. 1924.) KÜHLING.

**Gösta Sandström**, Berlin, *Heizkörper für aluminothermische Reaktionen*, 1. dad. gek., daß sie als Hohlkörper ausgebildet sind u. aus oxydulfreiem Cu, Ag, Nickelstahl oder Monelmetall bestehen. — 2. Hohlkörper nach Anspruch 1 als Glühpistons für Glühkopffrohlmotoren u. dgl., dad. gek., daß der in das Innere des Glühkopfes ragende Teil des Glühpistons aus Ag, Chromnickelstahl oder Monelmetall besteht, während der außerhalb liegende Teil des Glühpistons aus einem anderen, die Wärme gut leitenden Material besteht. (D. R. P. 417713 Kl. 40a vom 19/6. 1923, ausg. 17/8. 1925.) KÜHLING.

**Brodde E. F. Rhodin**, Caldwell, V. St. A., *Magnesium aus Legierungen*. Legierungen von Mg mit alkalil. Metallen, wie Zn, werden in geschmolzenes Alkali getragen, die Mischung bis zum Eintritt der exotherm. verlaufenden Rk. erhitzt u. das sich auf der Oberfläche sammelnde Mg abgeschöpft. Das Metall ist sehr rein. (A. P. 1539955 vom 13/5. 1924, ausg. 2/6. 1925.) KÜHLING.

**Friedrich Lau**, Lüneburg, *Reinigung von Edelmetallabfällen*, dad. gek., daß die Abfälle mit Borax, NaNO<sub>3</sub>, u. einer reichlich bemessenen Menge von NH<sub>4</sub>Cl verschmolzen werden. — Die Edelmetalle werden als kompakter Regulus erhalten u. können sofort von neuem verarbeitet werden. (D. R. P. 415720 Kl. 40a vom 24/2. 1924, ausg. 29/6. 1925.) KÜHLING.

**American Smelting and Refining Company**, New York, übert. von: **Henry W. Kaanta**, El Paso, V. St. A., *Aufarbeitung Edelmetalle führender Erze*. Die Erze werden mit W. vermahlen, mit Cyanalkali, gegebenenfalls unter Zusatz von Kohleenteer oder einem anderen „collecting“-Mittel anhaltend verrührt, hierauf ein Fällungsmittel, wie Zink- oder Aluminiumstaub, ein Alkalisulfid oder Fällungskohle zugefügt, u. nach erneutem anhaltendem Verrühren unter Zusatz eines Schaummittels, wie Terpentinöl, dem Schaumschwimmverf. unterworfen. (A. P. 1539120 vom 11/6. 1924, ausg. 26/5. 1925.) KÜHLING.

**Aladar Pacz**, Cleveland Heights, V. St. A., *Aluminium-Silicium-Legierungen und Verfahren zu ihrer Veredelung.* (D. R. P. 417773 Kl. 40b vom 14/11. 1920, ausg. 15/8. 1925. A. Prior. 13,2. 1920. — C. 1921. II. 1058.) KÜHLING.

**Antoine Negui**, Frankreich, *Herstellung aluminiumhaltiger Legierungen.* Der höchst schm. Bestandteil der Legierung wird zum Glühen, aber nicht bis zum Schmelzen erhitzt u. eine geringere Menge Al hinzugefügt, wodurch die oberflächliche Oxydschicht des hoch schm. Bestandteils reduziert wird u. infolge der stark exotherm. Rk. das Gemisch schm. Das entstandene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sammelt sich an der Oberfläche u. schützt die Schmelze vor Oxydation. Der Rest des Al u. die weiteren Bestandteile der Legierung werden dann zugegeben. In dieser Weise ist aus einer auf Rotglut erhitzten Mischung von Cu-Ni u. Cu-V durch allmählichen Zusatz von Al u. weiteren Zusatz von Mg eine Al, Cu, Ni, V u. Mg enthaltende Legierung hergestellt worden. (F. PP. 589223 u. 589224 vom 26/1. 1924, ausg. 25/5. 1925.) KÜHLING.

**A. L. Pocock, C. T. Calver und W. H. Watkins**, London, *Metalle und Legierungen.* Um die Eigenschaften bleifreier Metalle oder Legierungen, z. B. Al oder Legierungen von Al u. Cu zu ändern oder andere Metalle, wie Cr, Fe oder W mit ihnen zu legieren, wird unter die Oberfläche der geschmolzenen, zweckmäßig mit einem Flußmittel, wie NH<sub>4</sub>Cl oder Borax, bedeckten Metalle usw. gepulvertes, gegebenenfalls mit Cd, Ca, Cr, Cu, Au, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn o. dgl. gemischtes oder legiertes Te eingeführt. (E. P. 234547 vom 27/2. 1924, ausg. 25/6. 1925.) KÜHLING.

**E. I. du Pont de Nemours & Company**, V. St. A., *Legierungen* bestehend aus 82—96,5% Cu, 3—15% Si u. 0,5—3% Mn. Die Legierungen sind durch große Beständigkeit gegen HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. hohe Zugfestigkeit ausgezeichnet. (F. P. 589307 vom 21/10. 1924, ausg. 27/5. 1925.) KÜHLING.

**International Nickel Company**, V. St. A., *Nickelkupferlegierungen aus sulfidischen Erzen.* Sulfide von Cu u. Ni enthaltende Erze werden in der Bessemerbirne geblasen, dann abgeröstet, bis der Gehalt an Schwefel auf etwa 0,25% verringert ist, zweckmäßig noch h. mit Kohle, Koks, Pech o. dgl. gemischt, geglüht, das Erzeugnis in einen, vorzugsweise elektr. Ofen mit bas. Futter übergeführt u. unter Zusatz eines bas. Mittels, z. B. einer Mischung von gemahlenem Kalkstein u. Flußspat von neuem geglüht, wobei sich der Gehalt an Schwefel auf weniger als 0,01% verringert. (F. P. 589638 vom 25/11. 1924, ausg. 2/6. 1925.) KÜHLING.

**Bert Mace Huff, Harold A. Arnold, Detroit, und Maurice E. Fitzgerald**, Pontiac, V. St. A., *Legierungen.* Die Legierungen, welche in üblicher Weise durch Zusammenschmelzen ihrer Bestandteile gewonnen werden, enthalten bis 50% Co, bis 35% Cr u. bis 15% W, gegebenenfalls neben geringen Mengen Mn, Si, Fe, C, Ni, Ca, Mg u. P; sie sind sehr hart u. zäh, unmagnet. u. besonders zur Herst. schneidender Werkzeuge geeignet. (A. P. 1543921 vom 28/1. 1924, ausg. 30/6. 1925.) KÜHLING.

**Milton John Rosencrantz**, New York, *Legierungen*, bestehend aus 40—80% Ni, 10—30% Cr u. gegebenenfalls 5—15% Si. Zur Herst. werden diese Stoffe in einem feuerfesten Tiegel zusammengeschmolzen u. zu der Schmelze vorher geschmolzenes Ferrozirkonium u. gegebenenfalls Mo in geringerer Menge gegeben. Zr u. Mo dienen anscheinend als Desoxydationsmittel, in der fertigen Legierung finden sie sich nicht. Die Legierungen sollen vorzugsweise mit anderen Legierungen oder mit Metallen verschmolzen werden, deren Festigkeit gegen chem. Einww. u. mechan. Bearbeitbarkeit sie erhöhen. (A. PP. 1544036 u. 1544037 vom 13/6. 1919, ausg. 30/6. 1925.) KÜHLING.

