Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I. Nr. 3. 20. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

C. A. Brender à Brandis, *Prof. Dr. Hans Bunte* †. Nachruf auf den um die Gasanalyse u. Gastechnik verdienten Forscher. (Het Gas **45**. 359—60. 1925.) GROSZFELD.

G. Keppeler, *Hans Bunte zum Gedächtnis.* Nachruf auf dem am 25. 12. 1848 geborenen, am 17. 8. 1925 gestorbenen Prof. der chem. Technologie an der Techn. Hochschule Karlsruhe u. Generalsekretär des Vereins der Gas- u. Wasserfachmänner. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 977—80. 1925. Hannover.) JUNG.

Vorländer, *Ernst Erdmann* †. Nachruf auf den am 12. 2. 1857 geborenen, 17. 8. 1925 gestorbenen Dozenten der techn. Chemie an der Univ. Halle u. Würdigung seiner Arbeiten. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 980—81. 1925. Halle.) JUNG.

—, *Ernst Erdmann* †. Nachruf auf den Leiter des Laboratoriums für angewandte Chemie der Universität Halle, geb. 12/2. 1857, gest. 18/8. 1925. (Chem.-Ztg. **49**. 861. 1925.) JUNG.

F. Th. van Voorst, *Vorlesungsversuche.* Zur Demonstration der *Enantiotropie* dient gewöhnlich S, ist aber weniger geeignet als HgJ_2 mit dem Übergangspunkt 126° (rot-gelb), Ag_2HgJ_4, Übergangspunkt ca. 50° (gelb-rot) u. Cu_2HgJ_4, Übergangspunkt ca. 70° (rot-purpur bis schwarz). Zweckmäßig schmilzt man den Stoff in Glas ein u. bringt dieses in die Dämpfe von Xylol (für HgJ_2), Aceton (für Ag_2HgJ_4) oder für Cu_2HgJ_4 von CCl_4, Essigester, A. oder Bzl. Eine geeignete Vorr. der Firma J. C. Th. MARIUS in Utrecht ist in der Quelle abgebildet. — Zur Demonstration der *Einw. von Na auf Alkohole* eignet sich statt A., der meistens W. enthält u. dessen Unterschiede von W. sich schlechter demonstrieren lassen, besser *Amylalkohol*, durch seine Unlöslichkeit in W. gekennzeichnet. Außerdem bleibt das Na darauf als glitzernder Tropfen treiben, so daß seine Metalleigenschaft besser zum Vorschein kommt. (Chem. Weekblad **22**. 520—21. 1925. Utrecht.) GROSZFELD.

D. D. Karve, *Untersuchungen über die Säurenatur einiger Derivate des Schwefels, Selens und Tellurs.* (Vgl. Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **1**. 247; C. **1925**. I. 898.) Zur Best. der Säureeigenschaften der Derivv. von S, Se u. Te wurden der Vergleich der Absorptionsspektren der Säure, ihrer Salze u. Ester in verschiedenen Lösungsmm., die Schnelligkeit, mit der die Säure mit Diazoessigester (I) reagiert, die Geschwindigkeit der Inversion von Rohrzucker in konz. Lsg. u. das Verh. gegen Indicatoren (II) in verschiedenen Lösungsmm. benutzt. — 1. *Methyl-* u. *Äthylschwefelsäure*, $RHSO_4$, energische Rk. mit I in wss. Lsg., aktiv gegen II, konz. äth. Lsg. neutral gegen II. 2. *Selenige Säure*, H_2SeO_3, keine Rk. mit I, in nicht lösenden Solventien inaktiv gegen II. Daher ist die Säure als Pseudosäure $[(HO)_2SeO]_x$ aufzufassen. Die undissoziierte Säure, die teilweise dissoziierte u. das Na-Salz zeigen ähnliche Absorptionsspektren. Die alkoh. Lsg. absorbiert stärker. Die Schnelligkeit der Inversion des Rohrzuckers nimmt mit steigender Verdünnung ab. Die Geschwindigkeit der Rk. mit I ist sehr klein. Die wss. Lsg. der selenigen Säure kann bei ihrer Einw. auf I durch 1 Mol. Alkali vollständig neutralisiert werden, weshalb die selenige Säure in wss. Lsg. als Hydrat der einbas. Säure, $HO—Se<^{O}_{O}\}H—(H_2O)_n$, angesehen werden muß. Der größere Teil ist jedoch als

Pseudosäure, $O{=}Se{<}^{OH}_{OH}$, oder deren Hydrat vorhanden. In Lsg. von ca. 10 Moll. A. keine Rk. mit I u. II. 3. *Selensäure*, H_2SeO_4. Untersucht wurde eine 98%ige Säure, ll. in W. unter Wärmeentw. u. B. des Oxoniumsalzes, $HO \cdot SeO_3 \cdot H_3O$. In wss. Lsg. Rk. mit I, in 0,3-n. Lsg. verläuft die Rk. nahezu explosiv. A. mindert die Heftigkeit herab. Die Geschwindigkeit der Rk. wächst schneller als die Konz., daher müssen die undissoziierten Moleküle aktiver sein als die Ionen, u. die Säure hat die Formel $[SeO_4H] \cdot H$ u. das Oxoniumsalz $[SeO_4H] \cdot H_3O$. Mit wachsender Verdünnung nimmt der Betrag an Oxoniumsalz zu u. die Geschwindigkeit der Rk. ab. Das Salz gibt Rk. mit I u. II. 4. *Sulfinsäuren*, RSO_2H, u. *Seleninsäuren*, $RSeO_2H$. *Phenylsulfinsäure*, $C_6H_5 \cdot SO_2H$, sehr langsame Rk. mit I, daher ist sie als Pseudosäure, $\left[C_6H_5{-}S{<}^{OH}_{O}\right]_n$, aufzufassen. In wss. Lsg. ist die wahre Säure vorhanden, aktiv gegen I u. II. In ca. 50 Moll. A. reine Pseudosäure. *Äthylsulfinsäure*, $C_2H_5SO_2H$, etwas schwächer als die Phenylsulfinsäure, sonst analoge Verhältnisse. *Äthylseleninsäure*, $C_2H_5SeO_2H$, ist nicht rein darzustellen, auch in wss. Lsg. als Pseudosäure vorhanden. 5. *Tellurige Säure*, H_2TeO_3, keine Rk. mit I oder II, daher als Pseudosäure aufzufassen. 6. *Tellursäure*, $H_6TeO_4 + 2H_2O$. Die gewöhnliche Tellursäure ist inaktiv gegen I u. II u. hat die Formel $Te(OH)_6$. *allo-Tellursäure* ist in wss. Lsg. aktiv gegen I u. II. 4—5 Moll. A. inaktivieren sie wieder. Allotellursäure ist als wahre Säure von der Formel $\left[(HO)_3{\equiv}Te{<}^{O}_{O}\Big\}H_2O\right]_n$ aufzufassen. Die reine Säure verhält sich gegen I u. II neutral u. hat daher die Formel: $^{O}_{O}{\gg}Te{<}^{OH}_{OH}$. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **2**. 128—41. 1925. Univ. Leipzig.) HAEVECKER.

S. C. Kar, *Die statistische Begründung der Volmerschen Zustandsgleichung für adsorbierte Stoffe und die Konzentrationsformel.* Auf Grund weitgehend idealisierter Annahmen leitet Vf. mit Hilfe der Quantenstatistik die von VOLMER (Ztschr. f. physik. Ch. **115**. 253; C. **1925**. II. 1503) geprüfte Zustandsgleichung für adsorbierte Stoffe ab. Dagegen führt diese Rechnung zu einer von der Volmerschen abweichenden Adsorptionsisotherme. (Physikal. Ztschr. **26**. 615—618. 1925.) CASSEL.

Georg Kistiakowsky, *Ozonzerfall im roten Lichte.* Der nach dem Verf. von RIESENFELD u. SCHWAB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2088; C. **1922**. III. 954) hergestellte *Ozon* wird mit dem Licht einer Nitralampe von 1000 Watt bestrahlt, von dem durch Filter alles sichtbare Licht mit Ausnahme eines schmalen Spektralbereiches im Rot abgeblendet ist. Von diesem wird ein erheblicher Anteil vom Ozon absorbiert. Die Rk. wird manometr. verfolgt, der Endgehalt an Ozon titrimetr. bestimmt, u. die Strahlungsmessungen werden mit einer Flächenthermosäule vorgenommen. Der Schwerpunkt der absorbierten Strahlung liegt bei 620 mμ u. die Genauigkeit ihres Absolutwertes wird auf 30% geschätzt. Die Berechnung der Verss. liefert bei großem Gesamtdruck gute Werte für die Reaktionskonstante bei der Benutzung der Formel $dp/dt = k_1 \cdot J_{abs.} \sqrt{[O_3]}/[O_2]$, bei kleinen Drucken (unterhalb 10 mm) wird der Vorgang besser dargestellt durch die Gleichung $dp/dt = k_2 J_{abs.}$ Die Konstante k_2, bestimmt als Quotient Moleküle durch Quanten, beträgt 2. Weiterhin wird der Einfluß von *He* auf den Ablauf der Rk. untersucht. Die Gleichung: $\frac{dp}{dt} = k_3 \cdot J_{abs.} \frac{[O_3]^{1/2}}{[O_2] + 0{,}13\,[He]}$ gibt die Verss. gut wieder, d. h. He verlangsamt die Rk. *Cl_2* wirkt ebenfalls hemmend, schon in ganz geringen Mengen. In der Diskussion der Versuchsergebnisse werden auch die Arbeiten von anderen Autoren herangezogen, u. es wird gezeigt, daß sie trotz scheinbaren Widerspruchs den Resultaten des Vfs. sehr ähnlich sind. Die *Hemmung des Ozonzerfalls durch*

O_2, *He* usw. wird in Parallele gestellt mit der Auslöschung der Gasfluoreszenz durch zugesetzte Gase u. ihre Ursache nicht in einem chem. Vorgang gesucht, sondern durch die verschiedene Fähigkeit anderer Gasmolekeln erklärt, die Energie einer durch Absorption eines Quants aktivierten Ozonmolekel bei einem Zusammenstoß zu übernehmen. Die unter verschiedenen Voraussetzungen berechnete Lebensdauer des angeregten Ozons beträgt 10^{-9} Sek. (Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 337 bis 360. 1925. Berlin, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) Hantke.

Robert Owen Griffith und **Andrew Mc Keown**, *Die thermische Zersetzung von Ozon.* Vff. untersuchen die therm. Zers. von O_3 in ozonisiertem O_2 von verschiedenem Druck u. bei Ggw. von *He*, *Ar*, N_2, CO_2 in Glasgefäßen bei 100°. Die Rk. verläuft annähernd bimolekular, die Geschwindigkeitskonstante k nimmt jedoch, besonders bei O_3-O_2-Gemischen von niedrigen Drucken mit der Zeit etwas zu. Zwischen dem anfänglichen Gesamtdruck P u. k besteht die Beziehung $k = 11{,}50\ (360 + P)$. Bei Ggw. inerter Gase verläuft die Desozonisation rascher als in O_2 allein von gleichem Partialdruck; die katalyt. Wrkg. fällt in der Reihenfolge $Ar > N_2 > CO_2 > He$ u. wächst mit zunehmendem Partialdruck der fremden Gase. Die mit verschiedenen Gefäßen erhaltenen Werte weichen z. T. erheblich voneinander ab; je höher die Zerfallsgeschwindigkeit ursprünglich ist, um so stärker ist ihr zeitlicher Abfall. k sinkt, wenn die Gefäßwände zum Teil durch konz. H_2SO_4 bedeckt werden, bisweilen auch nur durch längeren Gebrauch. Vff. schließen daraus, daß eine homogene Hauptrk. von einer heterogenen Nebenrk. begleitet ist, deren Geschwindigkeit durch die Aktivität der Gefäßwände bestimmt wird. Zur Erklärung der Abhängigkeit von k vom O_2-Druck u. von der Ggw. inerter Gase wird angenommen, daß sich primär aktivierte O_3-Molekeln (O_3^+) bilden, die sich mit gewöhnlichem O_3 zu Komplexen $O_3^+ + O_3$ vereinigen; diese Komplexe können dann spontan oder infolge Zusammenstoß mit fremden Molekeln entweder in $2\,O_3$ oder in $3\,O_2$ zerfallen. Der Übergang in $3\,O_2$ wird anscheinend durch Zusammenstöße mit Ar, He, N_2, CO_2, die Rückverwandlung in $3\,O_2$ durch solche mit O_2 begünstigt. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2086—96. 1925. Liverpool, Univ.) Krüger.

Herbert Sim Hirst und **Eric Keightly Rideal**, *Der thermische Zerfall von Stickstoffpentoxyd bei niedrigen Drucken.* Vff. bestimmen die *Reaktionsgeschwindigkeit* der Rk. $2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$ bei geringen Drucken u. berechnen die Konstante nach der Gleichung für unimolekulare Rkk. Der Verlauf der Rk. wurde manometr. verfolgt, indem N_2O_5 u. N_2O_4 ausgefroren wurden u. dann der O_2-Druck durch Messung mit einem Pirani-Hale-Instrument bestimmt wurde. Die Versuchstemp. betrug 33,5 bezw. 43,8°. Die Versuchsergebnisse zeigen ein Sinken der Reaktionskonstanten mit steigendem Anfangsdruck; unterhalb von 0,26 mm Hg beträgt die Konstante $15—20 \times 10^{-3}$, während oberhalb dieses Druckes ihr Wert auf $6—8 \times 10^{-3}$ fällt. Mit zunehmendem O_2-Druck zeigt die Konstante (bei niedrigem Anfangsdruck) während eines Vers. einen dauernd fallenden Gang u. erreicht als Endwert die Größe, die sie bei höherem Anfangsdruck besitzt. In den Verss. mit mehr als 0,26 mm Hg Anfangsdruck bleibt die Konstante mit einigen Schwankungen konstant. Die Berechnung der Konstanten nach bimolekularer Rk. — unter der Annahme, daß durch Zusammenstoß Aktivierung u. Entaktivierung stattfinden — gibt auch keine befriedigenden Resultate. Aus dem Ansteigen der Konstanten nach niedrigen Drucken hin schließen Vff., daß eine Kettenrk. nicht vorliegen kann. Vff. erklären nun folgendermaßen: Bei dem krit. Druck von 0,26 mm beträgt die mittlere Zeit, die zwischen 2 Zusammenstößen vergeht, $4{,}5 \times 10^{-7}$ Sek., vergleichbar mit der von Wien u. a. berechneten Lebensdauer angeregter Atome. Andererseits ergibt sich durch Extrapolation, daß bei unendlich kleinem Druck die beobachtete Konstante einen Endwert von 37×10^{-3} erreicht. Daraus schließen Vff., daß ein gewisser Bruchteil der aktivierten Moll. unabhängig vom

Druck zerfällt, während der größere Teil von ihnen nur dann zerfällt, wenn sie nicht nach einer bestimmten Zeit mit anderen Moll. zusammenstoßen. Im andern Fall findet Entaktivierung ohne Zerfall statt. Auf Grund dieser Überlegungen gelangen Vff. zu der Gleichung $-dC/dt = 2{,}53 \times 10^{14} \cdot e^{-\frac{24700}{RT}} \cdot C$, die die Beobachtungen gut wiedergibt. — Über die Art des Zerfalls der N_2O_5-Moll. werden noch einige interessante Bemerkungen gemacht. (Proc. Royal Soc. London Serie A **109**. 526—40. 1925.) Hantke.

J. A. Christiansen, *Über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodionen.* Anknüpfend an eine frühere Arbeit des Vfs. (Ztschr. f. physik. Ch. **113**. 36; C. **1925**. I. 325) in der eine Theorie über die Wrkg. von Elektrolytzusatz auf die Geschwindigkeit von Rkk. zwischen Ionen u. Molekeln dargelegt wird, behandelt Vf. auf dieser Basis die Rkk.:

$$2H_2O_2 + J^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 + J^- \quad \text{u.} \quad H_2O_2 + 2HJ \longrightarrow 2H_2O + J_2,$$

deren Verlauf durch die Arbeiten anderer Autoren gut bekannt ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit beider Rkk. ist bestimmt durch die Geschwindigkeit des Vorganges: $H_2O_2 + J^- \longrightarrow H_2O + JO^-$, die durch H-Ionen beschleunigt wird. Sie wird nach J. Brode dargestellt durch:

$$-dC_{H_2O_2}/dt = 2k\,C_{H_2O_2} \cdot C_{J^-} \quad \text{bezw.} \quad -dC_{H_2O_2}/dt = k\,C_{H_2O_2} \cdot C_{J^-}(1 + k_1 C_{H^+}).$$

Die Verss., in denen eine 0,05 mol. KJ-Lsg. u. eine 1-n. Neutralsalzlsg. benutzt wurden, zeigen einen beschleunigenden Salzeffekt bei uni-univalenten Salzen (Typus KCl), bei uni-bivalenten Salzen (Typus K_2SO_4) eine Verringerung, bei bi-univalenten Salzen (Typus $BaCl_2$) eine kräftige Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Weiterhin wird die Abhängigkeit von der [H⁺] durch Zusatz von HCl untersucht u. der Temperaturkoeffizient der Beschleunigung der Rk. zwischen J^- u. H_2O_2 bestimmt. — Im theoretischen Teil wird der Mechanismus der Rk. erörtert u. die Neutralsalzwrkg. durch eine Änderung im Debyeschen Potential in der nächsten Umgebung der Jodionen erklärt, die ihrerseits wieder Änderungen in der Verteilung der den Ionen benachbarten Neutralsalzmoll. hervorrufen. Diese Änderungen entstehen durch den hydrostat. Druck, den ein das Ion umgebender Ionenschwarm auf die neutralen Moll. ausübt, durch Anhäufung von leichter polarisierbaren Moll. in der Nähe des Ions u. durch die Orientierung schon vorhandener Dipole im Ionenfeld, die durch Salzzusatz noch verstärkt wird. (Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 433—47. 1925.) Hantke.

J. A. Christiansen, *Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Jod, Jodion und Wasserstoffsuperoxyd.* Für den Zusammenhang zwischen der katalyt. Zers. von *H_2O_2 durch Jodionen* u. der Oxydation von *HJ durch H_2O_2* wird ein Reaktionsschema angegeben, mit dessen Hilfe Vf. die Geschwindigkeit der Jodausscheidung u. der Sauerstoffentw. rechnerisch ermittelt. Mit den von Abel (Ztschr. f. physik. Ch. **96**. 1; C. **1921**. I. 272) gefundenen Tatsachen steht es in gutem Einklang. Ein ähnliches Schema für die analogen Rkk. zwischen *HBr*, *Br_2* u. *H_2O_2* (Bray u. Livingstone, (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1260; C. **1924**. I. 19) schließt sich den Befunden dieser Autoren ebenfalls gut an. Ein Niveauschema, ähnlich den in der Spektroskopie gebrauchten, gibt einen Überblick über die energet. Verhältnisse bei den Übergängen zu anderen Molekelkonstellationen, die bei den behandelten Rkk. in Frage kommen. (Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 448—56. 1925. Kopenhagen, Univ.) Hantke.

G. Muchin und **I. Kriwobabko**, *Chemische Kinetik in Lösungsmittelgemischen. II. Die Reaktion zwischen Pyridin und Allylbromid.* (I. vgl. Muchin, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **55**. 211; C. **1925**. I. 193.) Die Geschwindigkeit der Rk.:

$$C_5H_5N + C_3H_5Br = C_5H_5N(C_3H_5)Br$$

wurde in A., Chlf., Benzol, Nitrobenzol u. ihren Gemischen bei 35° untersucht. Die Menge des gebildeten Bromids wurde durch Titration mit $AgNO_3$ der mit verd. HNO_3 versetzten u. mit PAe. ausgeschüttelten (zwecks Entfernung des Allylbromids) Lsg. bestimmt. Die Rk. ist bimolekular. Die Konstante (Minuten, g-Mol/l) beträgt in A. $5{,}06 \cdot 10^{-3}$, in Chlf. $7{,}82 \cdot 10^{-3}$, in Nitrobenzol $20{,}0 \cdot 10^{-3}$, in Bzl. $0{,}53 \cdot 10^{-3}$. In A.-Bzl.- u. A.-Chlf.-Gemischen ist die Geschwindigkeit größer, als der Additivität entspräche: in 50%ig. (Gew.-%) Gemischen bezw. $6{,}11 \cdot 10^{-3}$ u. $12{,}2 \cdot 10^{-3}$; in Bzl.-Chlf.- u. Bzl.-Nitrobenzol-Gemischen ist sie geringer: $2{,}25 \cdot 10^{-3}$ bezw. $5{,}90 \cdot 10^{-3}$ in 50%ig. Gemengen. Mit Ausnahme der Mischungen von A. u. Bzl. sind die Abweichungen von der Additivität von demselben Vorzeichen, wie die Mischungswärme. (Journ. Chim. de l'Ukraine **1**. 448—57. 1925. Charkow.) Bik.

G. Timofejew, E. Israilewitsch und **I. Chaskes**, *Über die Reaktion zwischen Amylen und Trichloressigsäure in verschiedenen Lösungsmitteln.* VI. *Die Reaktion in indifferenten Lösungsmitteln.* (V. vgl. Timofejew u. Andreassow, Journ. chim. de l'Ukraine **1**. 107; C. **1925**. II. 1652.) Das Gleichgewicht bei der Rk.:

$$C_5H_{10} + CCl_3 \cdot COOH \rightleftharpoons CCl_3 \cdot COO \cdot C_5H_{11}$$

wird in Bzl. (25°) bei 80,4% Ester, in CS_2 bei 71,2% Ester erreicht, die Gleichgewichtskonz. ändert sich mit der Volumkonz. des CS_2 in CS_2-Bzl.-Gemischen linear. Dieselbe lineare Abhängigkeit wurde auch mit einem anderen Isomeren des Amylens gefunden; die Gleichgewichtskonzz. waren in CS_2 51,0, in Bzl. 66,8% Ester. Ein Zusatz von Triphenylmethan zum Reaktionsgemisch in Bzl.-Lsg. beeinflußt das Gleichgewicht nicht, obwohl Triphenylmethan mit Bzl. eine Rk. eingeht. (Journ. Chim. de l'Ukraine **1**. 476—80. 1925. Charkow.) Bikerman.

Karl Schaum, *Zur Kenntnis der Aggregatzustandsänderungen und des Polymorphismus.* V. Nach Verss. von **Walther Naumann**. (IV. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **120**. 241; C. **1922**. III. 4.) Um die in der letzten Arbeit erörterte Vorstellung zu prüfen, daß die in „frischen" Schmelzen enthaltenen „anisotropen" Molekeln oder „Raumgitterbruchstücke" durch adsorptive Häufung an „krit." Stellen Veranlassung zur Entstehung eines „Primitivkrystalls", somit zum Beginn spontaner Krystallisation geben können, zieht Vf. noch andere instabile Systeme (unterkühlte Dämpfe u. übersätt. Lsgg.) in den Versuchsbereich hinein. An unterkühlten Dämpfen wurden untersucht: *Hexachloräthan*, *Jod* u. *Campher*, an übersätt. Lsgg. *Urethan* in W. u. *Harnstoff* in W., an unterkühlten Schmelzen *Hydrozimtsäure*, *p-Toluidin*, *o-Chlornitrobenzol* u. *Diphenylamin*. Ferner wurden Verss. mit Schmelzen polymorpher u. tautomerer Stoffe ausgeführt u. zwar mit *p-Chlorbenzophenon*, *Betol* u. *m-Nitro-p-acettoluid*. Durch die Verss. gewinnt die Annahme der Existenz von Raumgitterbruchstücken in frischen Lsgg. u. Schmelzen an Wahrscheinlichkeit. Der für Überschreitungserscheinungen günstige Einfluß langer u. hoher Erhitzung beruht nach Vf. auf der Zerstörung derartiger Raumgitterbruchstücke. Die krit. Stellen begünstigen durch Adsorption von Raumgitterbruchstücken die Entstehung eines Primitivkrystalls; eine bestimmte krit. Stelle scheint für die Bruchstücke bestimmter Stoffe besondere Wirksamkeit zu haben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 217—24. 1925. Gießen.) Gottfried.

S. E. Sheppard, *Scheinbar unregelmäßiger Schutz gegen Oxydation.* Bei Verss. über die Schwärzung von *Kupfer*, *Messing* u. *Bronze* in alkal. K-Persulfatlsg. hatte Vf. beobachtet, daß die Schwärzung sofort u. vollständig eintrat, wenn das Metall in die Lsg. geworfen wurde. Tauchte man dagegen das Stück langsam in die Lsg. ein, so war der Überzug fleckig u. unvollkommen. Die benutzte Lsg. war eine Mischung einer 1—2%ig. $K_2S_2O_8$-Lsg. mit einer 2—3%ig. KOH-Lsg. Die Zers. des $K_2S_2O_8$ geht nach der Gleichung $K_2S_2O_8 + H_2O = 2KHSO_4 + O$ vor sich, die B. atomaren Sauerstoffs steht in Übereinstimmung mit dem Oxydationspotential

der Persulfatlsg. Im ersten Fall (schnelles Hineinwerfen in die Lsg.) formuliert Vf. den Prozeß der Schwärzung nach den Gleichungen:

$$Cu_2 + O \longrightarrow Cu_2O \quad \text{u.} \quad Cu_2O + O \longrightarrow 2\,CuO.$$

Bei dem zweiten Fall nimmt Vf. an, daß durch den an der Grenzfläche Fl.-Luft sich bildenden molekularen Sauerstoff das sich zuerst bildende Cu_2O nach der Gleichung $Cu_2O + O_2 \longrightarrow Cu_2O_3$ Cu-Peroxyd gebildet wird; dieses Peroxyd bildet eine passive Schicht u. hemmt so den Reaktionsverlauf, denn die Schwärzung trat auch bei langsamem Eintauchen schnell u. vollständig ein, wenn die Oberfläche des Metalles an der Eintauchstelle durch eine aufliegende Glasplatte geschützt war. (Nature **116**. 608—09. 1925. Rochester [N. Y.].) Gottfried.

Ludwig Kaul, *Zwittermetalle?* Mit der Auffindung der „Zwittermetalle", Metalle, deren Ionen sowohl positiv als auch negativ geladen sein können, ist nach Vf. das Ende der Ionentheorie erreicht. Das Vorhandensein von positiven Metallionen neben negativen Metallionen erklärt z. B. die Kohäsionskräfte als Anziehungskräfte zwischen den positiven u. negativen Ionen des Metalls. (Metallbörse **15**. 2447. 1925. Freiburg i. Br.) Josephy.

P. Petrenko-Kritschenko, *Untersuchungen über das periodische Gesetz.* Vf. zeigt, daß die Änderung der chem. Eigenschaften der Verbb. mit der Zahl u. der Stellung der Atome irgendeiner Art nicht stets in einer Richtung, sondern „period." erfolgt. So nimmt die Acidität in der Reihe R_2O, RO, R_2O_3, RO_2, R_2O_5, RO_3, R_2O_7, RO_4 zuerst zu, dann ab; die Verbb. $R_1 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot R_2$ werden schwer, $R_1 \cdot CO \cdot CHOH \cdot R_2$ leicht, $HOOC \cdot CHOH$ wird wieder schwerer oxydiert. Die sauren Radikale OH, C_6H_5 erhöhen die Dissoziationskonstante der Carboxylgruppe am stärksten, wenn sie nicht unmittelbar am Carboxyl (Kohlen- bezw. Benzoesäure), sondern in α-Stellung eingeführt werden. — Das übrige deckt sich mit der Arbeit von Petrenko-Kritschenko, Talmud, Butmy de Katzman u. Gandelman (Ztschr. f. physik. Ch. **116**. 313; C. **1925**. II. 1409). (Journ. Chim. de l'Ukraine **1**. 304—73. 1925.) Bikerman.

Ernst Cohen, *Die Metastabilität der Materie und unsere physikalischen „Konstanten".* (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 539. 1925. — C. **1925**. I. 2353.) Enszlin.

W. Widder, *Elastizitätsmodul, Temperatur und Schmelzpunkt.* Der Elastizitätsmodul von Paraffin u. Wachs fällt linear mit steigender Temp. Definiert man als Schmelzpunkt die Temp., für die der Elastizitätsmodul Null wird, so erhält man für *Paraffin* den F. 45,1°, für *Wachs* 49°. Dasselbe Verf. führt bei den Metallen, soweit der Temperaturkoeffizient des Elastizitätsmoduls bekannt ist, zu einer geradezu erstaunlichen Übereinstimmung mit der Erfahrung. (Physikal. Ztschr. **26**. 618 bis 622. 1925.) Cassel.

D. B. Macleod, *Über einige physikalische Eigentümlichkeiten des Wassers.* Vf. gibt einen Überblick über die Anomalien des W. u. setzt sie durch Zurückführung auf eine gemeinsame Ursache miteinander in Beziehung. Es wird dargelegt, daß beim W. infolge von Assoziation Vol.-Vergrößerung, aber Verminderung des „freien Raumes" zwischen den Molekeln eintritt. Beide Größen stehen in einfacher Beziehung zur Änderung des Assoziationsgrades; mittels dieser Tatsache können alle auf *Dichte, Kompressibilität* u. *Viscosität* das W. bzgl. Anomalien erklärt werden. Bezüglich der aus diesen Beziehungen sich ergebenden Erklärungen der Anomalien des W. muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Trans. Faraday Soc. **21**. 145—50. 1925. New Zealand, Christchurch Canterbury Coll.) R. Schmidt.

Herbert Brennen, *Untersuchungen über die Isotope des Bleies.* Hinzuzufügen zu dem Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences (C. **1925**. II. 259) ist, daß die Isotope des Bleies sich auch durch fraktionierte Krystallisation nicht trennen lassen (vgl. Atkinson, Nature **112**. 2821; C. **1924**. I. 150). Vf. gibt verschiedene

Erklärungen für die von Atkinson bei fraktionierter Krystallisation gefundenen verschiedenen DD. des Pb. (Ann. de Chimie [10.] **4**. 127—55. 1925.) Josephy.