**Henry H. Smith und Anna H. Smith**, Berwyn, V. St. A., *Herstellung von Bronze.* Etwa 40 Teile Sn, 10 Teile Zn u. 1 Teil Phosphorkupfer werden zusammengeschmolzen u. das Erzeugnis, geschmolzen oder in Stücken, zu einer aus 306 Teilen

Cu u. 4 Teilen  $H_2BO_3$  bestehenden Schmelze gegeben. Man kann diese Schmelze auch mit 178,5 Teilen einer früher bereiteten fertigen Mischung verschmelzen. Die Erzeugnisse zeichnen sich durch Gleichmäßigkeit aus u. sind als Lagermetalle gut verwendbar. (A. P. 1544108 vom 11/12. 1923, ausg. 30/6. 1925.) KÜHLING.

Th. Goldschmidt A.-G., Essen-Ruhr, *Hochbleihaltige Lagermetall-Legierung*, gek. durch einen Zusatz von P sowie von Fe in geringen Mengen. — Der Zusatz von P erhöht die Härte u. die Betriebssicherheit der Lager, der von Fe setzt die Sprödigkeit der Legierung herab u. erhöht ihre Zähigkeit. (D. R. P. 417166 Kl. 40b vom 21/4. 1920, ausg. 7/8. 1925.) KÜHLING.

Th. Goldschmidt A.-G., Essen-Ruhr, *Hochbleihaltige Lagermetall-Legierung* gemäß Patent 408229, gek. durch einen mit dem Cu erfolgenden Zusatz von As oder von As u. P. — As übt dieselbe Wrkg. aus wie der P gemäß dem Verf. des Hauptpatentes. (D. R. P. 417337 Kl. 40b vom 18/6. 1921, ausg. 10/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 408229; C. 1925. I. 1526.) KÜHLING.

Westfälische Stahlgesellschaft Ossenberg & Co., Hagen i. W., *Behandlung, besonders Schmelzen von Metallen*. Die Behandlung geschieht unter einer vorzugsweise niedrig schm., aber hoch sd., nicht metall. Schicht, welche zweckmäßig aus Mischungen, besonders eutekt. Mischungen von Halogensalzen, Carbonaten oder Oxyden der Alkali-, Erdalkali- oder Leichtmetalle besteht, denen gegebenenfalls noch Reduktionsmittel zugefügt sind. Das Schmelzen dieser Schicht u. der Metalle erfolgt mittels elektr. Widerstandsheizung; zu diesem Zweck sind die Innenwände des verwendeten Ofens elektr. leitend gemacht, indem sie in einer reduzierenden Atm. bei hoher Temp. mit Aluminiumpulver behandelt worden sind. Das zu behandelnde Metall kann als Elektrode dienen, kann aber auch von den die Elektrizität leitenden Ofenwänden isoliert sein. (Schwz. P. 110000 vom 25/10. 1923, ausg. 1/5. 1925. D. Prior. 31/10. 1922.) KÜHLING.

Georg Götz, München, *Erzeugung eines festhaftenden Kupferüberzuges auf Aluminium* durch Behandeln mit Kupfersulfatlg., dad. gek., daß die Kupfersulfatlg. in kochendem u. konz. Zustand verwendet wird u. der Aluminiumgegenstand vor Einbringen in die Kupfersulfatlg. kurze Zeit mit kochender Kupfernitratlsg. behandelt war. — Auf den so erzeugten Überzug lassen sich andere Metallschichten in bekannter Weise aufbringen. (D. R. P. 416422 Kl. 48b vom 16/5. 1924, ausg. 15/7. 1925.) KÜHLING.

William Guertler, Charlottenburg, *Oberflächenveredelung von Metallen* durch Aufbringen von Überzügen, welche Mo oder W enthalten, wobei die Metallmischung in Pastenform aufgebracht wird, dad. gek., daß in der Paste enthaltene verbrennbare Elemente, deren Anwesenheit bei der späteren Legierung nicht wünschenswert erscheint, z. B. C oder Schwefel, zunächst durch eine Erhitzung in oxydierender Atm. beseitigt werden, worauf dann erst bei hohen Temp. die Red. des Überzugmetalles herbeigeführt wird. Durch das Verf. können Gegenstände aus Ni, Cu, Fe oder deren Legierungen für viele chem. u. dgl. Zwecke verwendbar gemacht werden, für welche sie an sich nicht brauchbar sind. (D. R. P. 416852 Kl. 48b vom 26/4. 1922, ausg. 31/7. 1925.) KÜHLING.

L. D. Hooper, Malvern, England, *Überzüge aus Silicium, Siliciumlegierungen oder Siliciden*. Das Silicium usw. wird aufgespritzt. Erfolgt das Aufspritzen unter hohem Druck u. mit großer Geschwindigkeit, so kann ein Luftstrom als Spritzmittel benutzt werden, bei geringerem Druck u. Geschwindigkeit ist ein nicht oxydierendes Gas, z. B.  $N_2$  oder CO zu verwenden, auch höher zu erhitzen. Wenn die zu behandelnde Oberfläche zur unmittelbaren Aufnahme der Schicht nicht geeignet ist, so ist sie zunächst mit einem Überzug von Pb, Sn, Cu oder Al zu versehen oder es ist mit dem Si usw. ein Flußmittel, wie ein Alkalimetall, -halogenid, -aluminat,

-borat, -oxyd oder -hydroxyd, ein Aluminium- oder ein Zinkhalogenid aufzuspritzen. (E. P. 234969 vom 3/5. 1924, ausg. 2/7. 1925.) KÜHLING.

Harold A. Jackson, Ilderton, Kanada, *Lötflüssigkeit*, bestehend aus einer h. gesätt. Lsg. von ZnCl<sub>2</sub>, welche auf 94 Teile ZnCl<sub>2</sub>, 2 Teile Natriumtetraborat u. 4 Teile Glycerin enthält. (Can. P. 241012 vom 23/8. 1923, ausg. 24/6. 1924.) KÜ.

Ohio Brass Company, V. St. A., *Metallurgisches Verfahren*. (Teilref. nach Schwz. P. 108113 vgl. C. 1925. I. 2653.) Nachzutragen ist: Eine geeignete Erhitzungstemp. ist 649°. Das in der beschriebenen Art abgekühlte Erzeugnis wird durch Sandstrahlgebläse, Säurebehandlung o. dgl. sorgfältig gereinigt u. dann, zwecks *Verzinkung*, entweder in ein auf 420—462° erhitztes Bad von fl. Zn getaucht, nach ausreichender Einw. vom überschüssigen Zn durch Abschleudern o. dgl. befreit u. an der Luft oder durch Eintauchen in W., Öl usw. gehärtet, oder es wird in einer gedrehten Trommel bei 349—377° mit Zinkstaub behandelt. (F. P. 588956 vom 30/7. 1923, ausg. 18. 5. 1925.) KÜHLING.

Akt.-Ges. für Elektrochemie, Westhoven, *Galvanisches Plattieren von Blechen*, dad. gek., daß die Bleche in flacher Lage durch eine Reihe von Walzenpaaren, welche außerhalb des Elektrolyten liegen u. mit dem Kathodenstrom verbunden sind, transportiert werden, während sie innerhalb der Elektrolyten durch Gabeln oder Stangen aus Glas oder anderem isolierendem Material Führung zwischen den Anoden erhalten. — Das Verf. gestattet die Verwendung verschiedener Bäder u. Spülungen in einem stetigen Arbeitsgang. (D. R. P. 415146 Kl. 4a vom 1/8. 1924, ausg. 13/7. 1925.) KÜHLING.

Charles Tschaeppat, Bex, Schweiz, *Elektrolytische Herstellung von Metallblechen*. Die Bleche werden auf einem endlosen, als Kathode dienenden Eisen- oder besser Kupferband erzeugt, das sich über 2 Rollen bewegt u. mit seinem unteren Teil in den Elektrolyten taucht. Nach dem Verlassen des Bades wird das Band durch eine, zweckmäßig elektr. Heizvorr. geführt, wobei der Metallüberzug seine Sprödigkeit verliert, so daß er von der Kathode abgelöst u. auf einer Trommel aufgewickelt werden kann. Die Rückseite der Kathode wird mit einer Isolierschicht bedeckt; statt dessen können längs der Ränder der Kathode auch 2 Reihen von Löchern erzeugt werden, welche mit Isolierstoff gefüllt werden, so daß auf den niedergeschlagenen Blechen Abreiblinien entstehen. (Schwz. P. 109931 vom 2/2. 1924, ausg. 1/5. 1925.) KÜHLING.