Carl Messerknecht und **Wilhelm Biltz**, *Über die Dichten der Berylliumhalogenide.* Die gefundenen D.D. der drei Berylliumhalogenide sind $BeCl_2$ $D.^{25}_4$ = 1,901, $BeBr_2$ $D.^{25}_4$ = 3,465 u. BeJ_2 $D.^{25}_4$ = 4,325. Als Sperrfl. des Pyknometers benutzten Vff. über Na gereinigtes bei 180—240° siedendes Petroleum. Die Mol.-Volumina der drei Halogenide folgen der Linearbeziehung. Die gefundene Mol.-Volumina sind für $BeCl_2$ 42,05, $BeBr_2$ 48,73, BeJ_2 60,78, in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Sie gehorchen dagegen nicht der von Biltz erweiterten Koppschen Regel. Verdoppelt man dagegen in der Koppschen Regel das Atomvolumen des Be, so folgen sie dieser. — Die Darst. der Halogene erfolgte bei $BeCl_2$ u. $BeBr_2$ sowohl über BeO als auch Berylliumcarbid als Ausgangsmaterial, bei BeJ_2 nur über das Carbid. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 152—56. 1925. Hannover.) Gottfried.

V. Kohlschütter und **Carla Egg**, *Über somatoide Bildungsformen.* Somatoide Bildungsformen sind solche krystallisierte Stoffe, bei denen keine abgeschlossenen, vollständig begrenzten Krystalle vorhanden sind, sondern sie zeigen eine zierliche Unterteilung u. haben ihre eigene unregelmäßige Begrenzung. Es handelt sich bei ihnen nicht um verzerrte Einzelkrystalle oder Krystallaggregate, sondern um Formen, die sich unter gegebenen Bedingungen immer wieder erhalten lassen. Sie bilden sich bei Störungen des Krystallisationsprozesses u. haben eine gewisse Ähnlichkeit mit organ. Bildungen. Die somatoiden Bildungsformen wurden von den Vff. zunächst am $CaCO_3$ untersucht. (Helv. chim. Acta **8**. 457—69. 1925. Bern, Univ.) Ensz.

V. Kohlschütter und **Carla Egg**, *Über Änderungen des Habitus und der Modifikation von Calciumcarbonat durch Lösungsgenossen.* (Vgl. vorst. Ref.) $CaCO_3$ krystallisiert aus Bicarbonatlsgg. beim Durchleiten von Luft unterhalb 30° in Grundrhomboedern oberhalb 30° als Aragonit. Zusätze von NaCl u. KCl bedingen bei dieser Arbeitsmethode nur eine Vergrößerung der Keime unter Verzögerung der Abscheidung auf Kosten der Anzahl derselben. Beim ruhigen Abdunsten der Lsgg. erscheinen spitzere Rhomboeder u. flächenreichere Krystalle. K_2SO_4 verzögert die Abscheidung, vermehrt die Keimzahl u. beeinflußt den Habitus, indem Kombinationen von flachen mit steileren Rhomboedern, außerdem Pinakoide u. Skalenoeder, auftreten. Zweiwertige Metalle, wie $Sr^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ u. $Pb^{\cdot\cdot}$ beeinflussen die Formen ebenfalls u. zwar steigt die Art der Beeinflussung mit steigender Konz. der Fremdstoffe. Aragonitkrystalle unterhalb 30° wurden nur aus $Sr(HCO_3)_2$-haltigen Lsgg. erhalten. Hydratisiertes monoklines $CaCO_3$ bildet sich vor allem bei tiefen Tempp. aus Cu- u. Zn-haltigen, dann auch aus Co-, Ni- u. Mg-haltigen, nicht aber aus Mn- u. Pb-haltigen Lsgg. Das krystallisierte Hydrat kann am schönsten aus Zuckerlsgg. erhalten werden. Seine Löslichkeit ist größer als die des Calcits u. des Aragonits. Der Effekt der Lösungsgenossen besteht hauptsächlich in der Förderung der Entstehung instabiler Gitter, die sich unter verlangsamter Abscheidung bilden. (Helv. chim. Acta **8**. 470—90. 1925. Bern, Univ.) Enszlin.

Felice Garelli, *Beitrag zur Kryoskopie von Lösungen von Gasen in verschiedenen Lösungsmitteln.* Mit der kryoskop. Methode läßt sich (bei bekannten Mol.-Geww. der Gase) die Löslichkeit von Gasen in Fll. berechnen. Zur Kontrolle wurde daneben in einigen Fällen die gel. Gasmenge volumetr. bestimmt. Beide Resultate stimmen überein. — C_2H_2, Löslichkeit: 0,744 g in 100 g Bzl. bei ca. 4° u. 755 mm Druck, 0,737 g in 100 g Dimethylanilin bei ca. 2° u. 751 mm Druck, 0,800 g in 100 g Anilin bei 2,6°, 0,3107 g in 100 g cyclo-Hexan bei 2,7° u. 535 mm Druck, 0,5537 g in 100 g Nitrobenzol bei 3,8° u. 735 mm Druck. — Um die Löslichkeit von *NO* zu bestimmen, war vollständiger Luftabschluß erforderlich; die Verss.

wurden deshalb in einer N-Atmosphäre vorgenommen. In W. ist NO unl. Beim Einleiten von N in organ. Lösungsmm. trat zunächst eine geringe Gefrierpunktserhöhung ein, die vielleicht auf die Ggw. von Feuchtigkeit oder Verunreinigungen zurückzuführen ist; nach Erhitzen auf ca. 50°, Abkühlen u. weiterem Einleiten von N u. NO erfolgte dann Gefrierpunktserniedrigung, aus welcher die Löslichkeit berechnet wurde. Löslichkeit von NO: 0,0235 g in 100 g Bzl. bei 5,5° u. gewöhnlichem Druck, 0,058 g in 100 g Nitrobenzol, 0,0377 g in 100 g cyclo-Hexan. In Bromoform war die Gefrierpunktserniedrigung so gering, daß kein genauer Löslichkeitswert berechnet werden konnte. — Das kryoskop. Verh. von *He* wurde in folgenden Lösungsmm. bestimmt: Bzl., Nitrobenzol, Bromoform, cyclo-Hexan, Essig- u. Ameisensäure. Bei den ersten 4 Lösungsmm. trat wieder geringe Gefrierpunktserhöhung ein; He ist in diesen prakt. unl. Bei den beiden Säuren traten größere Gefrierpunktserhöhungen auf, die offenbar auf die Ggw. von Feuchtigkeit zurückzuführen waren. — Die Löslichkeit von *CO* wurde in Bzl. u. Nitrobenzol bestimmt; in Bromoform ist CO fast unl. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2.** 120—24. 1925. Turin, Scuola d'Ingegneria.) Zander.

Albert F. O. Germann, *Eine allgemeine Theorie von Lösungsmittelsystemen.* (Vgl. Science **61.** 71; C. **1925.** I. 1566 u. Franklin, Journ. Americ. Chem. Soc. **46.** 2137; C. **1925.** I. 2.) Vf. definiert ein „Stammlösungsm." $A_\beta B_\alpha$ als ein ionisierendes Lösungsm., die Stammsubstanz eines Systems von Säuren, Basen u. Salzen, welche somit typ. für das betr. Stammlösungsm. sind, u. Solvosäuren, Solvobasen u. Solvosalze genannt werden können. Die Ionisation des Stammlösungsm. in $\beta A^{\alpha+}$ u. $\alpha B^{\beta-}$ ist so gering, daß es zu den Nichtleitern gehört, aber es liefert leitende Lsgg. von Säuren, Basen u. Salzen. Eine „Solvosäure" ist jeder Elektrolyt, der in einem beliebigen Lösungsm. Kationen liefert, die mit den Kationen des Stammlösungsm. ident. sind, u. dessen Anionen außer dem für die jeweilige Solvosäure charakterist. Atom auch noch Atome enthält, die für das Anion des Stammlösungsm. charakterist sind. Eine „Solvobase" ist jeder Elektrolyt, der in einem beliebigen Stammlösungsm. einfache Metallkationen u. mit den Anionen des Stammlösungsm. ident. Anionen liefert. Ein „Solvosalz" ist der Elektrolyt, der durch Rk. einer Solvosäure mit einem Metall oder mit einer Solvobase, die sich vom selben oder von andern Stammlösungsmm. ableitet, entsteht. Zu diesen Definitionen werden Beispiele gegeben. Ein solches Stammlösungsm. ist z. B. auch Phosgen, u. die dazu gehörigen Solvosäuren sind die Phosgenosäuren, z. B. Phosgenoaluminiumsäure, $COAl_2Cl_8$ (vgl. S. 335), mit Phosgenobasen (Metallchloride) liefern sie Phosgenosalze, z. B. $2\,AlCl_3 \cdot CaCl_2 \cdot 2\,COCl_2$. Die Analogie dieser Verbb. mit den Aquoverbb. wird gezeigt. Als Stammlösungsm. könnten auch noch Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, Selenoxychlorid, $SeOCl_2$ u. Thionylchlorid aufgefaßt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 2461—68. 1925. Stanford Univ. [Cal.].) Josephy.

Yukichi Osaka, *Über die Löslichkeit des Calciumcarbonats in Wasser im Gleichgewicht mit einer Kohlendioxyd enthaltenden Gasphase.* Unter der Annahme, daß sich das in W. gel. CO_2 nur zum kleinen Teil mit demselben verbindet u. daß Kohlensäure eine stärkere Säure als Essigsäure ist, berechnet sich die Löslichkeit von $CaCO_3$ in W. nach den Daten von Mc Coy u. Smith zu $7{,}24 \cdot 10^{-9}$. Für die Löslichkeit in W. in Ggw. eines bestimmten CO_2-Druckes ist:

$$C = [Ca^{\cdot\cdot}] + \frac{1-\gamma}{2\gamma}[HCO_3'],$$

worin
$$[Ca^{\cdot\cdot}] = \frac{5{,}24 \cdot 10^{-17} + 2{,}49 \cdot 10^{-12} P^{3/2} + 2{,}97 \cdot 10^{-3} P^{4/3}}{3{,}91 \cdot 10^{-6} P}$$

und
$$[HCO_3'] = \frac{2{,}61 \cdot 10^{-4} P}{7{,}24 \cdot 10^{-9} + 1{,}72 \cdot 10^{-4} P^{1/3}}.$$

Hierbei bedeutet C die Anzahl der Mole $CaCO_3$ in 1 l W., P den Partialdruck der CO_2 in Atmosphären u. r den Dissoziationsgrad des $Ca(HCO_3)_2$, welcher annähernd derselbe wie der des Natriumacetats derselben Konz. ist. (Memoirs Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ. 5. 11 Seiten. 1921. Sep.) Enszlin.

Ernst Weitz, *Über die Löslichkeit von Ammoniumsalzen in Ammoniak. Eine Methode zur Unterscheidung und Trennung ein- und mehrbasischer Säuren. Nach Versuchen von* **Hellmuth Stamm**. Es wird die Löslichkeitsbeeinflussung vieler anorgan. u. organ. Ammonsalze in W. durch NH_3 untersucht u. gefunden, daß die Ammonsalze einbas. Säuren durch NH_3 eine Erhöhung der Löslichkeit, die der mehrbas. eine Erniedrigung erfahren. Der Grad der Erniedrigung ist sehr verschieden. So ist das Verhältnis der ursprünglich gel. Salzmenge zu der nach dem Sättigen mit NH_3 noch vorhandenen beim Sulfit 15,3, beim Molybdat nur 1,8. Die Kurve des NH_4Cl mit W. u. NH_3 setzt sich aus zwei Kurvenästen, die sich in einem Tripelpunkt unter einem spitzen Winkel treffen, zusammen, während das Perchlorat zwei getrennte Äste, die sich erst im ∞ treffen, bildet, wobei die Mengen immer auf 100 g W. bezogen sind. Diese Erscheinung beruht auf der B. einer Lsg. bereits bei Zimmertemp. mit trockenem NH_3. Ausnahmen sind die als „polymer" bekannten HF, HJO_3, HJO_4 u. *Borsäure* bei den einbas. u. $H_2S_2O_8$, $H_2S_2O_3$ u. *m-Benzoldicarbon* u. *m-Benzoldisulfonsäure* bei den zweibas. Säuren. Erstere verhalten sich wie mehrbas., letztere wie zweimal einbas. Bei $H_2S_2O_8$ u. $H_2S_2O_3$ hat man zwei getrennte Zentren, die nur je ein H-Atom enthalten. Metaständige Substituenten sind stark voneinander isoliert, während solche in p- u. o-Stellung sich gegenseitig beeinflussen, was auch das anormale Verh. der m- u. das normale der o- u. p-Verbb. erklärt. Die Basizitätszahl beeinflußt also das Vorzeichen der Löslichkeit, während die Stärke der Säure nur auf den relativen Betrag der Erhöhung bezw. Erniedrigung Einfluß hat u. zwar in der von Hantzsch angegebenen Reihenfolge der Säuren. Auf dieser Eigenschaft läßt sich auch eine Trennung ein- u. mehrbas. Säuren ermöglichen. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 546 bis 551. 1925. Halle.) Enszlin.

G. v. Hevesy und **K. Kimura**, *Die Löslichkeiten der Phosphate von Zirkonium und Hafnium.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2540—44. 1925. — C. **1925**. II. 2136.) Josephy.

N. A. Yajnik, M. P. Jain und **Dina Nath**, *Der Einfluß von Elektrolyten auf die Löslichkeit einiger organischer Säuren.* Der Einfluß verschiedener Elektrolyte, ihrer Anionen u. Kationen auf die Löslichkeit wird bei verschiedenen Tempp. u. Konzz. untersucht. Zur Anwendung gelangt *o-Nitro-*, *m-Nitro-*, *p-Nitrobenzoesäure*, *p-Aminobenzolsulfonsäure* u. *p-Oxybenzolsulfonsäure*, als Elektrolyte die Nitrate, Chloride u. Sulfate der Alkalien u. die Nitrate u. Chloride der Erdalkalien. 100 ccm der gesätt. wss. Lsg. der Säuren werden bei verschiedenen Tempp. untersucht, die Nitrobenzoesäuren bei 45°, 35° u. 25°, die Sulfonsäuren bei 40°, 30° u. 20°. Die Best. der Löslichkeit geschieht durch Titrieren.

1. Einfluß der Temp.: Bei steigender Temp. nimmt der Einfluß der Alkalinitrate u. Chloride auf die Löslichkeit der Säuren ab, der der Erdalkalinitrate u. Chloride zu. — 2. Einfluß des Elektrolyten: Bei wachsender Konz. der Elektrolyten steigt die Löslichkeit der o- u. p-Säuren bis zu einem Maximum, um dann wieder zu fallen. Die Löslichkeit der m-Säure fällt zuerst schnell u. steigt dann langsam u. regelmäßig entsprechend der wachsenden Konz. des Elektrolyten. — 3. Einfluß der Kationen: Mit steigendem At.-Gew. der basischen Radikale steigt die Löslichkeit der Säuren mit Ausnahme die der m-Säure, welche fällt. Demnach üben auch die zweiwertigen Radikale einen größeren Einfluß als die einwertigen aus. — 4. Einfluß der Anionen: Die Nitrate drücken die Löslichkeit stärker herab als die Chloride bei gleichen Mol. Konzz. — 5. Einfluß der Stellung

der Substituenten der Säuren: o- u. p-substituierte Säuren verhalten sich einander ähnlich, wobei die Maximalwerte der p-substituierten Säure höher liegen. Im Vergleich dazu zeigen die m-substituierten Säuren abnormale Werte. — 6. Einfluß der Zus. der Säuren: Die Löslichkeit stärkerer Säuren wird mehr beeinflußt als die schwächerer Säuren, am meisten die der Säuren mit einer Nitrogruppe, weniger die mit einer Aminogruppe, am wenigsten die mit einer Hydroxylgruppe. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **2**. 115—28. 1925. Univ. Lahore.) Haevecker.