Thomas Rutmann, übert. von: Samuel Daniels und Arthur C. Zimmerman, Dayton, V. St. A., *Behandeln von Metallen*. Zwecks Verringerung der Porigkeit u. Erhöhung der Beständigkeit gegen zerstörende Einflüsse werden Al, Mg oder Legierungen dieser Metalle, gegebenenfalls nach vorangehendem längerem Erhitzen auf 500—600° h. oder k. in Wasserglaslsg. getaucht, einige Zeit mit dieser erwärmt, aus der Lsg. entfernt u. mit der anhaftenden Lsg. längere Zeit bei 160 bis 200° erhitzt. (A. P. 1540766 vom 23/2. 1923, ausg. 9/6. 1925.) KÜHLING.

## XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

O. L. Sponsler, *Röntgenstrahlenzerstreuung durch Pflanzenfasern*. Vf. untersucht *Ramie*, *Hanf* u. andere Pflanzenfaserstoffe nach der Pulvermethode mit monochromat. Molybdänstrahlung. Die von ihm vermessenen Netzebenenabstände stimmen mit den von HERZOG u. JANCKE (*Ztschr. f. Physik* 3. 196; C. 1921. I. 564) angegebenen Werten in etlichen Einzelheiten nicht überein. Eine Tabelle, die die Unterschiede zum Ausdruck bringt, ist im Original angegeben. (Nature 116. 243. Los Angeles [Cal.] Univ.) BECKER-ROSE.

**M. Polanyi**, *Ein Dehnungsapparat für Fäden und Drähte*. Es werden einige ältere Festigkeitsprüfer für Fäden u. Drähte beschrieben. Da diese nicht den Anforderungen in bezug auf Empfindlichkeit entsprachen, wurde ein neues empfindliches Meßinstrument zur *Dehnung von Drähten u. Fäden* vom Vf. u. seinen Mitarbeitern konstruiert, das im vorliegenden Aufsatz beschrieben wird. (*Ztschr. f. techn. Physik* 6. 121—24. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für Faserstoffchemie.) HANTKE.

**J. Karger** und **E. Schmidt**, *Über die Dehnung von Einzelfasern und -haaren*. Mit Hilfe des von POLANYI (vorst. Ref.) beschriebenen App. werden Dehnungskurven verschiedener Fasern (*Ramie, Baumwolle, Kamelhaar, Wolle, Naturseide, Viscose*) aufgenommen. Dabei zeigt es sich, daß jede Substanz eine charakteristische Dehnungskurve besitzt. Der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Dehnungskurven wird studiert. Die Kurven einiger Substanzen (z. B. Baumwolle) bleiben in ihrer Lage u. Richtung unverändert; es tritt aber infolge einer Erhöhung der Reißfestigkeit eine Verlängerung der Kurve ein. Bei anderen Substanzen (Wolle, Kamelhaar) ändert sich auch die Form der Kurven. Ein Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit auf den Dehnungsvorgang ließ sich nicht sicher erkennen. Nach zwei Methoden wird der *Elastizitätsmodul* für Seide zu 715 kg/qmm u. für Wolle zu 470 kg/qmm bestimmt. Außerdem wird die Zerreiẞarbeit u. der elast. Anteil an der Bruchdehnung u. Zerreiẞarbeit experimentell festgestellt. (*Ztschr. f. techn. Physik* 6. 124—35. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für Faserstoffchemie.) HANTKE.

**W. Spöttel**, *Über die Ursachen der Allwördenschen Reaktion*. Die über die Rk. gemachten Veröffentlichungen werden besprochen. Mkr. Bilder eigener Versuchsergebnisse werden mitgeteilt. Die Rk. ist unbedingt an die Oberhautzellen gebunden. (*Textilber. üb. Wissensch., Ind. u. Handel* 6. 359—63. 439—40. Halle-Saale.) SÜVERN.

**Friedr. von Höble**, *Württembergische Papiergeschichte*. (Forts. zu Wehbl. f. Papierfabr. 56. 196; C. 1925. I. 2267; Wehbl. f. Papierfabr. 56. 461—66. 608—12. 715—17.) SÜVERN.

**Friedrich von Höble**, *Bayerische Papiergeschichte*. (Forts. v. Papierfabr. 23. 75; C. 1925. I. 1824.) (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- u. Papierchemiker u. Ingenieure 188—91. 262—66. 321—25. 370—73. 388—90.) SÜVERN.

**Pradel**, *Neues von der Sulfitlaugen-Verbrennung*. Beschreibung der Verteilungsvorr. der A.-G. KUMMLER & MATTER, Aarau, Schweiz (D. R. P. 405724) für *Sulfitlauge* zur Verbrennung, die aus einer kugelförmigen Düse, die in einem gekühlten Teil gelagert ist, besteht. D. R. P. 410699 schützt genannter Firma ein Verf. zur Verhütung des Zusammenbackens durch Beimischung eines Gases in fein verteilter Form. (Apparatebau 37. 221—22. Berlin.) JUNG.

**Harold Lionel Brandon**, übert. von: **Arthur George Harrington**, London, England, *Wasserdichtmachen von Geweben*. (A. P. 1535999 vom 1/12. 1924, ausg. 28/4. 1925. — C. 1925. I. 797.) FRANZ.

**Atlas Powder Company**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Gilbert C. Bacon**, Stamford, Connecticut, V. St. A., *Überziehen von Gewebe*. Man überzieht Gewebe, die mit Indanthrenfarbstoffen gefärbt oder bedruckt worden sind, mit einer dünnen Pyroxylinlsg. (A. P. 1545935 vom 3/1. 1925, ausg. 14/7. 1925.) FRANZ.

**Erwin Naefe**, Berlin-Britz, *Verfahren zum Schützen von Rauchwaren, Wolle oder aus Tierhaaren hergestellten Gegenständen gegen Mottenfraß*, dad. gek., daß eine Sb-haltige Seife in Bzn. gel. wird u. zum Imprägnieren verwendet wird. — Z. B. wird Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit konz. KOH erwärmt u. die Lsg. mit Ölsäure oder anderen verseifbaren Fetten versetzt, u. zwar so, daß die Fettsäuren im Überschuß vorhanden sind. Die Lsg. der Seife in Bzn. dient zum Imprägnieren der gegen Mottenfraß



zu schützenden Gegenstände. (D. R. P. 416706 Kl. 451 vom 9/9. 1924, ausg. 24/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Kosmos G. m. b. H. Rud. Pawlikowski, Görlitz, *Plansichter, insbesondere für die Papier- und Zellstoff-Fabrikation*. (D. R. P. 416429 Kl. 55 d vom 22/9. 1922, ausg. 20/7. 1925.) OELKER.

Emerich Markoczi, Budapest, Stephan J. Adam, New York, Felix R. Wiesner und Hugo Mechwart, Budapest, *Erzeugung von Papier aus strohartigen Rohstoffen*. (D. R. P. 413318 Kl. 55 b vom 11/10. 1922, ausg. 7/5. 1925. Ungar. Prior. 14/4. 1922. — C. 1925. II. 503.) OELKER.

American Cellulose & Chemical Manufacturing Company, Ltd., New York, V. St. A., übert. von: Camille Dreyfus, Basel, Schweiz, *Celluloseerzeugnisse*. Man behandelt Cellulose, wie Baumwollgewebe, -garn, Papier usw. mit einer Mischung von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. einer nicht mehr als 15% W. enthaltenden Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Oxalsäure, u. entfernt die Säuren durch Waschen; man behandelt z. B. ein Baumwollgewebe mit einer Mischung von gleichen Teilen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. gewöhnlichem Eg. während 2 Min., dann wird mit W. gewaschen u. die letzten Säurereste durch Behandeln mit sehr verd. NH<sub>3</sub> entfernt, das Gewebe wird dann getrocknet u. erforderlichenfalls gepreßt oder kalandert. (A. P. 1546211 vom 1/2. 1922, ausg. 14/7. 1925.) FRANZ.

Leon Lilienfeld, Wien, *Cellulosederivate*. Man behandelt Cellulosexanthogen-säure oder Cellulosexanthogenate in saurer, neutraler oder alkal. Lsg. mit einer Monohalogenfettsäure, wie Monochloressigsäure,  $\alpha$ -Brompropionsäure,  $\alpha$ -Brombuttersäure; je nach der Menge der verwendeten Halogenfettsäuren erhält man Cellulose-deriv., die in W., wss. Lsgg. von Ammoniak, aliphat. oder aromat. Basen, wss. Alkalien l. sind, aus diesen Lsgg. kann man Kunstfäden, Filme o. dgl. herstellen, als Fällmittel verwendet man Säuren, Essigsäure, saure Salze, Ammoniumsalze, A. oder Aceton. (E. P. 231800 vom 22/5. 1924, Auszug veröff. 27/5. 1925. Prior. 4/4. 1924.) FRANZ.

Charles Frederick Cross, London, und Alf Engelstad, Christiania, Norwegen, *Zellstoff und Lignonkörper aus Holz und holzhaltigen Rohstoffen*. Zu dem Ref. nach D. R. P. 401418; C. 1924. II. 2217 ist nachzutragen, daß die Entfernung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus der wss. SO<sub>2</sub>-Lsg. u. der Lsg. der *Lignonderiv.* durch Fällung mit BaSO<sub>4</sub> als BaSO<sub>4</sub> erfolgt. — Die konz. oder zur Trockne eingedampften Lsgg. der *Lignonderiv.* finden als *Gerbmittel* Verwendung u. zeigen diesbzgl. gegenüber der gewöhnlichen Sulfitcelluloseablauge eine überlegene Wrkg. (E. P. 202016 vom 8/5. 1922, ausg. 6/9. 1923. F. P. 570022 vom 22/8. 1923, ausg. 22/4. 1924.) SCHOTTL.

Friedrich Bergius, Berlin, *Behandlung der bei der Hydrolyse von Cellulose entstehenden Produkte*. Man vermischt die Prodd., z. B. die durch Hydrolyse von Holz erhaltenen Zuckerlsgg. zwecks Abtreibung der zur Hydrolyse benutzten flüchtigen Säuren (HCl), mit einem fl. Hitzeträger, z. B. h. Öl, welcher weder mit den Prodd. homogene Mischungen bildet, noch die flüchtigen Säuren absorbiert, trennt den Hitzeträger nach der so bewirkten Verdampfung des W. u. der Säure von der Fl., erhitzt ihn von neuem in einem Wärmeaustauschapp. u. benutzt ihn dann zum Erhitzen frischer Lsgg. (A. P. 1547893 vom 3/9. 1921, ausg. 28/7. 1925.) OELKER.

Paul Deriveau, Eugène de Fersen, Fernand Fieschi, Edouard Lancesseur, Auguste Potel und Paul Watel, Paris, *Herstellung organischer Säuren aus Natronzellstoffablauge*. Die von Cellulose befreite Ablauge wird mit O<sub>2</sub> oder diesen enthaltenden oder entwickelnden Gasen, mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren, im geschlossenen Gefäß erhitzt. — Zweckmäßig setzt man zu den oxydierend wirkenden Gasen zwecks Verhinderung des Eintrocknens eine genügende Menge Wasserdampf. Als Katalysatoren eignen sich Pt oder andere Metalle dieser Gruppe in beliebiger

Form, Cr, Cu, Co, Mn, Al, Ni, die Oxyde dieser Metalle, Fe-Oxyde, Carbide des Al, Zn u. P, Chloride u. Bromide der Metalle, Salze des Ce, Mn u. Pb. Die Katalysatoren können als solche, in kolloidaler Lsg. oder auf indifferenten Trägern, wie Kieselgur, Asbest, Bimsstein, Koks, Verwendung finden. Die Oxydationsprodd. bestehen aus den Na-Salzen der *Ameisensäure*, *Essigsäure* u. *Oxalsäure*. (F. P. 563747 vom 21/6. 1922, ausg. 12/12. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Johannes M. Kessler**, West Orange, New Jersey, V. St. A., *Wiedergewinnung von Essigsäure in hochprozentiger Form aus Essigsäure enthaltenden Acetylcelluloselösungen*. Man neutralisiert die in einer solchen Lsg. enthaltene, von der Veresterung der Cellulose herrührende, als Katalysator verwendete  $H_2SO_4$  mit Na-Acetat u. sprüht das Gemisch auf eine bewegliche beheizte Oberfläche, erhitzt den hierbei gebildeten Film bis der größte Teil der in ihm enthaltenen freien  $CH_3CO_2H$  verdampft ist u. behandelt den in geeigneter W. zerkleinerten Film zur Entfernung des  $Na_2SO_4$  mit W. — Z. B. wird eine rohe Acetylcellulose, enthaltend 1000 Teile  $CH_3CO_2H$ , 160 Teile Acetylcellulose, 100 Teile W. u. 20 Teile  $H_2SO_4$  mit 36 Teilen Na-Acetat behandelt, bis die gesamte  $H_2SO_4$  in  $Na_2SO_4$  umgewandelt ist. Das Gemisch fließt alsdann auf eine beheizte Trommel oder ein beheiztes endloses Band, die in einer geschlossenen Kammer unter gewöhnlichem oder vermindertem Drucke rotieren bezw. hindurchgeführt werden. Der entstandene dünne Acetylcellulosefilm wird abgezogen. Er enthält nahezu keine freie  $CH_3CO_2H$  mehr. Zur Entfernung des  $Na_2SO_4$ , des Na-Acetats u. des Restes  $CH_3CO_2H$  wird der in kleine Stücke geschnittene Film längere Zeit in W. geweicht. Die freiwerdenden  $CH_3CO_2H$ -Dämpfe werden durch Absaugen oder einen Luftstrom aus der Kammer in einen Kondensator bezw. in eine Absorptionsfl. geleitet, deren Kp. verschieden von demjenigen der  $CH_3CO_2H$  ist, so daß eine Trennung durch Dest. leicht erfolgen kann. (A. P. 1546902 vom 21/5. 1919, ausg. 21/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.**, Elberfeld, und **Fritz Paschke**, Oberbruch, *Wiedergewinnung von Essigsäure in hochprozentiger Form aus Essigsäure enthaltenden Acetylcelluloselösungen*. Man vermischt die Lsgg. mit einer gesätt. Salzlg., preßt die entstandene Gallerte gelinde aus, durchfeuchtet den Preßkuchen mit einer gesätt. Salzlg., preßt ihn stärker aus, durchfeuchtet den Rückstand mit W. u. wiederholt das Auspressen. — Man vermischt z. B. eine 85% freie  $CH_3CO_2H$  enthaltende Acetylcellulose, unter Rühren mit ca. dem gleichen Vol. einer gesätt. Na-Acetatlg. Die entstandene Gallerte wird gelinde ausgepreßt, der Preßkuchen wieder mit gesätt. Na-Acetatlg. vermischt u. stärker ausgepreßt. Der Rückstand wird dann mit W. durchfeuchtet u. noch 2-mal stark ausgepreßt. Die vereinigten Fll. enthalten 50%  $CH_3CO_2H$ . An Stelle des Na-Acetats kann man K-Acetat,  $MgSO_4$  oder andere ll. Salze verwenden. Das Auspressen der Gallerte kann auch durch Ausschleudern ersetzt werden. (E. P. 235727 vom 3/7. 1924, ausg. 16/7. 1925; F. P. 582554 vom 5/6. 1924, ausg. 22/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**British Xylonite Company, Ltd.** und **W. H. Simmons**, Hale End, Essex, *Caseinmassen*. Man vermischt Casein mit einer wss. Emulsion von Kautschuk oder mit Kautschukmilch, so daß das Prod. höchstens 5%, zweckmäßig nur 1—2%, Kautschuk enthält, die Kautschukmilch kann vulkanisiert sein, der M. können bis zu 10% Füll- u. Farbstoffe zugesetzt werden. (E. P. 232011 vom 15/3. 1924, ausg. 7/5. 1925.) FRANZ.