Charles Reynolds Bailey, *Das kondensierte ternäre System Phenol-Wasser-Salicylsäure.* Die Gleichgewichtsdiagramme im System *Phenol-Salicylsäure-W.* werden auf synthet. u. analyt. Wege bestimmt. Je nachdem die Temp. des plötzlichen Dickerwerdens oder die der beginnenden krit. Opalescenz als die Sättigungstemp. angenommen wird, erhält man 2 verschiedene Scharen von Isothermen, da zwischen den nach beiden Methoden gefundenen Tempp. kein Zusammenhang besteht; in einigen Fällen erhöht z. B. der Zusatz der 3. Komponente die eine u. erniedrigt die andere Temp. — Im binären System Phenol-W. konnte keine B. von Phenolhydrat nachgewiesen werden. Das Eutekticum mit 6,5% Phenol schmilzt bei —1,2°; die krit. Lösungstemp. liegt bei 65,3° u. 36,5% Phenol. — Im System Salicylsäure-W. tritt oberhalb 60° ein metastabiles Gebiet mit 2 fl. Schichten auf. Die vom Vf. gefundene Löslichkeit von Salicylsäure in W. stimmt bis 30° mit den Angaben von Walker u. Wood (Journ. Chem. Soc. London **73**. 618; C. **98**. II. 619) überein, bei höheren Tempp. ist sie größer. Das Eutekticum mit 0,103% Salicylsäure schmilzt bei —0,07°. — 1,5%ig. Lsgg. von Salicylsäure in Phenol ergeben nach der kryoskop. Methode n. Mol.-Gew. Durch therm. Analyse wird das Eutekticum bei 38,16° u. 5,0% Salicylsäure gefunden. — Die Löslichkeit von Salicylsäure in Phenol-W.-Gemischen ist viel größer als in den beiden reinen Komponenten u. beträgt z. B. bei 68,8° in W. 1,3 g, in Phenol 15,4 g, im Maximum der ternären Löslichkeitskurve 30,1 g auf 100 g Lsg. Die Ggw. von Salicylsäure erniedrigt die krit. Lösungstemp. von Phenol in W. von 65,3 auf 61,2°. Unterhalb 40,8° tritt festes Phenol als Bodenkörper auf, unterhalb 38,2° ist festes Phenol u. feste Säure mit der Lsg. im Gleichgewicht. Zwischen 1,7 u. —0,6° kann Phenol mit zwei, von —0,6 bis —1,3° mit einer fl. Schicht koexistieren; bei —1,3° ist der F. des ternären Eutekticums mit 6,5% Phenol, 0,2% Salicylsäure u. 93,3% W. Verbb. oder Mischkrystalle treten nicht auf. — Best. der Verteilung von Salicylsäure zwischen W. u. Phenol bei 25° ergibt, daß sich das Verhältnis $C_{W.}/C_{Phenol}$ mit steigender Konz. der Säure einem konstanten Wert von ca. 0,057 nähert. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1951—65. 1925. London, Univ.) Krüger.

Wilhelm Biltz, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre.* 32. *Höhere Ammoniakate von Halogeniden aus der Eisengruppe.* Nach Verss. von **Erich Rahlfs**. (31. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 171; C. **1925**. II. 2239.) Es wurden aufgefunden die Zehnammine von *$MnCl_2$*, *$MnBr_2$*, *$FeCl_2$* u. *$CoCl_2$* u. ein Zwölfammin von *$MnCl_2$*. $MnCl_2 \cdot 12NH_3$, $MnCl_2 \cdot 10NH_3$ u. $MnBr_2 \cdot 10NH_3$ sind rein weiß, $FeCl_2 \cdot 10NH_3$ fast rein weiß; $CoCl_2 \cdot 10NH_3$ ist matt rosa. Eine Spur von Additionsvermögen zeigten $NiCl_2$ u. $CoBr_2$. Außer den Tensionen der 5 Ammoniakate werden noch die nach der Nernstschen Formel berechneten Dissoziationswärmen angegeben, wobei für die spezif. Wärmen der Wert —0,0035 eingesetzt wurde. Ein Vergleich mit den niederen Ammoniakaten der Eisengruppe ergibt, daß die in den Teilbildungswärmen u. den Zersetzungstempp. gemessenen Beständigkeiten der Dekammine viel weniger verschieden sind, als die der Hexammine. Während die Hexamminchloride sich nach zunehmender Temperaturwiderstandsfähigkeit in die Reihe Mn, Fe, Co, Ni ordnen, ist umgekehrt von den Zehnamminen das des $MnCl_2$ das beständigste, es folgt das des $FeCl_2$ u. des $CoCl_2$. $NiCl_2 \cdot 10NH_3$ konnte nicht dargestellt werden. Während ferner mit Variierung des Anions die Beständigkeit

der Hexammine vom Cl zum J wächst, sinkt die der Dekammine im selben Sinne, derart, daß allein von $MnBr_2$ ein solches Ammoniakat zu erhalten ist, während alle übrigen Bromide u. alle Jodide versagen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148.** 145 bis 151. 1925.) Gottfried.

Wilhelm Biltz und **Carl Messerknecht**, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre.* 33. *Über die Ammoniakate der Berylliumhalogenide.* (32. vgl. vorst. Ref.) Durch Anlagerung von NH_3 bei —78,5° u. Abbau bei dieser Temp., später bei Zimmertemp. erschien als Bodenkörper *Tetramminberylliumchlorid*, $BeCl_2 \cdot 4NH_3$. Durch Anlagerung von NH_3 an das Tetrammin im Tensieudiometer entstand ein weißes Pulver. Die bei —78,5 u. —50° aufgenommenen Isothermen erwiesen das Vorhandensein von *Dodekamminberylliumchlorid*, $BeCl_2 \cdot 12NH_3$ u. *Hexamminberylliumchlorid*, $BeCl_2 \cdot 6NH_3$. Durch Abbau des Tetrammins bei höheren Tempp. (209,4, 183,8, 138,7 u. 110,7°) wurde die Existenz des *Diamminberylliumchlorids*, $BeCl_2 \cdot 2NH_3$ nachgewiesen. Das Diammin ließ sich nicht weiter abbauen. Die berechneten Dissoziationswärmen sind für $BeCl_2 \cdot 12NH_3$ 7,77, $BeCl_2 \cdot 6NH_3$ 8,04 u. für $BeCl_2 \cdot 4NH_3$ 18,12. — Von $BeBr_2$ wurde dargestellt das *Tetramminberylliumbromid*, $BeBr_2 \cdot 4NH_3$. Aus der —78,5°-Isotherme wurde die Existenz des *Dekamminberylliumbromid*, $BeBr_2 \cdot 10NH_3$ u. *Hexamminberylliumbromid*, $BeBr_2 \cdot 6NH_3$ nachgewiesen. Da das Tetrammin sich nicht systemat. abbauen ließ, war die Frage nach der Existenz eines Diammins nicht zu entscheiden. Die berechneten Dissoziationswärmen sind für $BeBr_2 \cdot 10NH_3$ 7,85 u. $BeBr_2 \cdot 6NH_3$ 8,76. — BeJ_2 lieferte das bei gewöhnlicher Temp. stabile *Tetramminberylliumjodid*, $BeJ_2 \cdot 4NH_3$. Von anderen Amminen erscheint das *Dreizehnammin*, $BeJ_2 \cdot 13NH_3$ u. das *Hexamminberylliumjodid*, $BeJ_2 \cdot 6NH_3$ bewiesen. Die berechneten Dissoziationswärmen sind für $BeJ_2 \cdot 13NH_3$ 7,92 u. für $BeJ_2 \cdot 6NH_3$ 8,90. — Zum Schluß werden die molekularen Lösungswärmen der drei Halogene u. ihrer Tetrammine u. die Teilbildungswärmen u. Gesamtbildungswärmen der übrigen Ammoniakate angegeben. Daraus ist ersichtlich, daß die Gesamtbildungswärmen der Berylliumammoniakate die entsprechend anderen Halogenide mit zweiwertigem Kation um über das Doppelte übertreffen. Beim Vergleich der Bildungswärmen von $BeCl_2 \cdot 4H_2O$ u. $BeCl_2 \cdot 4NH_3$ erscheint die Bildungswärme des Ammoniakates größer als die des Hydrates. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148.** 157—69. 1925.) Gottfried.

Wilhelm Biltz und **Carl Mau**, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre.* 34. *Über die Ammoniakate der Cadmium- und Quecksilberhalogenide.* (33. vgl. vorst. Ref.) Neben den bereits bekannten Verbb. wurden neu gefunden *Dekammincadmiumchlorid*, $CdCl_2 \cdot 10NH_3$, *Dodekammincadmiumbromid*, $CdBr_2 \cdot 12NH_3$ u. *Monammincadmiumbromid.* Unter den von anderen Autoren aus wäßrigen Lsgg. erhaltenen Ammoniakaten fanden Vff. aus den Isothermen nur den Nachweis für $CdCl_2 \cdot 5NH_3$, dagegen nicht für $CdCl_2 \cdot 3NH_3$, $CdBr_2 \cdot 3NH_3$ u. $CdJ_2 \cdot 4NH_3$. Für $CdBr_2 \cdot 4NH_3$ ergab sich nur eine Andeutung. Die errechneten Dissoziationswärmen sind für $CdCl_2 \cdot 10NH_3$ 7,4, $CdCl_2 \cdot 6NH_3$ 10,2, $CdCl_2 \cdot 4NH_3$ 10,7, $CdCl_2 \cdot 2NH_3$ 16,5, $CdCl_2 \cdot NH_3$ 18,1 (wahrscheinlicher Wert); $CdBr_2 \cdot 12NH_3$ 7,6, $CdBr_2 \cdot 6NH_3$ 10,7, $CdBr_2 \cdot 2NH_3$ 16,9, $CdBr_2 \cdot NH_3$ 18,1; $CdJ_2 \cdot 6NH_3$ 11,68, $CdJ_2 \cdot 2NH_3$ 16,6. Ferner wurden nach dem Hochvakuumverf. mit hochsd. Petroleum als Sperrflüssigkeit folgende DD.$^{25}_{4}$ bestimmt: $CdCl_2 \cdot 6NH_3$ 1,687, $CdCl_2 \cdot 4NH_3$ 1,984, $CdCl_2 \cdot 2NH_3$ 2,681, $CdCl_2 \cdot NH_3$ 3,166; $CdBr_2 \cdot 6NH_3$ 2,069, $CdBr_2 \cdot 2NH_3$ 3,350, $CdBr_2 \cdot NH_3$ 4,012; $CdJ_2 \cdot 6NH_3$ 2,311, $CdJ_2 \cdot 2NH_3$ 3,641. — An Ammoniakaten der Mercurihalogenide wurden neu dargestellt: *Octamminmercurichlorid*, $HgCl_2 \cdot 8NH_3$, *Enneahemiamminmercurichlorid*, $HgCl_2 \cdot 9^1/_2NH_3$, *Octamminmercuribromid*, $HgBr_2 \cdot 8NH_3$ u. *Hexamminmercurijodid*, $HgJ_2 \cdot 6NH_3$. Die errechneten Dissoziationswärmen sind $HgCl_2 \cdot 9^1/_2NH_3$ 7,2, $HgCl_2 \cdot 8NH_3$ 8,1, $HgBr_2 \cdot 8NH_3$ 7,8, $HgJ_2 \cdot 6NH_3$ 7,55, $HgJ_2 \cdot 2NH_3$ 11,5, $3HgJ_2 \cdot 4NH_3$ 13,1. Außerdem wurden die tensimetr. nicht meßbaren Gesamtbildungs-

wärmen der Diammine von $HgCl_2$ u. $HgBr_2$ calorimetr. bestimmt. Ferner wurden die DD. nach dem bekannten Verf. ermittelt. Zum Schluß bringen Vff. einige Verss. über Mercurohalogenidammoniakate; die hierbei gewonnenen Ergebnisse bestätigten u. ergänzten den Befund früherer Autoren. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148.** 170—91. 1925.) Gottfried.

Wilhelm Biltz, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 35. Über Ammoniakate der Aurohalogenide.* Nach Verss. von **Walter Wein.** (34. vgl. vorst. Ref.) Eingangs wird die Darst. der Aurohalogenide ausführlich gebracht. — An Aurochloridammoniakaten konnten nachgewiesen werden: Dodekamminaurochlorid, $AuCl \cdot 12NH_3$, Hexamminaurochlorid, $AuCl \cdot 6NH_3$, außerdem $AuCl \cdot 2NH_3$ u. $AuCl \cdot NH_3$. — Bei dem AuBr fand sich als höchstes Ammoniakat des *Hexamminaurobromid*, $AuBr \cdot 6NH_3$; außer dem Diammin konnte noch das *Monoamminaurobromid* nachgewiesen werden. Zwischen das Hexammin u. das Diammin schoben sich meistens noch zwei Verbb. kleiner Existenzgebiete ein: Das Tetramminaurobromid u. das Triamminaurobromid, doch ist deren Vorhandensein noch fraglich. — Von Aurojodidammoniakaten konnten außer der bekannten Hexammin- u. Monoamminverb. das *Octamminaurojodid*, $AuJ \cdot 8NH_3$, das *Triamminaurojodid*, $AuJ \cdot 3NH_3$, u. das Diamminaurojodid, $AuJ \cdot 2NH_3$, nachgewiesen werden. — Die errechneten Dissoziationswärmen sind für $AuCl \cdot 6NH_3$ 7,2, $AuCl \cdot 2NH_3$ 13,9; $AuBr \cdot 6NH_3$ 7,95, $AuBr \cdot 3NH_3$ 8,3, $AuBr \cdot 4NH_3$ 8,1, $AuBr \cdot 2NH_3$ 12,2; $AuJ \cdot 8NH_3$ 8,0, $AuJ \cdot 3NH_3$ 9,1. — Zum Schluß bringt Vf. die molekularen Lösungswärmen der drei Aurohalogenide u. einiger Ammoniakate in 5%ig. KCN-Lsg. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148.** 192—206. 1925.) Go.