**Georg Honsberg**, München, *Wiederverarbeitung der Abfälle von trockenem gehärteten Kunsthorn aus Casein und Leim* durch Pressen der zerkleinerten Abfälle in erhitzten Formen, dad. gek., daß die Formen während des Pressens evakuiert werden. — Hierdurch wird erreicht, daß die Casein- bezw. Leimteilchen sich zu

einer festen, zusammenhängenden M. vereinigen. (D. B. P. 417456 Kl. 39a vom 14/9. 1923, ausg. 11/8. 1925.) FRANZ.

### XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

**C. H. Lander** und **Margaret Fishenden**, *Rauchloser Heizstoff: Die jetzige Lage und künftige Möglichkeiten.* (Vgl. S. 1114.) Angaben über Menge u. Verteilung der in England geförderten Steinkohlen u. Betrachtungen über die Vorteile der Herst. u. Verwendung von Gas u. Koks oder Halbkoks statt der Rohkohle als Brennstoff. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 375—82.) BÖRNSTEIN.

**W. Groß**, *Aufbereitung von Steinkohlen auf Grund physikalischer Eigenschaften ihrer Gemengteile, dargestellt nach dem gegenwärtigen Stande der Technik.* Bespricht die jetzt üblichen App. u. Verff. der Kohlenaufbereitung: Setzmaschinen, Herdwäsche u. Sandschwimmverf., sowie Flichkraftseparation u. trockene Herdaufbereitung für gröbere Kohlen u. das Schaumschwimm- u. Trent-Amalgamverf. für Feinkohlen u. Schlämme. (Glückauf 61. 917—24; Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 69. 975—80.) BÖRNSTEIN.

**W. R. Chapman**, *Gepulverter Brennstoff für Kessel und Öfen, I.* Vorteile der Staubfeuerung: Anwendbarkeit auf einen großen Bereich verschiedener Brennstoffe, vollständige Verbrennung, einfache Kontrolle u. Regelung, Aufrechterhaltung von Wirkungsgraden über 80% auch bei hoher Überlastung, Möglichkeit plötzlicher Spitzenleistungen. — Höchstgehalt an H<sub>2</sub>O, Feinheitsgrad der Pulverisierung, Förder-, Speise- u. Mischanlagen, Brenner, Anforderungen an den Verbrennungsraum. (Fuel. 4. 340—43. Dep. of Fuel Techn., Sheffield Univ.) WOLFFRAM.

**B. A. Mott**, *Bauarten von Nebenprodukt-Koksöfen.* VII.—IX. Mitt. (VI. vgl. S. 1323.) Beschreibung, Abbildungen u. Schnittzeichnungen folgender Ofenbauarten: „Simplex“, „Huessener“, „Collin“, „Wilputte“, „Koppers“ (mit nach unten konisch verjüngten Kammern), „Becker“, „Otto“, „Simon-Carvès“ u. Piette. (Fuel. 4. 310—21. 344—52. 373—81. Depart. of Fuel Technol., Sheffield University.) WFM.

**E. Audibert** und **A. Raineau**, *Die deutschen Forschungen über die Destillation der Kohle bei niedrigen Temperaturen.* Auszugsweise Wiedergabe der Veröffentlichungen des Kohlenforschungsinstituts in Mühlheim a. Rh. in der „Brennstoffchemie“ u. den „Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle“. Zum Schluß Anerkennung der geleisteten Aufklärungsarbeit u. Bedauern darüber, daß nicht die Gewichtsmengen der erhaltenen Prodd. angegeben u. auch von den deutschen Fabriken, welche nach den neuen Verfahren im Großbetrieb arbeiten, nicht zu erlangen sind. (Fuel. 4. 176—78. 222—26. 255—58. 307—10. 362—66.) WFM.

**Joseph D. Davis**, **P. B. Place** und **P. Edeburn**, *Verkokungswärme von Kohle.* Best. der Reaktionswärme für amerikan. Kohlen verschiedener Art bei Verkokungstemp. bis 650°. Beschreibung der benutzten App. u. der Arbeitsweise (in N-, H<sub>2</sub>- u. CO<sub>2</sub>-Atmosphäre). Vergleich der Ergebnisse mit der Summe der Reaktionswärmen der Einzelvorgänge u. mit derjenigen der mechan. bzw. physikal. trennbaren Einzelbestandteile (*Anthraxylon; Fusain, Durain, Clarain, Vitrain*). (Fuel. 4. 286—99. Bureau of Mines, Pittsburgh.) WOLFFRAM.

**H. O. Askew**, *Bemerkung über die anorganischen Bestandteile einiger Kohlen von Neuseeland.* Es wurde Avoca-, Mossbank- u. Coal Creek Flat-Kohle mit  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u.  $\frac{1}{10}$ -n. MgCl<sub>2</sub>-Lsg. behandelt; es gingen dabei in der Hauptsache verhältnismäßig große Mengen CaO u. MgO in Lsg., SiO<sub>2</sub> nur wenig, Sulfate u. Chloride nur in Spuren. Es findet vermutlich ein Basenaustausch statt von Na<sub>2</sub>O gegen CaO u. MgO aus komplexen Silicaten u. von MgO gegen CaO u. vielleicht auch etwas Na<sub>2</sub>O. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 276. Christchurch [N. Z.]) RÜHLE.

**H. Blomberg**, *Versuche über Feuchtigkeitsaufnahme von Kohlenstaub.* Beim Lagern in wassergesättigter Atmosphäre bei 19° erreichten 3 Proben gepulverter u.

getrockneter Steinkohlen nach 4 Tagen den Gleichgewichtszustand mit 2,5–3% hygroskop. W. Braunkohlen erreichten ihn erst nach 6–8 Tagen mit etwa 10% W. (AEG Mitt. 1925. 260–62.) JUNG.

F. S. Sinnatt und J. G. King, *Einiges über die Teer- und Ölgewinnung aus Steinkohle*. Eine sehr ausführliche Behandlung der bekannten Teer- u. Öldest.-Verf. aus Steinkohle. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 413–24.) REINER.

A. Brittain, F. M. Rowe und F. S. Sinnatt, *Untersuchung über die Teeröl der Tieftemperaturverkokung von Kohle*. (Fortsetzung von S. 1401.) Schätzung der Menge von Naphthenen u. Paraffinen, Best. ungesätt. KW-stoffe, Trennung von Naphthalinen u. Anthracenen, Benzin-KW-stoffe, Phenole oder Hydroxy-Verbb., Phenolester, N<sub>2</sub>-Basen; wss. Destillate, Basen. — Zusammenstellung der Unters.-Ergebnisse bei der Trennung der Bestandteile von zwei Tieftemp.-Ölen durch Extraktionsmethoden. (Fuel. 4. 299–306 u. 337–340.) WOLFFRAM.

Eugen Kárpáti, *Verfahren zur vollkommenen Aufarbeitung von kresotoreichen Teerölfractionen*. Das Verf. besteht darin, daß die Phenole der Teerölfractionen in nichtflüchtige Kondensationsprodd. übergeführt werden. Als Kondensationsmittel dienen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Formaldehyd. Bei der Verwendung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden nach Beendigung der Phenolkondensation die mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bedeutend langsamer reagierenden öligen Bestandteile durch Hochvakuumdest. gewonnen. Als Nebenprodd. entstehen sehr brauchbare gerbstoffähnliche Substanzen. Bei der Verwendung von Formaldehyd entstehen bakelitartige Kondensationsprodd., von denen das Öl auch mit überhitztem Wasserdampf getrennt werden kann. (Chem. Rundschau Mitteleuropa u. Balkan 2. 229–30. Budapest.) REINER.

Otto Dommer, *Über die Gaswerkskontrolle vom Anfang bis zum Ende*. Systemat. Darst. der bei der Gasfabrikation dauernd nötigen Kontrollmethoden mit besonderem Eingehen auf einige neu konstruierte App. dafür. (Gas- u. Wasserfach 68. 257–58. 279–81. Karlsruhe.) BÖRNSTEIN.

L. R. Dunn, *Braunkohlen von Neuseeland. Einige Auslaugversuche mit Avoca, Mossbank- und Coal Creek Flatkohlen*. Das Auslaugen geschah mit W. u.  $\frac{1}{100}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Am auffälligsten war der beim Auslaugen mit W. bewirkte schnelle Rückgang des Alkalis der Asche u. die Zunahme des Gehaltes der Asche an SO<sub>2</sub>. Diese Zunahme wird vermutlich bewirkt durch Hydrolyse der S-haltigen Ulminstoffe der Kohle unter der Einw. des h. W. u. anschließende Oxydation des S durch die Luft. Behandlung mit  $\frac{1}{100}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verminderte den S-Gehalt der Kohle beträchtlich, weil die Säure die Hydrolyse der bas. Ulmate verhindert u. somit der Verlust der Kohle an S als Alkalisulfat u. nicht durch den Zugang an S aus den Ulmaten verdeckt wird. Sehr bemerkenswert ist die deutliche Abnahme an Asche insgesamt, besonders bei Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Verhältnis SiO<sub>2</sub> zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Asche nimmt durch Auslaugen mit W. ab, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deutlich zu. (Journ. Soc. Chem. Inst. 44. T. 274–75. Christchurch [N. Z.]) RÜHLE.

—, *Die wirtschaftliche Verbrennung von lufttrockenem Torf in Feuerungen von Großkesseln*. Zur Feuerung von Brenntorf unter Großkesseln industrieller Werke ist die vom Vf. beschriebene Schacht-Kettenrostfeuerung von T. MAKARIEFF besonders geeignet. (Arch. f. Wärmewirtsch. 6. 185–86.) BÖRNSTEIN.

E. Belani, *Vom „Dirschendöl“ bis zum „Thiosept“*. Öltechn. Betrachtung über die Entw. der Tiroler Ölschieferindustrie. (Petroleum 21. 1439–40. Villach.) RÜ.

L. Singer, *Herstellung von Benzin durch Kracken schwerer Öle*. Zusammenfassende Darst. der Verf. an Hand der Patentschriften. (Petroleum 21. 1433–38. Wien.) RÜHLE.

Louis Dal Prato, *Dissoziation schwerer Petrolöle bei gewöhnlichem Druck*. Vf. hat einen Katalysator aus Metallspänen gefunden, durch den bei einer Temp. von 550–600° u. Atm.-Druck die Dämpfe schwerer Mineralöle, die zusammen mit über-

hitztem W.-Dampf darübergeleitet werden, in leichte Öle zerlegt werden können. (Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique 1925. 16—20. 80—83.) BÖRNSTEIN.

**A. Ssachanen**, *Über den Zustand der Asphaltene und Erdölharze in Erdölen und Erdölprodukten*. Es wurden Asphaltene mit PAe. (Kp. bis 50°) aus verschiedenen Erdölen u. Erdölprodd. von Baku u. Grosny gefällt. Dabei können auch wl. Paraffine gefällt werden, besonders aus stark paraffinhaltigen Erdölen u. Masuten. Richtige Werte für die Asphaltene kann man deshalb nur erhalten, indem man die Ndd. noch mit A. oder PAe. auszieht. Asphaltene aus verschiedenen Erdölen zeigten zum Teil sehr ähnliche Beschaffenheit, einige enthielten auch Carbene. Blasenasphalt wurde von einer Fabrik aus Goudron durch oxydierende Wrkg. der Luft bei 300—350° während 12—24 Stdn. gewonnen. Beim Blasen wird ein Teil der Asphaltene in Carbene ohne Veränderung von D., Jodzahl u. elementarer Zus. verwandelt. Die Lsgg. der Asphaltene in Chlf., Bzl. u. CS<sub>2</sub> lassen sich höchstens bis 30—40% anreichern; sie sind dann so zähe, daß eine weitere Konzentrierung unmöglich wird. Beim Erwärmen oder Ausdampfen dieser Lsgg. kann man aber viel stärkere, ganz homogene Lsgg. von Asphalten bekommen; die Löslichkeit der Asphaltene in den genannten Lösungsmm. ist danach unbegrenzt; die Lsg. ist mit vorheriger Quellung verbunden u. es entstehen kolloidale Lsgg. Asphaltene sind auch in geschmolzenen Erdölharzen u. in sehr schweren Schmierölen völlig l. Man kann annehmen, daß die Carbene nur kolloidale Modifikationen der Asphaltene sind. Die Quellung der Kolloide ist eine exotherm. Erscheinung, weshalb sich die Asphaltene unter Entw. von Wärme lösen; Asphaltene aus Goudron von Grosny entwickelten bei Lsg. in Chlf. u. Bzl. etwa + 10 cal. auf 1 g Asphalten. Weitere Bemerkungen betreffen den Zustand der Asphaltene in Erdölen u. Erdölprodd., die Beschaffenheit von Goudronen u. natürlichen u. künstlichen Asphalten (stark disperse kolloidale Lsgg. von Asphalten in Harzen u. schweren Ölen) u. die Koagulation der Asphaltene. (Petroleum 21. 1441—43. Grosny.) RÜHLE.

**M. Rakusin**, *Über natürliche und künstliche Lösungen des Paraffins*. Vf. diskutiert an Zahlen u. Versuchsergebnissen die merkwürdigen Löslichkeitsunterschiede des Paraffins in natürlichem Rohöl u. Rohöl, das künstlich aus seinen Destillaten zusammengesetzt ist. (Petroleum 21. 1498—99. Moskau.) REINER.

**v. d. Heyden und Typke**, *Die Verteerungszahl von Transformatorenölen*. (Vgl. S. 1001.) Verss., die „Schiedsmethode“ zur Best. der Verteerungszahl (Einleiten von O<sub>2</sub> 120 Stdn. bei 70° in 150 g Öl) abzuändern, durch Verkürzung der Versuchszeit, Verringerung der Ölmenge oder Umgehung der O<sub>2</sub>-Einleitung, zeigten, daß die Ergebnisse ungünstig waren u. die angegebene Methode sich als die günstigste erweist. (Elektrotechn. Ztschr. 46. 889—93; Petroleum 21. 1377—83. Berlin-Oberschöneweide.) BÖRNSTEIN.

**E. O. Rasser**, *Neue Versuche zur Reinigung und Wiedergewinnung von Schmieröl*. Es ist insbesondere die auf die Verw. des Lavaseparators gegründete Methode kurz erläutert. (Ölmarkt 7. Nr. 31. 1—2.) HELLER.