Wilhelm Biltz, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 36. Über Ammoniakate der Cuprihalogenide.* Nach Versuchen von **Hans Bröhan** u. **Walter Wein.** (35. Vgl. vorst. Ref.) Die Arbeit bezweckt das Aufsuchen der höchsten Ammoniakate, ferner die Kontrolle der Existenzgebiete der niederen u. Festlegung der Bildungsaffinitäten. In allen Fällen wurde die Existenz von *Dekammincuprihalogeniden* $CuCl_2 \cdot 10\,NH_3$, $CuBr_2 \cdot 10NH_3$ u. $CuJ_2 \cdot 10NH_3$ nachgewiesen. Außer den Hexammin-, Pentammin- u. Diammincuprihalogeniden wurde noch ein *Dreieindrittelcuprihalogenid* nachgewiesen. Die errechneten Dissoziationswärmen sind für: $CuCl_2 \cdot 10NH_3$ 7,6, $CuCl_2 \cdot 5NH_3$ 12,2, $CuCl_2 \cdot 3^1/_3NH_3$ 14,1, $CuBr_2 \cdot 10NH_3$ 7,8, $CuBr_2 \cdot 5NH_3$ 12,9, $CuBr_2 \cdot 3^1/_3NH_5$ 15,6, $CuJ_2 \cdot 10NH_3$ 7,0, $CuJ_2 \cdot gNH_3$ 13,2, $CuJ_2 \cdot 3^1/_3NH_3$ 15,2. Zum Schluß wurden die Bildungswärmen der Diammine des $CuCl_2$ u. $CuBr_2$ ermittelt, indem ihre Lösungswärmen und die der ammoniakfreien Salze in 20er HCl bestimmt wurden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148.** 207—16. 1925. Hannover.) Gottfried.

W. A. Naish, *Die Verteilung von Silber zwischen Blei und Zink.* (Vgl. Bogitch, C. r. d. l'Acad. des sciences **159.** 178; C. **1914.** II. 1186.) Da die Existenz der Verbb. AgZn, Ag_3Zn_2, Ag_2Zn_3, Ag_2Zn sicher erscheint, kann das Vorhandensein eines Verteilungkoeffizienten (Vert.-Koeff.) im Bereich dieser Verbb. nicht erwartet werden, wohl aber in verd. Lsgg. von Ag in Pb u. Zn. Vf. prüfte daher die Anwendbarkeit des Verteilungs-Gesetzes auf solche Lsgg. bei verschiedenen Tempp. u. Konzz. — Die Legierungen wurden in kleinen Schamottezylindern geschmolzen, die Schmelze wurde gerührt u. durch eine CO_2-Atmosphäre gegen Oxydation geschützt. Als Vert.-Koeff. wird das Verhältnis (% Ag in Zn)/(% Ag in Pb) bezeichnet. Bei Pb : Zn = 1 : 1 u. einem Ag-Gehalt bis zu 5% genügt zur Erzielung eines konstanten Vert.-Koeff. die Einhaltung folgender Bedingungen: Temp. 550—750°, Rührdauer 1 Stde., Absitzdauer 8 Stdn. Bei höherem Ag-Gehalt werden auch bei 850° keine befriedigenden Resultate mehr erzielt. Änderung des Verhältnisses Pb : Zn hat nur geringe Wrkg.; dagegen ist Erhöhung der Temp. günstig. Bei 550° wurde in verd. Lsgg. als Mittelwert des Vert.-Koeff. 301,9 g % bezw. 192,3 Mol. % gefunden. — Die Richtigkeit der bei verschiedenen Tempp. gefundenen Werte des

Vert.-Koeff. wurde durch Prüfung an der thermodynam. Gleichung von VAN'T HOFF bestätigt. (Trans. Faraday Soc. **21.** 102—13. 1925. Res. Lab. Chelsea Polytechnic.) R. SCHMIDT.

F. Zambonini und **R. G. Levi**, *Untersuchungen über den Isomorphismus der Molybdate der Metalle der seltenen Erden mit denen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleies.* Theoret. Erörterungen über die Krystallstruktur von Mischkrystallen, speziell der Molybdate von seltenen Erden mit denen der Erdalkalien u. des Pb. Zur Aufklärung der Struktur dieser Mischkrystalle untersuchen Vff. sie röntgenspektroskop. Die Ergebnisse folgen in einer späteren Arbeit. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2.** 149—52. 1925.] GOTTFRIED.

F. Zambonini und **V. Caglioti**, *Sulfate des Neodyms und des einwertigen Thalliums.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **1.** 278; C. **1925.** II. 149.) Drei Doppelsalze werden von den Vff. dargestellt: $Nd_2(SO_4)_3 \cdot Tl_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (I); $Nd_2(SO_4)_3 \cdot Tl_2SO_4 \cdot 4^1/_2H_2O$ (II); $Nd_2(SO_4)_3 \cdot Tl_2SO_4 \cdot 8H_2O$. I ist beständig in Berührung mit einer Lsg. von 0,26—0,19% $Nd_2(SO_4)_3$ u. von 3,85—4,70% Tl_2SO_4, hell violettrotes Krystallpulver. II ist im Gleichgewicht mit einer Lsg., die 3,8% $Nd_2(SO_4)_3$ u. 0,26—0,27% Tl_2SO_4 enthält. Es gelang Vff. nicht, es vollkommen rein zu erhalten, immer war es durch III verunreinigt. Es ist ein hellviolettes Krystallpulver. III endlich ist im Gleichgewicht mit Lsgg., die 3,78—0,30% $Nd_2(SO_4)_3$ u. 0,28—3,00% Tl_2SO_4 enthalten. Es krystallisiert in kleinen glänzenden violetten Krystallen bis zu 1 mm Größe. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2.** 153—58. 1925.) Go.

Lorenzo Fernandes, *Über den Isomorphismus zwischen Uran^{IV} und Zirkon.* Beim Eindunsten einer $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ u. $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ enthaltenden Lsg. in einem auf 30° erwärmten H_2SO_4-Exsiccator erhielt Vf. 9 verschiedene Krystallisationen. In den ersten fünf Fraktionen steigt der Gehalt an $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ allmählich von 0,8 auf 10,4%. Die nächste Fraktion hat dagegen schon einen Urangehalt von 50,1% auf das Sulfat berechnet u. steigt in den nächsten Fraktionen langsam auf 65,6%. Eine weitere Konz. war auf diesem Wege nicht zu erreichen, da das U langsam oxydiert wurde u. der Urangehalt in den nächsten Fraktionen abnahm statt zuzunehmen. Um noch Salze mit höherem Urangehalt zu bekommen, verfuhr Vf. so, daß er zu der Lsg. der beiden Sulfate etwas A. hinzufügte u. die Lsg. im Exsiccator eindunstete. Vf. erhielt so noch zwei weitere Fraktionen mit einem Urangehalt von 79,9 u. 89,7% auf Sulfat umgerechnet. Die Farbe der ersten Krystalle war hellgrün; sie vertiefte sich mit dem Steigen des U-Gehaltes. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2.** 182—86. 1925.) GOTTFRIED.

Karl Jellinek, *Gleichgewichte in Salzschmelzen. Reaktionen zwischen geschmolzenen Legierungen der Alkalien und Erdalkalien und ihren geschmolzenen Chloriden.* Gemeinsam bearbeitet mit **J. Czerwinski**, **J. Wolff** und **G. Tomoff**. (Ztschr. f. Elektrochem. **31.** 542—45. 1925. — C. **1925.** II. 1833.) ULMANN.

Ryohei Inouye, *Das Gleichgewicht in dem System Kaliumsulfat-Kaliumnitrat-Wasser bei 25°.* Vf. fand die in folgender Tabelle niedergelegten Gleichgewichtskonzz.:

Zus. der fl. Phase (in %)			Bodenkörper
K_2SO_4	KNO_3	H_2O	
10,70	0,00	89,30	K_2SO_4
8,12	5,84	86,04	"
5,89	14,52	79,59	"
3,95	25,37	70,68	$K_2SO_4 + KNO_3$
3,00	25,91	71,09	KNO_3
1,64	27,33	71,03	"
0,00	27,64	72,36	"

Die Zus. der an beiden Salzen gesätt. Lsg. stimmt mit der von H. EULER (Ztschr. f. physik. Ch. **49**. 313) gefundenen gut überein. Mischkrystalle oder sonstige Besonderheiten weist das System nicht auf. In der festen Phase existieren nur K_2SO_4 u. KNO_3 in Übereinstimmung mit den von A. MASSINK (Ztschr. f. physik. Ch. **92**. 353; C. **1917**. II. 274) bei 35° gemachten Feststellungen. (Memoirs Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ. Serie A. **8**. 287—90. 1925. Sep.) HEIMANN.

Shigeru Toda, *Das Gleichgewicht in dem System Kaliumchlorat-Kaliumnitrat-Wasser bei 25°*. Vf. fand folgende Gleichgewichtskonzz. (in g-%):

Zus. der fl. Phase			Zus. der festen Phase		
$KClO_3$	KNO_3	H_2O	$KClO_3$	KNO_3	H_2O
7,75	—	92,25	—	—	—
7,65	0,68	91,67	94,44	0,81	4,75
7,07	1,55	91,38	93,95	1,90	4,15
6,52	3,59	89,89	93,37	2,83	3,80
5,76	7,12	87,12	93,65	4,85	1,50
5,10	12,81	82,09	91,44	6,80	1,76
4,39	18,97	76,64	88,85	9,11	2,04
3,90	27,14	68,96	86,05	11,90	2,05
3,90	27,12	68,98	50,65	43,63	5,72
3,90	27,14	68,96	19,13	76,96	3,91
3,90	27,16	68,94	9,54	86,96	3,53
3,61	27,21	69,18	0,17	95,98	3,85
1,63	27,57	70,80	0,33	95,18	4,49
—	27,24	72,76	—	—	—

Die graph. Darst. der Tabelle zeigt das Auftreten von Mischkrystallen an; die Mischungsmöglichkeit ist jedoch begrenzt. KNO_3 wird von $KClO_3$ bis zum Sättigungswert von 14,37 Moll. KNO_3 bei 85,63 Moll. $KClO_3$ aufgenommen. Umgekehrt ist jedoch $KClO_3$ nicht in KNO_3 l. (vgl. HERBETTE, C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 128—30; C. **1906**. II. 589). Vf. begründet diese Tatsache mit dem krystallinen Verh. Während KNO_3 als instabile Modifikation monoklin, d. h. isomorph mit $KClO_3$ auftreten kann, vermag $KClO_3$ keine dem KNO_3 isomorphe rhomb. Modifikation anzunehmen. (Memoirs Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ. **4**. 377—82. 1921. Sep.) HEIMANN.

Kinji Ando, *Das System Ammoniumnitrat-Kaliumnitrat-Wasser bei 25°*. Vf. fand die in folgender Tabelle niedergelegten Gleichgewichtskonzz. (in g-%):

flüssige Phase			feste Phase		
$(NH_4)NO_3$	KNO_3	H_2O	$(NH_4)NO_3$	KNO_3	H_2O
0,00	27,86	72,14	—	—	—
13,48	23,53	62,99	1,74	93,51	4,75
25,56	21,38	53,06	3,59	94,11	2,30
39,45	19,27	41,28	7,71	90,36	1,93
51,16	16,90	31,94	30,30	66,77	2,93
51,57	16,92	31,51	39,25	58,38	2,37
51,56	16,69	31,75	58,75	38,82	2,43
54,80	13,95	31,25	67,25	30,08	2,67
59,93	8,62	31,45	80,40	17,80	1,80
61,41	7,26	31,33	83,97	13,79	2,24
65,63	2,71	31,66	93,44	4,98	1,58
67,70	0,00	32,30	—	—	—

Das von RETGERS (Ztschr. f. physik. Ch. **4**. 622; C. **90**. I. 568) bereits beobachtete V. einer Mischungslücke in den Mischkrystallen von $(NH_4)NO_3$ mit KNO_3

wird somit bestätigt u. mit folgenden Sättigungswerten eingegrenzt: 13,5 Moll. $(NH_4)NO_3$ mit 86,5 Moll. KNO_3, u. 35,0 Moll. KNO_3 mit 65,0 Moll. $(NH_4)NO_3$. Die an beiden Salzen gesättigte wss. Lsg. enthält (g in 100 g Lsg.): 51,43 $(NH_4)NO_3$, 16,84 KNO_3 u. 31,73 H_2O. (Memoirs Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ. Serie A. 8. 283 bis 286. 1925. Sep.) Heimann.

Shintaro Araki, *Über das Gleichgewicht in den Systemen Ammoniumchromat-Ammoniumsulfat-Wasser und Ammoniumchromat-Kaliumchromat-Wasser bei 25°.* I. Das System $(NH_4)_2CrO_4$-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O. Vf. fand folgende Gleichgewichtskonzz. (in g-%):

Zus. der fl. Phase			Zus. der festen Phase		
$(NH_4)_2CrO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	H_2O	$(NH_4)_2CrO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	H_2O
43,41	0,00	56,59	98,97	0,00	1,03
39,73	3,67	56,60	95,91	3,03	1,06
39,13	4,22	56,65	95,53	5,44	1,03
39,11	4,23	56,66	89,43	9,53	1,04
39,96	4,36	56,78	78,08	20,89	1,03
37,72	4,51	57,77	70,57	28,42	1,01
38,06	4,88	57,05	55,74	43,22	1,04
34,82	6,98	58,20	36,15	62,82	1,03
30,81	9,04	60,15	12,82	86,14	1,04
26,81	11,73	62,46	6,47	92,48	1,05
17,13	16,76	66,11	2,72	96,20	1,08
14,97	17,76	67,36	0,94	98,05	1,01
2,78	23,22	74,00	0,16	98,76	1,08
0,00	25,16	74,84	0,00	98,94	1,06

Die graph. Darst. dieser Tabelle zeigt das Auftreten von Mischkrystallen mit einer Mischungslücke an. Diese liegt zwischen 2,90 u. 21,50 Moll.-% $(NH_4)_2CrO_4$, bezw. 97,10 u. 78,50 Moll.-% $(NH_4)_2SO_4$.

II. Das System $(NH_4)_2CrO_4$-K_2CrO_4-H_2O. Vf. fand folgende Gleichgewichtskonzz. (in g-%):

Zus. der fl. Phase			Zus. der festen Phase		
K_2CrO_4	$(NH_4)_2CrO_4$	H_2O	K_2CrO_4	$(NH_4)_2CrO_4$	H_2O
39,35	0,00	60,65	89,23	0,00	10,77
34,38	3,25	62,10	88,48	0,75	10,73
25,89	10,01	64,10	87,66	2,01	10,33
22,35	12,85	64,80	87,65	2,18	10,17
18,64	16,51	64,95	85,22	4,64	10,14
16,07	19,10	64,83	77,89	8,46	13,65
15,88	19,65	64,47	70,41	16,37	13,22
15,84	19,95	64,21	62,35	24,43	13,21
15,82	19,98	64,20	48,58	35,35	16,07
15,36	20,10	64,54	43,13	38,86	18,01
14,88	20,28	64,83	30,85	52,10	17,05
14,47	20,40	65,13	8,51	74,17	17,32
10,63	21,94	67,45	3,68	76,92	19,40
7,08	22,88	70,04	1,87	77,70	18,43
0,00	25,21	74,79	0,00	80,79	19,21

Die graph. Darst. dieser Tabelle zeigt das Auftreten von Mischkrystallen mit einer Mischungslücke an. Diese liegt zwischen 16,75 u. 55,50 Moll.-% $(NH_4)_2CrO_4$, bezw. 83,25 u. 44,50 Moll.-% K_2CrO_4. (Memoirs Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ. Serie A. 8. 213—22. 1925. Sep.) Heimann.

Ryonosuke Hayami, *Über das Gleichgewicht in dem System Kupfersulfat-Ammoniumsulfat-Kaliumsulfat-Wasser bei 25°.* In diesem quaternären System können als feste Phasen existieren: I. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ zusammen mit $CuSO_4 \cdot [y(NH_4)_2(1 - y)K_2]SO_4 \cdot 6H_2O$ oder II. $CuSO_4 \cdot [y(NH_4)_2(1 - y)K_2]SO_4 \cdot 6H_2O$ zusammen mit $[x(NH_4)_2(1 - x)K_2]SO_4$. I. bildet sich als Bodenkörper, wenn in der Lsg. $CuSO_4$ im Überschuß anwesend ist. Da $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ hierin große trikline, tiefblau gefärbte Krystalle bildet, während das Doppelsalz als hellblaues, rhomb. bis feinkrystallines Pulver anfällt, läßt sich durch mechan. Trennung u. anschließende Analyse die %-Zus. des Bodenkörpers festlegen. Die Konzz. der mit I. im Gleichgewicht stehenden Lsgg. (in g-%), bezw. der Anteil des $(NH_4)_2SO_4$ (in Mol.-%) an dem Gesamt-Alkalisulfat in den wss. Lsgg. u. in den Bodenkörpern sind in folgender Tabelle niedergelegt:

Zus. der Lsg.				mol. Anteil des $(NH_4)_2SO_4$	
$CuSO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	K_2SO_4	H_2O	wss. Lsg.	Bodenkörper
19,32	0,00	2,82	77,86	0,00	0,00
19,45	1,66	2,12	76,77	50,79	25,47
19,51	2,82	1,69	75,98	68,74	48,83
19,50	4,64	0,63	75,23	90,63	86,68
19,47	5,33	0,00	75,20	100,00	100,00

Die bei II. als Bodenkörper auftretenden zwei Arten von Mischkrystallen, nämlich $[x(NH_4)_2(1 - x)K_2]SO_4$ (= A) u. $CuSO_4 \cdot [y(NH_4)_2(1 - y)K_2]SO_4 \cdot 6H_2O$ (= B) lassen sich mechan. nicht voneinander sondern. Die %-Zus. des Bodenkörpers u. insbesondere der mol. Anteil des $(NH_4)_2SO_4$ an der B. der beiden Mischkrystalle läßt sich daher nur auf indirektem Wege ermitteln. Hierzu wird der Vers. in einem Gefäß von H-form angesetzt. Hat sich der Bodenkörper unter Herst. des Gleichgewichtes ausgeschieden, so wird er in dem einen Schenkel durch einen Stoffpfropfen fixiert; sodann wird eine neue Portion der beiden Alkalisulfate zu der Lsg. hinzugegeben u. aufs Neue die Einstellung des Gleichgewichtes abgewartet. Man erhält so zwei getrennte Bodenkörper gleicher Natur, jedoch verschiedener %-Zus., die mit ein u. derselben Lsg. im Gleichgewicht stehen. Man kann auf Grund der analyt. ermittelten Brutto-Zus. der beiden Bodenkörper nunmehr zwei Gleichungen für die beiden Unbekannten x u. y, deren Gleichheit in A u. B eine Forderung des Gleichgewichtes ist, aufstellen u. zur Lsg. bringen. Die Konzz. der mit II. im Gleichgewicht stehenden Lsgg. (in g-%) u. der jeweils zugehörige Anteil des $(NH_4)_2SO_4$ am Gesamt-Alkalisulfat (in Mol.-%) in der wss. Lsg., sowie in A u. B sind in der folgenden Tabelle niedergelegt:

Zus. der Lsg.				mol. Anteil des $(NH_4)_2SO_4$ in		
$CuSO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	K_2SO_4	H_2O	wss. Lsg.	A	B
1,30	0,00	11,14	87,56	0,00	0,00	0,00
1,36	4,17	10,54	83,93	34,27	0,66	9,55
1,35	7,97	10,28	80,40	50,54	2,42	18,14
1,20	12,83	8,96	77,01	65,39	11,69	30,63
0,82	25,49	6,20	67,49	84,43	26,93	63,24
0,55	33,44	4,02	61,99	91,64	42,59	76,91
0,40	40,16	2,06	57,38	96,25	78,45	88,28
0,37	43,10	0,00	56,53	100,00	100,00	100,00

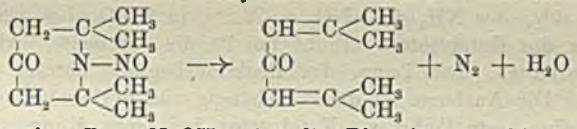
(Memoirs Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ. 4. 359—69. 1921. Sep.) Heimann.

Yukichi Osaka und Kinji Ando, *Über das Gleichgewicht in dem System: Mercurichlorid, Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid und Wasser bei 25° C.* (Memoirs

Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ. Serie A **9**. 81—95. 1925. Sep. — C. **1924**. II. 2313.) Josephy.

Arthur E. Hill und **Irving Mosbacher**, *Das binäre System aus o-Kresol und p-Kresol.* Aus den Gefrierpunktskurven von Gemischen von *o-* u. *p-Kresol* variabler Zus. ergibt sich, daß beide im Verhältnis 1 : 1 eine Molekülverb. mit F. +7,8° bilden. Diese Verb. existiert innerhalb der Grenzen von 37 u. 59% *o*-Kresol. Das Eutekticum der Verb. mit o-Kresol liegt bei 0°, mit p-Kresol bei 1,57°. o- u. p-Kresol waren vor der Unters. besonders sorgfältig getrocknet, so daß die Gefrierpunkte der reinen Substanzen 30,08 bezw. 34,80° betrugen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2544—45. 1925. New York [N. Y.], Univ.) Josephy.

J. N. Brönsted und **Ceeil V. King**, *Sekundärer kinetischer Salzeffekt im Falle der Hydroxylionenkatalyse.* Aus den Daten von Arrhenius (Ztschr. f. physik. Ch. **31**. 197 [1899]) über die Verseifungsgeschwindigkeit von Essigsäureäthylester durch 0,025-mol. NH_4OH in Ggw. von NH_4Cl geht hervor, daß die Geschwindigkeit bei Ggw. größerer Mengen NH_4Cl nicht genau proportional der OH'-Konz. ist, sondern größer, was in Einklang steht mit der Theorie des sekundären kinet. Salzeffekts. Mit einem App. (vgl. Beschreibung im Original) zur Messung von Geschwindigkeiten von Rkk., die von Gasentw. begleitet sind, bestimmen Vff. die durch OH'-Ionen in verschiedenen Puffern katalysierte Zers. von *Nitrosotriaceton* in *Phoron* u.



N_2. In einer starken Base (NaOH) zeigt die Rk. einen positiven primären Salzeffekt (NaCl). In einem Piperidin-Piperidiniumionenpuffer tritt ein beträchtlicher positiver sekundärer Salzeffekt auf, während dieser in Phosphatpufferlsg. negativ ist. Diese Befunde stimmen mit der Theorie des kinet. Salzeffekts vollkommen überein, u. zeigen, daß es unzulänglich ist, die Stärke von Säuren oder Basen durch die gewöhnlichen Massenwirkungskonstanten anzugeben, wenn nicht gleichzeitig die Salzkonzz., auf die sich die Konstanten beziehen, angegeben werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2523—31. 1925. Kopenhagen [Dänemark], Polytechn. Inst.) Josephy.

H. Remy und **H. Gönningen**, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirksamkeit von Kontaktsubstanzen. II. Knallgaskatalyse durch die Metalle der Eisengruppe und durch die binären Legierungen, die diese Metalle untereinander und mit den Platinmetallen bilden, soweit jene bei Zimmertemperatur katalytisch wirksam sind.* (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch, **136**. 149; C. **1924**. II. 1429.) Die reinen Metalle der Eisengruppe, sowie deren Legierungen mit Ru u. Os, ferner die Rh-Co-Legierung waren auch unverdünntem Knallgas gegenüber bei Zimmertemp. unter allen Bedingungen unwirksam. Die Rh-Ni-Legierung reagierte nur nach Wasserstoffvorbeladung, die Rh-Fe-Legierung nur nach Sauerstoffvorbeladung. Die Jr-Fe-Legierung reagierte nach Wasserstoffvorbeladung reinem Knallgas und mit Wasserstoff verd. Knallgas gegenüber nicht, wohl aber reagierte sie einem Knallgas gegenüber, das mit zwei Raumteilen Stickstoff verdünnt war, auch nach Wasserstoffvorbeladung. Untersucht wurden die Legierungen — die absolut unwirksamen wurden ausgeschieden — *Rh-Fe*, *Rh-Ni*, *Pd-Fe*, *Pd-Co*, *Pd-Ni*, *Jr-Fe*, *Jr-Co*, *Jr-Ni*, *Pt-Fe*, *Pt-Co*, *Pt-Ni*, u. zwar reinem Knallgas gegenüber, wie gegenüber Knallgas, das entweder mit dem Vorbeladungsgas (H_2 oder O_2) oder mit Stickstoff stufenweise verdünnt worden war. — Die Verss. mit Wasserstoffvorbeladung ergeben, daß die Ni-Legierungen diese Bedingungen sehr bevorzugen, die Fe-Legierungen dagegen durch sie in ihrer katalyt. Wirksamkeit beeinträchtigt werden. Die Co-Legierungen nehmen eine

Mittelstellung ein. Dagegen steht das katalyt. Verhalten der Legierungen bei Sauerstoffvorbeladung zu demjenigen bei Wasserstoffvorbeladung in direktem Gegensatz. Die bei Wasservorbeladung am wenigsten wirksamen Fe-Legierungen zeichnen sich bei Sauerstoffvorbeladung gerade durch die größte Wirksamkeit aus, während die bei Wasserstoffvorbeladung durch Wirksamkeit hervortretenden Ni-Legierungen bei Sauerstoffvorbeladung sich am wenigsten wirksam erwiesen. — Der als Verdünnungsmittel bei einem Teil der Verss. gewählte Stickstoff scheint nicht in allen Fällen lediglich die Rolle eines indifferenten Gases zu spielen. — Im großen Ganzen ergab sich, daß mit wenigen Ausnahmen die katalyt. Wirksamkeit der untersuchten Legierungen Knallgas gegenüber geringer war als die der reinen Platinmetalle unter den gleichen Bedingungen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 279—92. 1925. Hamburg.) Gottfried.

L. Duparc, P. Wenger und **Ch. Urfer**, *Versuche über die Gaskatalyse vermittels Metallen der Platingruppe.* Es wurden Oxydationsverss. von SO_2 u. NH_3 u. Reduktionsverss. von CO, CO_2, N_2O u. NO unter Anwendung von *Pt* u. *Rh* als Katalysatoren angestellt. Bei der Oxydation von SO_2 mit O_2 wurde die höchste Ausbeute bei 432° mit Pt u. mit Rh bei 610° erreicht. Bei der Oxydation von NH_3 tritt neben der B. von Nitrat eine Nitritbildung auf, welche bei 562° mit Pt bei einer Ausbeute von 75,4% des NH_3 als HNO_3 22,3% das angewandte NH_3 erreicht. Mit Rh wird 47% des NH_3 in HNO_3 u. 22,2% in HNO_2 bei 620° verwandelt. Steigende Konz. des Katalysators erhöht bei Pt die Ausbeute. Als beste Konz. wurde 3% Pt erhalten. Die Temp. des Reaktionsbeginns beträgt bei Pt 520° u. steigt auf 640°. Die Ausbeute ist direkt abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit. Rh hat seine beste Wrkg. als Katalysator bei einer Konz. von 0,1%, die Anfangstemp. beträgt dabei 600° die Endtemp. 635°. Bei stärkeren Konzz. des Katalysators ist die Rk. zu heftig u. die Temp. so hoch, daß sich das gebildete NO_2 zersetzt. Der Vorgang der Oxydation ist durch die Red. der als Oxyde vorhandenen Katalysatoren, welche sich sofort zurückbilden, zu erklären. — Bei der Red. von CO durch H_2 tritt bei schwachem Gasstrom die Rk.:

$$3CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O + CO_2 + C,$$

bei starkem Gasstrom die Rk. $CO + 3CH_2 = CH_4 + H_2O$ ein, dabei beobachtet man oft das Auftreten von Nebenrkk. Die Red. des CO_2 mit H_2 u. 5% Rh geht sehr schlecht. Die Red. von NO mit H_2 unter Anwendung von 0,5—5% Rh ist quantitativ u. weitgehend unabhängig von der Temp. Über 320° geht die Rk. einmal eingeleitet von selbst weiter. Bei der Red. von N_2O tritt bei 200° bereits rasche Zers. des N_2O unter B. von W. u. N_2 ein, ohne daß sich eine Spur NH_3 bildet. Die Temp. steigt dabei rasch an. (Helv. chim. Acta **8**. 609—31 1925. Genf, Univ.) Enszlin.

William A. Bone und **G. W. Andrew**, *Studien über katalytische Verbrennung. I. Die Vereinigung von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff in Berührung mit einer Goldoberfläche.* Anschließend an die Arbeit von Bone u. Wheeler (Phil. Trans. A **206**. 1 [1906]) untersuchen Vff. die *katalyt. Wrkg.* einer *Gold*oberfläche auf die Rk. zwischen *Kohlenoxyd* u. *Sauerstoff*. Sie ließen ein homogenes Gemisch von CO u. O_2 bei einem Anfangsdruck von ca. $^1/_2$ at durch ein geschlossenes System zirkulieren, in welchem der Katalysator in Form eines Goldnetzes durch einen elektr. Ofen auf konstanter Temp. gehalten wurde. Die Rk.-Prodd. wurden durch Absorptionsgefäße mit $Ba(OH)_2$-Lsg. aus dem Gemisch entfernt u. der jeweilige Gasdruck manometr. bestimmt. Das Rk.-Gemisch war stets bei Zimmertemp. gesättigt mit Wasserdampf, der für den Ablauf der Rk. von Bedeutung ist; doch beteiligt er sich nicht an dem Umsatz unter B. von H_2, selbst nicht bei großem Überschuß von CO. Vff. bestimmten die *Geschwindigkeitskonstante* der Rk. bei 300° u. fanden,

daß die Umsetzung einer stöchiometr. Mischung von $2CO + O_2$ direkt dem Druck der Gasmischung proportional verläuft. Bei einem Überschuß von O_2 oder CO ($CO + O_2$, bezw. $4CO + O_2$) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend an; der für die Geschwindigkeit bestimmende Faktor ist stets der Partialdruck des CO. — Nachdem in dem Vers. mit der Mischung $CO + O_2$ sämtliches CO verbraucht war, wurde der restliche O_2 längere Zeit bei 300° mit dem Metall in Kontakt gelassen, dann abgepumpt u. nun ein Gemisch von $2CO + O_2$ eingefüllt. Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit war jetzt bedeutend höher als bei den vorigen Verss. u. stieg nach Verlauf einiger Zeit auf einen konstanten Wert an. Auf dieselbe Art konnte gezeigt werden, daß Behandlung mit CO ebenfalls auf die katalyt. Wrkg. der Au-Oberfläche einen stimulierenden Einfluß ausübt. Bemerkenswert ist auch hier, daß die volle Wrkg. der CO-Behandlung erst nach einiger Zeit eintrat. — In einer anderen Versuchsreihe wurde gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich vermindert wird, wenn die katalysierende Substanz längere Zeit abgekühlt oder der Reaktionsraum längere Zeit (8 Tage) bei 300° evakuiert wird. Nach solchen Eingriffen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe der Zeit erst ganz allmählich auf den alten Wert. — Die bei 300° gemachten Verss. wurden durch eine Versuchsserie bei 275° bestätigt. — Vff. deuten ihre Verss. in der Richtung, daß durch die katalysierende Au-Oberfläche sowohl O_2 als auch CO aktiviert werden —, im Gegensatz zu Langmuirs Ansicht, der nur die Aktivierung einer Komponente annimmt. Was den Mechanismus dieser Aktivierung anbelangt, so glauben sie nicht — ebenfalls im Gegensatz zu Langmuir —, daß die Adsorption nur an der Oberfläche in monomolekularer Schicht vor sich geht, sondern sie folgern aus ihren Versuchsergebnissen, daß eine Okklusion der Gase bis in größere Tiefen des Metalls stattfindet. (Proc. Royal Soc. London Serie A **109**. 459—76. 1925.) Hantke.