**A. Grebel**, *Die guten Ersatzmotoröle und besonders die synthetisch dargestellten*. Die Betrachtung der verschiedenen — aus Pflanzen erhaltenen, durch Umwandlung von Mineralölen durch das Crackingverf. oder H-Anlagerung erzeugten oder synthet. dargestellten — Motorenöle führt Vf. zu dem Ergebnis, daß fl. Öle, die direkt mit PAe. konkurrieren können, folgende Bedingungen erfüllen müssen: O-Gehalt unter 25%, H-Gehalt zwischen 7 u. 16%; unterer Heizwert über 7000 W.-E. pro l der Fl.; Wärmetönung pro cbm mit der theoret. Luftmenge (ber. auf dampfförmiges W.) über 750 W.-E.; Entflammungspunkt unter, aber möglichst nahe an +20°; Verkaufspreis für 1000 W.-E. möglichst zwischen dem von 1000 W.-E. aus Petroleum u. dem von 1000 W.-E. aus PAe. (Chaleur et Ind. 6. 273—82.) BÖRNSTEIN.

**Tewes Ernst**, *Wärmewirtschaftskontrolle*. Probenahme der Brennstoffe, Unters. der Abgase, Unters. des Speisewassers und die Nutzenwend. der hierdurch gefundenen Betriebszahlen sind geschildert. (Seifensieder-Ztg. 52. 675—76, 698—99.) HELLER.

**G. E. Foxwell** und **R. V. Wheeler**, *Koksprüfung. I.* Beschreibung der Verfahren u. App. zur Entnahme genauer Durchschnittsmuster, sowie zur Ausführung der folgenden Bestat.: Wahre u. scheinbare D., Porosität, Bruchfestigkeit, Härte (Zerdrückbarkeit im Hochofen), Schlagfestigkeit, Brennbarkeit. (Fuel. 4. 353—56. Dep. of Fuel Techn., Sheffield Univ.) WOLFFRAM.

**Richard von Dallwitz-Wegner**, *Die Messung der Viscosität, namentlich von Schmierölen*. (Vgl. S. 957.) Vf. bespricht die Bedeutung von Viscositätsmessungen in der Schmierertechnik u. beschreibt ein neues Viscosimeter, das die Abhängigkeit der Viscosität vom Druck ermittelt. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 221—25.) BECKER.

**Paul W. Kunze**, Dresden, *Bindemittel für Brikettierungszwecke*. Zur Herst. desselben versetzt man Säureharze, d. h. Rückstände der Schwefelsäureraffination von Teer- u. Mineralöldestillaten, mit Kalk, erhitzt die M. auf 200—250° u. behandelt sie dann eine Zeit lang mit Luft. (A. P. 1547252 vom 22/1. 1924, ausg. 28/7. 1925.) OELKER.

**Ludwig Weber**, Berlin-Wilmersdorf, *Brikettieren von Kok*, 1. dad. gek., daß unter Zusatz eines geeigneten Bindemittels nur solche Preßdrücke verwendet werden, die zur Formgebung eben hinreichen, jedoch zum Austreiben der Luft aus dem Formling und zum Eintreiben des Bindemittels in die Brennstoffporen unzureichend sind. — 2. dad. gek., daß die Brikette aus rippenartigen Teilstücken aufgebaut werden, die, durch schmale Stege miteinander verbunden, zwischen sich Lufträume freilassen. — Die natürliche Porigkeit des Brennstoffs bleibt im wesentlichen erhalten und die Poren werden nicht durch das Bindemittel verkleistert. (D. R. P. 416387 Kl. 10b vom 11/9. 1924, ausg. 16/7. 1925.) OELKER.

**Maurice Devaux**, Paris, *Konverterartiger Destillationsofen* für die Dest. von kohlenwasserstoffhaltigen Materialien, gek. durch ein zylindr. oder prismat. Rohr von im Verhältnis zu seinem Querschnitt großer Länge, das um eine Querachse drehbar ist, wobei der eine von den beiden hohlen Tragzapfen zur Einführung des Heizmittels u. der andere zur Abführung des Heizmittels nebst den Destillationserzeugnissen dient u. das Heizmittel im Innern des Ofens durch ein Bündel von durchlocherten Rohren verteilt wird, das an der Ofenwand verteilt ist, während die Destillationserzeugnisse von einem über die ganze Länge des Ofens reichenden u. mit dem hohlen Abzugzapfen verbundenen Sammler aufgenommen werden. — Es wird eine gleichmäßige Erhitzung des Materials erzielt, die Entzündung der gasförmigen KW-stoffe vermieden u. infolgedessen die Gewinnung eines gleichmäßigen, primären, von den anderen Kondensaten leicht zu trennenden Teeres ermöglicht. (D. R. P. 414489 Kl. 10a vom 14/2. 1924, ausg. 4/6. 1925. F. Prior. 4/2. 1924.) OELKER.

**Leo Steinschneider**, Brünn, Mähren, *Vorrichtung zum Ausbringen der bei der Destillation von flüssigen Kohlenwasserstoffen entstehenden festen Rückstände (Koks) aus stehenden Retorten* durch kettenartig miteinander verbundene Reibkörper, dad. gek., daß die bei weiteren Retorten zweckmäßig mit Flügeln versehenen Reibkörper in Form einer verkürzten Kette zusammengehalten, freihängend in den Retorten angeordnet sind, so daß die Kettenglieder durch Zugwirkung in vorher bestimmbarer Zeiträumen ihre Brechwirkung nebeneinander auf den Koks ausüben. — Gegenüber ähnlichen bekannten Vorr. wird der Vorteil erzielt, daß das Brechen des Kokes in von vornherein bestimmbarer Abständen mit verhältnismäßig geringem Kraftaufwande ermöglicht wird u. daß infolgedessen beliebig dicke Koks-schichten zertrümmert werden können. (D. R. P. 417606 Kl. 23b vom 11/12. 1920, ausg. 15/8. 1925.) OELKER.

**Kohlenscheidungs-Gesellschaft m. b. H.**, Berlin, übert. von: **Georg Cantieni**, Berlin, *Destillation bituminöser Stoffe bei tiefer Temperatur*. Um das Zusammenbacken der bituminösen Stoffe bei der Dest. zu verhindern, werden sie in Ggw. von Koks in der Retorte bewegt. (A. P. 1547027 vom 15/5. 1924, ausg. 21/7. 1925.) OELKER.

**Fritz Caspari**, Gelsenkirchen, *Tieftemperaturverschmelzung minderwertiger Brennstoffe*. Bei der Verschmelzung von Braunkohle, Torf u. dgl. an flüchtigen Bestandteilen u. O<sub>2</sub>-reichen Brennstoffen durch Außenbeheizung werden vor oder während des im gesamten Verlaufe drucklos durchgeführten Prozesses so viel teerige Stoffe in das Schmelgut eingeführt, daß sich einerseits praktisch staubfreie, hochkonz., an O u. CO<sub>2</sub>-arme Gase ergeben u. andererseits der Schmelrückstand verbessert bzw. brikettierfähig gemacht ist. (D. R. P. 417212 Kl. 10a vom 28/9. 1923, ausg. 8/8. 1925.) OELKER.

**Eugen Weiss**, Budapest, *Verschmelzen von festen Brennstoffen im Drehrohr*. (D. R. P. 417688 Kl. 10a vom 21/1. 1921, ausg. 14/8. 1925. — C. 1924. II. 2443.) OELKER.