Adriana Stolfi, *Verhalten RaG enthaltenden Bleies bei der Bildung von Formaldehyd nach Thunberg.* Vf. untersucht, ob *RaG* enthaltendes bas. *Bleicarbonat* bei der Dest. mit H_2O_2 bessere Ausbeuten an *Formaldehyd* gibt als gewöhnliches bas. Bleicarbonat. Die beiden Verss. wurden unter den gleichen Bedingungen angestellt u. ergaben, daß RaG enthaltendes Blei keinen Einfluß auf die Rk. ausübt. Ausgangsmaterial für das RaG enthaltende bas. Bleicarbonat war Cotunit vom Vesuv. Der Gehalt an Formaldehyd in den Destillaten wurde colorimetr. nach mit Schiffschen Reagens gefärbten Formaldehydlsgg. bekannten Gehaltes bestimmt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2**. 195—97. 1925.) Gottfried.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Edward Mack, jr., *Mittlere Querschnittsflächen von Molekülen nach Gasdiffusionsmethoden.* Die mittleren Querschnittsflächen von Molekeln flüchtiger Substanzen lassen sich aus ihren Diffusionskoeffizienten berechnen, denn das Maß, in dem die Moll. *A* durch ein Gas *B*, z. B. durch Luft, hindurchdiffundieren, hängt nicht nur von den absol. Geschwindigkeiten der Moll. *A* u. *B* ab, sondern auch von ihrer Größe, d. h. von der mittleren Querschnittsfläche von *A* als auch von *B*. Unter der „mittleren Querschnittsfläche" wird die Fläche verstanden, welche im Durchschnitt ein diffundierendes Molekül dem Zusammenstoß oder Bombardement aus allen Richtungen mit den Moll. des Gases, durch das es diffundiert, darbietet. Die Diffusionskoeffizienten wurden durch Messung des Verdampfungsgrades der verschiedenen Substanzen durch einen Luftraum bestimmt. Die verdampfte Substanz wurde, nachdem der Luftraum passiert war, an Holzkohle adsorbiert, u. durch Wägung wurde die verdampfte Menge bestimmt. Bzgl. der Einzelheiten der einfachen Methode, die sowohl auf feste als auch auf fl. Substanzen angewandt wurde,

muß auf das Original verwiesen werden. Die Berechnung der mittleren Querschnittsflächen erfolgt nach der Stefan-Maxwell-Jeansschen Gleichung:

$$S^2 = \sqrt{c_1^2 + c_2^3} / 3 \pi D n (1 + \alpha),$$

hierin ist S der mittlere Radius des diffundierenden Mol. + dem mittleren Radius eines Luftmol.; c_1 bezw. c_2 sind die mittleren Geschwindigkeiten aller Moll. des diffundierenden Dampfes bezw. aller Luftmoll. D ist der Diffusionskoeffizient u. n die Anzahl der Moll. des Gases bei der Versuchstemp. u. 760 mm Druck. α ist eine Korrektur, die sich auf die M. des diffundierenden Mol. bezieht. Folgende Querschnittsflächen ergaben sich in 10^{-16} qcm: *Jod* 16,5; *Bzl.* 26,1 bei 42°; *Naphthalin* 42,9; *Anthracen* 50,7 bei 99,2°; *Methan* 7,72; *Toluol* 28,5; *n-Octan* 45,1; *Ammoniak* 6,40; *Anilin* 36,6; *Diphenyl* 32,5; *Benzidin* 40,7 bei 99°, wo keine Temp.-Angaben gemacht sind, beziehen sich die Zahlen auf 25°. Die so gefundenen Werte für die Moll. von Bzl., Naphthalin u. Anthracen wurden mit den von Bragg aus der Röntgenstrahlenanalyse ermittelten verglichen, indem Modelle von den Braggschen Molekülen aus Wachs konstruiert wurden u. die mittleren Querschnitte nach einer Schattenprojektionsmethode bestimmt wurden. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Die Werte, die aus den Hugginsschen Modellen (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 1607. **45**. 264; C. **1923**. I. 182. III. 1153) bestimmt wurden, stimmen nicht so gut mit den nach der Diffusionsmethode gefundenen überein. Ferner wird gezeigt, daß die C-Atome in der Kette des n-Octanmoleküls wahrscheinlich in derselben Zickzackart angeordnet sind, wie aus Röntgenstrahlenunterss. von Müller u. Shearer (Journ. Chem. Soc. London **123**. 3156; C. **1924**. I. 892) für den Alkoholteil von Estermolekülen gefunden worden ist. Außerdem bestätigen die für Diphenyl u. Benzidin erhaltenen Werte, daß die Moleküle nicht ausgestreckt sind, sondern daß die beiden gleichen Teile jedes Mol. zusammengeklappt sind u. ineinander greifen, was auch schon auf rein chem. Wege gefunden worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2468—82. 1925. Columbus [Oh.], Univ.) Josephy.

J. E. Lennard-Jones und **P. A. Taylor**, *Einige theoretische Berechnungen der physikalischen Eigenschaften von einigen Krystallen.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A **107**. 157. 636; C. **1925**. I. 1044. 1383.) Vff. berechnen die abstoßenden Kräfte, die zwischen Atomen u. Ionen im Krystall wirken, u. die inneratomaren Abstände der Elementarbausteine in *NaF*, *KCl*, *MgO*, *CaS*. Durch Vergleich mit Messungen wird dargelegt, daß die *Abstoßung* von neonähnlichen Ionen durch eine inverse Funktion der 11. Potenz (r^{-11}), die Abstoßung von argonähnlichen Ionen durch eine inverse Funktion der 9. Potenz des Abstandes (r^{-9}) ausgedrückt werden. Die abstoßende Kraft zwischen argon- u. neonähnlichen Ionen ist darstellbar durch eine r^{-10}-Funktion. Die entsprechenden Werte für CaF_2 u. $CaCl_2$ werden für einen Abstand von 1 Å berechnet u. mit experimentellen Ergebnissen (für CaF_2; $CaCl_2$ ist noch nicht gemessen) verglichen. Weiterhin werden *Elastizitätskonstante* u. *Kompressibilität* von steinsalzähnlichen Salzen berechnet u., wo möglich, experimentellen Daten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist nicht immer gut. *Oberflächenenergie*, *Kantenenergie* (edge-energy) u. *Krystallenergie* $\left(U = -\frac{N}{2J}\Phi\right)$ werden ebenfalls für einige Krystalle berechnet. Bei der Berechnung der Eigenschaften des krystallisierten *Ar* ergeben sich bei Benutzung des r^{-9}-Gesetzes Differenzen mit den gemessenen Werten, die so erklärt werden, daß dieses Gesetz nur für kleinere Abstände bis zu 3 Å (KCl, CaS) gilt. Bei größeren Abständen leistet ein r^{-15}-Gesetz bessere Dienste. Es liefert für r von Ar 3,86 Å (beobachtet 3,84 Å). (Proc. Royal Soc. London Serie A **109**. 476—508. 1925. Cambridge.). Hant.

S. Chapman und **A. E. Ludlam**, *Eine Notiz über die Schwingung des CO_3-Ions.* Vff. weisen auf Mängel in den Unterss. von H. Kornfeld (Ztschr. f. Physik **26**.

205; C. **1924**. II. 1884) u. Brester (Ztschr. f. Physik **24**. 324; C. **1924**. II. 931) hin, die hauptsächlich darin bestehen, daß die Einflüsse der umgebenden Ionen vernachlässigt worden sind, u. sie diskutieren deren bisherige Ergebnisse. (Philos. Magazine [6] **50**. 822—24. 1925. Imperial College, South Kensington.) Haase.

K. Weissenberg, *Krystallbau und chemische Konstitution.* (Vgl. Ztschr. f. Krystallogr. **62**. 1; C. **1925**. II. 2306.) Vf. bezeichnet als *Inseln* Gruppen von Partikeln, von denen jede alle oder keine im Gitter des Krystalls vorkommenden Partikeln gemeinsam hat. Mikroinseln enthalten endlich viele Atome u. ein endliches Vol. Ist $|E|$ der Inhalt des Elementarkörpers, $|J_0|$ der Inhalt einer Mikroinsel, n die Anzahl der im Elementarkörper gefundenen chem. Bruttoformeln des Stoffs u. $n_{\text{RG.}}^{(\text{min.})}$ die kleinste in der Raumgruppe zulässige Anzahl strukturell gleichwertiger Punkte im Elementarkörper, so ist $|J_0| \leq \frac{|E|}{n_{\text{RG.}}^{(\text{min.})}}$ oder $J_0 \leq \frac{n}{n_{\text{RG.}}^{(\text{min.})}}$. Inselketten enthalten ∞ viele Atome u. erstrecken sich parallel zu einer Translationsrichtung, also einer möglichen Krystallkante; Inselnetze parallel zu einer Translationsebene, also einer möglichen Fläche ins ∞ u. Inselraumgitter nach allen Richtungen ins ∞. Eine Dynade ist eine beliebig aus dem Gitter herausgegriffene Menge (M) von Atomen, von denen jedes durch stärkere Kräfte an M als an eine beliebige nicht in M enthaltene Atommenge gebunden wird. Es ist dann jede Dynade eine Insel im Krystall. Die Kräfte, die die Atome in Mikrodynaden verbinden, bilden nicht die Kohäsionskraft des Krystalls. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 530—34. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Metallforsch.) Enszlin.

H. Mark, *Über die Ermittlung der Struktur einiger einfacher anorganischer Körper. Nach Versuchen mit* **W. Basche** *und* **E. Pohland**. (Vgl. Ztschr. f. Krystallogr. **61**. 293. 532; C. **1925**. II. 264. 1250.) Es wurden noch die Gitter von $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, $KMnO_4$ u. $KClO_4$, welche in der Raumgruppe V_{16}^h krystallisieren u. von $CaSO_4$, welches in V_{17}^h gehört, untersucht. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 523. 1925. Berlin-Dahlem.) Enszlin.

O. Hassel, *Über die Krystallstruktur des primären Kaliumphosphats KH_2PO_4 und isomorpher Salze.* KH_2PO_4 u. $NH_4H_2PO_4$ wurden aus W. umkrystallisiert. Sie bilden dann lange Nadeln der tetragonalen-skalenoedr. Klasse. Von diesen wurden Drehspektrogramme angefertigt, welche einen innenzentrierten Elementarkörper der Translationsgruppe V_d^{12} liefern. Die P-Atome haben die Punktlage 0, 0, 0; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$; $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$, dann folgt für die Atome $0, 0, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$. Die 16 O-Atome gruppieren sich zu je 4 um die K- u. P-Atome u. zwar näher bei den letzteren. Über die Lage der K-Atome läßt sich nichts Sicheres aussagen. Beim NH_4-Salz nimmt das N-Atom die Stelle des K-Atoms ein. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 523—29. 1925.) Enszlin.

Tom. Barth und **Gulbrand Lunde**, *Der Einfluß der Lanthanidenkontraktion auf die Gitterdimensionen der kubischen Platinmetalle.* Ausführliche Beschreibung der Messungen der Gitterdimensionen der Platinmetalle (vgl. S. 11). Für die Pt-Metalle ergibt sich ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit den Atompositionen (000) $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$. Eine Pulveraufnahme von Gold ergab eine Kantenlänge von 4,05 Å. (Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 478—90. 1925. Oslo, Univ.) Enszlin.

R. A. R. Tricker, *Eine Bestimmung der Massenänderung des Elektrons mit der Geschwindigkeit unter Verwendung homogener β-Strahlen. Vorläufige Ergebnisse.* Vf. stellt Verss. über die gemäß der Relativitätstheorie zu erwartenden Massenänderungen eines Elektrons bei Variierung von dessen Geschwindigkeit an; zur Erhöhung der Genauigkeit benutzt er β-Strahlen von RaB u. RaC-Präparaten, welche aus Elektronengruppen gut definierter Geschwindigkeiten bestehen. Die

β-Strahlen werden zuerst durch ein beschleunigendes, sodann ein verzögerndes elektr. Feld in einen fokussierenden Spezialapp. gesandt, in dem mittels magnet. Ablenkung die Elektronen gleicher Geschwindigkeiten an gemeinsamen Punkten einer photograph. Auffangeplatte konzentriert werden. Die Resultate stehen mit der Einsteinschen Theorie in weit besserer Übereinstimmung als mit der Theorie des „starren Elektrons". Die Geschwindigkeiten der untersuchten Elektronen betragen bis zum 0,8-fachen der Lichtgeschwindigkeit. (Proc. Royal Soc. London Serie A **109**. 384—96. 1925. Cambridge, Trinity Coll.) Frankenburger.

Luigi Rolla und **Giorgio Piccardi**, *Nochmals über die chemische Statik des Elektronenphänomens.* (Vgl. S. 12.) Vff. bringen die Ergebnisse qualitativer u. quantitativer Messungen, die den Zweck haben sollen, um die tatsächliche Unveränderlichkeit der Gleichgewichtskonstante K der Rk. $A \rightleftharpoons A^+ +$ Elektron innerhalb weiter Konzentrationsgrenzen festzustellen. Untersucht wurden Na_2SiO_3, $Na_4B_4O_7$, Na_2CO_3, $Na_4P_2O_7$, NaCl, $BaCl_2$, Li_2SO_4. Ferner untersuchen Vff., wie sich X = Dissoziationsgrad mit dem Wechseln der Konz. ändert. Sie weisen nach, daß X^2 umgekehrt proportional ist der Konz. der neutralen Atome, daß also $X^2 \cdot C = K$ ist.

Ausgehend von der Formel $U = -R\,T^2 \cdot \frac{d \log K}{d\,T}$, die bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen — die Ionisationswärme kann man unabhängigig von der Temp. annehmen — in die Gleichung $\log K_2 - \log K_1 = \frac{U}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ übergeht, berechnen Vff. die Ionisationsspannung u. finden in zwei Verss. die Werte $4{,}21 \times 10^9$ bezw. $9{,}62 \times 10^9$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6.] **2**. 128—32. 1925.) Gottfried.