**Bernhard Ludwig**, München, *Trockenkühlung heißer Koksmassen* mittels im Kreislauf über eine Wärmeaustauschvorr. geführter Gase oder Dämpfe, wobei dieselben zwangsweise durch die h. Koksmassen hindurchgetrieben werden, 1. dad. gek., daß die Koksmassen in einem zur Koksförderung dienenden Löschgefäß untergebracht sind u. mittels leicht lösbarer, am letzteren oder am Löschwagen angeordneten dichten Verschlusses, z. B. absenkbarer Hauben, unter event. Einfahren in eine verschließbare Kammer zwangsweise in den Kreislauf eingeführt werden. — 2. dad. gek., daß bei Verwendung von Dampf als Trockenkühlmittel der durch Entweichen, Kondensation oder Abführung entstandene Verlust an Löschmittel durch Aufschütten von W. auf die h. Koksmassen ausgeglichen wird. — Vorteilhaft werden die Gase oder Dämpfe abwechselnd von zwei gegenüberliegenden Seiten her in die Koksmassen eingeführt u. durch diese hindurchgetrieben, um ein möglichst gleichmäßiges Durchdringen der Koksmassen zu erzielen. (D. R. P. 417163 Kl. 10a vom 20/2. 1916, ausg. 7/8. 1925.) OELKER.

**G. Polysius**, Dessau, *Nutzbarmachung der im Koks enthaltenen Wärme*. Bei dem an sich bekannten Verf., bei dem der Koks unter Luftabschluß einer sich drehenden Kühltrommel aufgegeben wird, in der er mit einem inerten, sauerstofffreien oder sauerstoffarmen Gas vorteilhaft im Gegenstrom behandelt wird, kühlt man die Trommel von außen mittels W., wobei die inerten Kühlgase vor ihrem Eintritt in die Trommel vorteilhaft ein Medium passieren, welches die von der Kohle herrührenden schädlichen Bestandteile in an sich bekannter Weise absorbiert. — Das Verf. gestattet die Behandlung großer Koksmengen in ununterbrochenem Betrieb unter günstigster wärmewirtschaftlicher Wrkg. (D. R. P. 417506 Kl. 10a vom 31/12. 1922, ausg. 12/8. 1925.) OELKER.

**Friedrich Goldschmidt**, Essen-Altenessen, *Destillation von Waschöl*, 1. dad. gek., das das gewonnene Vorprodukt mittels des vom Wäscher kommenden Waschöls erhitzt u. dadurch Bzl. u. Toluol ausgeschieden wird. — 2. dad. gek., daß dem Vorprodukt mittels Dampf zugleich mit dem Bzl. u. Toluol oder in einem besonderen nachgeschalteten App. das Xylol u. Solventnaphtha entzogen, u. das zurückbleibende Waschöl dem Hauptstrom des Waschöls wieder zugesetzt wird. — Das bei dem bisher üblichen Verf. eintretende Dickflüssigwerden des Waschöls wird vermieden. (D. R. P. 417340 Kl. 12r vom 31/7. 1924, ausg. 15/8. 1925.) OELKER.

**Markus Brutzkus**, Zürich, *Gewinnung von Wassergas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen* z. B. aus Erdöl, Braunkohlen- u. Steinkohlenteeren u. deren Destillationsrückständen nach Pat. 405974, dad. gek., daß die Vergasung im Innern von Kolbenmaschinen vorgenommen wird. — 2. dad. gek., daß der Spaltungsprozeß

während des Expansionshubes erfolgt. — 3. dad. gek., daß dem Gemisch während der Rk. Wärme zugeführt wird, falls der Prozeß endothermisch verläuft. — Die Wärmeerzeugung kann durch teilweise Verbrennung im Zylinder bewirkt werden, oder sie kann durch Beimengung eines KW-stoffs erfolgen, dessen Spaltung stark exothermisch verläuft. Ferner kann die Energie zum Antreiben der Kolbenmaschine durch den Spaltungsprozeß selbst erzeugt werden. (D. R. P. 415214 Kl. 46d vom 18/9. 1920, ausg. 17/6. 1925. Zus. zu D. R. P. 405974; C. 1925. I. 1927 u. F. P. 592255 vom 23/12. 1924, ausg. 30/7. 1925.) OELKER.

**Julius Pintsch A. G.**, Berlin, übert. von: **Hans Rosenthal**, Berlin, *Destillation von Ölschiefer und ähnlichen bituminösen Brennstoffen*. (A. P. 1538954 vom 24/3. 1922, ausg. 26/5. 1925. — C. 1924. II. 2443.) OELKER.

**Georges Baume und Soc. de Recherches et de Perfectionnements Industriels**, Frankr. (Seine), *Extraktion von Ölschiefer, Ölsanden u. dgl.* Man behandelt das Gut mit einer wss. Fl., der man eine kleine Menge eines Emulgierungsmittels, z. B. Seife, ein Alkaliresinat oder anderer, die Oberflächenspannung der Fl. beeinflussende Substanzen zugesetzt hat. — Gegebenenfalls setzt man der Fl. auch noch Stoffe zu, welche die Eigenschaft haben, Petroleum zu lösen, wie z. B. Trichloräthylen, oder die Ölpartikelchen zu agglomerieren, wie pulverisierte Kohle u. dgl. (F. P. 589710 vom 16/1. 1924, ausg. 7/6. 1925.) OELKER.

**Georges Baume und Soc. de Recherches et de Perfectionnements Industriels**, Frankreich (Seine), *Extraktion von Ölschiefer, Ölsanden u. dgl.* Die nach dem Hauptpat. zur Extraktion verwendete Fl. kann sauer oder alkal. sein u. ihre Temp. wird möglichst niedrig gehalten. — Die Sande etc. werden zweckmäßig vor dem Einbringen in das Bad mit derselben Fl. maceriert. — Der bei dem Verf. erhaltene Rückstand kann für den Straßenbau Verwendung finden. (F. P. 29373 vom 11/6. 1924, ausg. 25/7. 1925. Zus. zu F. P. 589710; vorst. Ref.) OELKER.

**Simplex Refining Company**, San Francisco, V. St. A., *Spalten von Erdöl*. Bei der Umwandlung von schweren KW-stoffen, insbesondere des Erdöls, in leichte unter Durchleiten des Öles im Kreislauf durch ein geschlossenes Rohr, erfolgt die Erhitzung des Rohres an einem verengten Teil desselben, so daß das Öl auf dem Wege durch den erhitzten Teil unter höherem Druck steht u., in Schaum verwandelt, diesen Teil mit großer zunehmender Geschwindigkeit durchströmt, während an einer anderen erweiterten Stelle des Rohres die gebildeten leichteren Öle in Dampfform entnommen u. die Rückstände, welche Verunreinigungen enthalten, die nach dem Verdampfen zurückbleiben, entweder ganz oder teilweise in den Kreislauf zurückgepumpt werden. — Die zur Durchführung des Verf. dienende Vorr. besteht im wesentlichen aus einer mit regulierbarer Feuerung u. Speisepumpe ausgerüsteten Rohrschlange, einem daran anschließenden, erweiterten, im Inneren breite Flächen bietenden Raum u. einem an die Speisepumpe angeschlossenen Scheideraum, wobei diese Einrichtungen zu einem Ringsystem vereinigt sind. (D. R. P. 417138 Kl. 23b vom 14/11. 1915, ausg. 7/8. 1925.) OELKER.

**Gulf Refining Company**, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Lyle Stocton Abbott**, River Edge, *Verbesserung von minderwertigen Petroleumölen durch Kracken*. Man zerstäubt das Öl in einem Strom hoch erhitzter indifferenten Gase in solcher Menge, daß die Temp. der Mischung etwa 1100° F. erreicht, kühlt dann die Mischung, entfernt etwaiges Kondensat u. wäscht die übrigen gebildeten Gase u. Dämpfe mit einem hochsd. Öl. (A. P. 1547191 vom 20/9. 1920, ausg. 28/7. 1925.) OELKER.

**Karl Fuchs**, Orsova, Rumänien, *Heizvorrichtung, insbesondere für die Petroleumdestillation*. (D. R. P. 416685 Kl. 23b vom 9/1. 1924, ausg. 22/7. 1925. Oc. Prior. 13/1. 1923. — C. 1925. I. 809. [Oe. P. 97691].) OELKER.