Luigi Rolla und **Giorgio Piccardi**, *Über die chemische Statik des Elektronenphänomens.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. stellen die experimentellen Ergebnisse graph. dar. Trägt man auf der Abscisse das Ionisationspotential in Volt u. auf der Ordinate die beobachteten Werte von $\log K$ auf, so liegen die entsprechenden Punkte auf einer geraden Linie. Aus der Zeichnung ergibt sich die schon früher aufgestellte Behauptung der Vff., daß in der gewöhnlichen Bunsenflamme die Elemente nicht merkbar ionisiert sind u. daß ihr Ionisationspotential unterhalb 8 Volt liegt. Vff. bestimmen die beiden Werte noch nach einer anderen Methode u. kommen zu dem gleichen Ergebnis. Untersucht wurden *Ba*, *Sr*, *Mo*, *Cu*, *Tl*, *K*, *Na*, *Rb* u. *Cs*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6.] **2**. 173—77. 1925.) Gottfr.

R. B. Brode, *Der Absorptionskoeffizient für langsame Elektronen in den Dämpfen von Quecksilber, Cadmium und Zink.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. Physical Review [2] **25**. 636; C. **1925**. II. 1252) untersucht Vf. den Wert des Absorptionskoeffizienten α von *Hg*-, *Cd*- u. *Zn*-Dampf für langsame Elektronen. α läßt sich aus der Gleichung $J = J_0 \cdot e^{-\alpha x p}$ berechnen, wobei J_0 u. J die über eine Strecke x hin gelangenden Elektronenströme bei Abwesenheit (J_0) bezw. Anwesenheit des absorbierenden Metalldampfes vom Druck p bedeutet. Als Elektronenquelle dient ein W-Glühfaden; die Glühelektronen treten durch ein von 2 Metallscheiben gebildetes scheibenförmiges Blendensegment u. werden an einem diesen Blendenraum umgebenden Ring aufgefangen u. gemessen. Die bei den Verss. verdampften Metalle werden sorgfältig von Gasen befreit u. ein hierbei verwendeter Vakuumöffner beschrieben. Die Messungen werden für Elektronengeschwindigkeiten von 0,4 bis 50 V ausgeführt. Der Absorptionskoeffizient α, d. h. die Sphäre, innerhalb derer ein Elektron beim Vorbeigang an einem Mol. abgelenkt wird, fällt in hyperbol. Funktion mit steigender Elektronengeschwindigkeit, wie es auch nach der Theorie für die Polarisation eines molekularen Kraftfeldes durch das Feld eines vorbei-

bewegten Elektrons sich ergibt. Dafür, daß bei besonders geringen Elektronengeschwindigkeiten α abnorm klein wird (die freie Weglänge der Elektronen abnorm wächst) findet sich kein Anhaltspunkt. Oberhalb des Ionisierungspotentials fällt α plötzlich ab, besonders bei niedrigen Gasdrucken; es zeigt sich, daß dies von einer Beeinflussung der Glühelektronenemission durch die gebildeten Ionen herrührt u. keiner tatsächlichen Abnahme des Absorptionskoeffizienten entspricht. (Proc. Royal Soc. London Serie A **109**. 397—405. 1925. Oxford, Oriel Coll.) Frankenb.

Henry A. Erikson, *Die Beweglichkeit von Argon- und Wasserstoffionen in Luft.* Die Experimente des Vfs. führen zu dem Ergebnis, daß die Beweglichkeit folgender Ionen in Luft unter n. Druck die gleiche Größe hat: A^+, A^-; H_2^+; CO_2^+, CO_2^-. Die Beweglichkeit scheint also unabhängig von der Masse zu sein. Einzige Ausnahme bildet H_2^-. (Physical Review [2] **26**. 465—68. 1925. Univ. of Minnesota.) Ca.

V. A. Bailey, *Über das Anhaften der Elektronen an Gasmolekülen.* Vf. untersucht den Mechanismus des Anhaftens der Elektronen an den Moll. eines gegebenen Gases. Es ist offenbar, daß bei einer gegebenen Anzahl von Zusammenstößen $h \cdot N$ Elektronen haften bleiben, u. daß diese Zahl h von der Geschwindigkeit u, mit der der Zusammenstoß stattfindet, abhängig ist. Vf. gibt den Weg an, auf dem es möglich ist, h u. u zu bestimmen. Wesentlich ist es, daß jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen wird. Die Verss. mit H_2 sind abgeschlossen, mit N_2 sollen sie noch ausgeführt werden. Im wesentlichen bestand die Untersuchungsmethode in der Best. der Bildungsgeschwindigkeit der Ionen beim Stromdurchgang. (Philos. Magazine [6] **50**. 825—43. 1925. Oxford.) Haase.

A. Keith Brewer, *Erzeugung von Ionen in Gasreaktionen.* Äthylalkohol u. O_2 werden bis dicht unterhalb des Entflammungspunktes erwärmt. In dem Reaktionsraum wird zwischen Elektroden aus Au, Cu, Al oder Glas eine elektr. Feldstärke bis zu 2400 Volt/cm erzeugt u. die dabei auftretende Stromstärke der angelegten Spannung proportional gefunden. Der Logarithmus der Leitfähigkeit steigt proportional mit der Temp. Sättigungsstrom wird in keinem Fall erreicht. (Proc. National Acad. Sc. Washington **11**. 512—14. 1925.) Cassel.

K. T. Compton und **C. C. van Voorhis**, *Wahrscheinlichkeit der Ionisierung von Gasmolekülen durch Elektronenstöße.* Hitzdrahtelektronen werden mit wählbarer Spannung in eine Ionisierungskammer geschossen u. die entstehenden positiven Ionen in bekannter Weise durch ein negativ geladenes Drahtnetz abgefangen. Die Experimente der Vff. bezwecken durch Einführung verschiedener techn. Verbesserungen die höchst mögliche Beobachtungsgenauigkeit. Untersucht wurden H_2, *He*, *Ne*, *A*, N_2, *Hg*, *HCl*. Die Wahrscheinlichkeit auf Grund der aus der kinet. Gastheorie folgenden freien Weglänge ergibt sich für obige Gase zu: 0,29; 0,209; 0,254; 0,466; 0,423; 0.229; 0,558. Diese Ergebnisse stehen teilweise in Widerspruch zu denen anderer Beobachter z. B. von Hughes u. Klim (Physical Review [2] **23**. 450; C. **1924**. II. 149.) (Physical Review [2] **26**. 436—53. 1925. Princeton [N. Y.].) Cassel.

G. F. Rouse und **G. W. Giddings**, *Ionisierung von Quecksilberdampf durch ultraviolettes Licht.* Ältere Beobachtungen von Ionisierung in *Hg*-Dampf unterliegen dem Bedenken, daß es sich um Photoelektronen aus den Elektroden handelte. Die Versuchsbedingungen der Vff. sollen diese Möglichkeit ausschließen, indem die Stromstärke zwischen Elektroden verschiedener Oberflächengröße gemessen wurde. Als Lichtquelle dient ein mit W. gekühlter Hg-Bogen. Die Ionisierungsspannung beträgt 5,5 Volt. Trotzdem wird sie bei Bestrahlung mit ausgeblendeter 2536 Linie erreicht, welche nur einer Energie von 4,9 Volt entspricht. Ob die fehlende Energie beim Zusammenstoß mit angeregten Atomen nachgeliefert wird, oder aus therm. Energie stammt, bleibt noch unentschieden. (Proc. National Acad. Sc. Washington **11**. 514—17. 1925.) Cassel.

F. O. Anderegg und **W. N. Herr**, *Die Bildung von aktivem Wasserstoff in der kriechenden Koronaentladung.* (Vgl. Trans. Amer. Electr. Soc. **44.** 203; C. **1924.** I. I. 2569.) Vff. verfolgen die B. von akt. Wasserstoff bei der kriechenden Koronaentladung in H_2 in mit Glaswolle, mit Tonwarenstücken u. mit Flintglasstücken gefüllten Röhren an der Vereinigung mit N_2. Das gebildete NH_3 wurde in W. absorbiert u. nach der Nesslermethode bestimmt. Nur Glaswolle verstärkt die in der Koronaentladung gebildete Ausbeute an akt. Wasserstoff, doch treten dabei starke Ermüdungseffekte auf. Wenn die Röhre nicht gebraucht wird, erholt sie sich mit der Zeit wieder, nach längerer Zeit kann der ursprüngliche Wert sogar übertroffen werden. Die Ermüdungserscheinungen können durch Entladung in N_2 oder Durchleiten von Spuren von Luft, die durch H_2 wieder ausgetrieben werden, ebenfalls behoben werden, während Spuren von O_2 u. N_2, mit dem H_2 zugleich eingeleitet, ohne Wrkg. sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 2429—31. 1925. Lafayette [Ind.], Purdue Univ.) Josephy.

Gerald L. Wendt und **Marie Farnsworth**, *Das Gleichgewicht von Kohlendioxyd mit Kohlenmonoxyd und Sauerstoff in der Koronaentladung.* Vff. untersuchen das Gleichgewicht $2\,CO + O_2 \rightleftharpoons 2\,CO_2$ in der elektr. Koronaentladung u. berechnen die entsprechende thermodynam. Temp. Dieses Gleichgewicht wird, wenn von reinem CO_2 oder einer Mischung von CO_2 u. CO ausgegangen wird, unter dem Einfluß der Koronaentladung in etwa $^3/_4$ Stdn. erreicht u. entspricht einer Zers. von 28,54% CO_2. Dem entspricht rein thermodynam. eine Temp. von 2600°. Diese Temp. kann in der Koronaentladung auch nicht annähernd erreicht werden, denn unter den Bedingungen, unter denen die Verss. ausgeführt wurden, konnte die Temp. nur sehr wenig über Zimmertemp. gestiegen sein. Vff. erklären diese scheinbare Diskrepanz dadurch, daß die elektr. Entladung die Reaktionsfähigkeit aller 3 vorhandenen Molekülarten derart vergrößert, daß die Rk.-Geschwindigkeit bei gewöhnlichen Tempp. vergrößert wird, u. daß also eine Verschiebung der Gleichgewichtskonzz. bewirkt wird, wie sie höheren Tempp. entsprechen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 2494—2500. 1925. Chicago [Penns.], Univ.) Josephy.

Miguel Crespi und **Robert Winstanley Lunt**, *Die Zersetzung von Kohlenoxyd in der durch ein elektrisches Wechselfeld erzeugten Korona.* I. Vff. untersuchen die Zers. von *CO* in der Siemensschen Ozonröhre bei Wechselstromfrequenzen von ca. 250, Spannungen von 4500 u. 9000 V u. Drucken von 80—760 mm Hg. Die Rk.-Prodd. sind ein brauner, auf den Gefäßwänden haftender, nur aus C u. O bestehender, sehr hygroskop. Nd. u. ein Gemisch von ca. 1 Vol. CO_2 mit 12 Voll. CO. Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt die Gleichung:

$$-\,dp_t/dt = (k + t\,k')(p_t - p_\infty),$$

worin p_∞ den Gleichgewichtsdruck, k u. k' von den elektr. Bedingungen u. dem CO-Druck abhängige Konstanten bedeuten. Die Zus. der festen Substanz ist von den elektr. Bedingungen unabhängig, dagegen wächst das Verhältnis C : O mit abnehmendem Gasdruck. (Journ. Chem. Soc. London **127.** 2052—57. 1925. London, Univ.) Krüger.

Carl Eckart, *Nachträgliche Leitfähigkeit und metastabiles Helium.* Kannenstine (Astrophys. Journ. **59.** 135; C. **1924.** II. 795) fand He noch 0,007 sec. nach Auslöschung des Lichtbogens leitfähig u. deutete diesen Effekt durch die lange Lebensdauer metastabiler angeregter He-Atome (vgl. auch Science **61.** 517; C. **1925.** II. 1250). Nach den Experimenten des Vf. scheint es sich um positive Ionen u. Elektronen zu handeln. (Physical Review [2] **26.** 454—64. 1925. Palmer Physic. Lab., Princeton [N. Y.].) Cassel.

Balebail Dasannacharya, *Über die freien Weglängen der Lichterregung und ihre Störungen bei Wasserstoffatomen.* Die Lichtemission eines *Wasserstoffkanalstrahls* in H_2-Atmosphäre wird untersucht. Vf. findet, daß die freie Weglänge der

Lichterregung l_2 unabhängig von der Geschwindigkeit des leuchtenden Atoms ist, u. mißt l_2 für H_β u. H_γ. Die freie Weglänge der Störung der Lichtemission λ_1 ist umgekehrt proportional der Geschwindigkeit des leuchtenden Atoms, ihre Werte für H_α, H_β u. H_γ sind berechnet bezw. gemessen. Weitere Angaben werden gemacht über die Ausstrahlung eines Atoms u. ihr Verhältnis zu Geschwindigkeit u. Druck. Aus der Verteilungskurve der Anzahl der leuchtenden Atome im Dopplerstreifen schließt Vf. auf einen Einfluß auf die Dissoziation eines Mol. u. kommt zu Resultaten, die mit der Dissoziation in verd. Lsgg. übereinstimmen. (Ann. der Physik [4.] **77**. 597—626. 1925. München, Univ.) Hantke.

J. Estermann, *Über die Bildung von Niederschlägen durch Molekularstrahlen.* (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 441—47. 1925. — C. **1925**. II. 2044.) Freitag.

G. E. M. Jauncey und **O. K. De Foe**, *Theorie der Elektronenemission bei der Streuung von Röntgenstrahlen.* Für kurzwellige Strahlung verhält sich die Zahl der Rückstoß-Elektronen zu der der Photo-Elektronen wie der Zerstreuungskoeffizient zum wahren Absorptionskoeffizienten. Diese Beziehung versagt bei langen Wellen. Mit Rücksicht auf die Bewegung der Streuungselektronen in Bohrschen Bahnen wird aus der Energie der Bindung an das Atom ein Korrektionsglied berechnet, das für Wellenlängen von 0,17—0,71 Å zu einem guten Anschluß an die vorliegenden Beobachtungen führt. (Physical Review [2] **26**. 433—35. 1925. Washington Univ., St. Louis.) Cassel.

Pierre Auger, *Über den komplexen photoelektrischen Effekt.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 169; C. **1923**. III. 1499.) Nach der photogr. Methode von C. T. R. Wilson wurden die Bahnen der Photoelektronen bei Bestrahlung eines Gases mit *Röntgenstrahlen* bestimmt. In Gasen von einem größeren Mol.-Gew. findet man, daß aus dem Ausgangspunkt der Bahn des sekundären Elektrons meistens noch eine bis drei kürzere Bahnen ausgehen. Sie gehören den Elektronen desselben Atoms, das das sekundäre Elektron emittiert hat; diese Elektronen schöpfen ihre Energie aus der bei Umgruppierung des Atoms (nach Abgehen des sekundären Elektrons) frei werdenden Energie, die also zur Loslösung eines Elektrons dient, ohne vorher als elektromagnet. Strahlung existiert zu haben. Besteht die Umgruppierung im Übergang eines L-Elektrons auf die K-Bahn, so beträgt die Energie des ausgestrahlten Elektrons $h\nu_k - 2h\nu_6$. — Die Verss. wurden mit N, O, Cl, Ar (bis zwei kürzere Bahnen) Br, Kr, J u. Xe (bis drei kürzere Bahnen) angestellt; um die Absorption der Röntgenstrahlen zu vermindern, wurden die Gase stark mit H_2 verdünnt. (Journ. de Physique et le Radium [6] **6**. 205—08. 1925.) Bkm.

Arthur Edward Ruark, *Mehrfache Elektronenübergänge und Hauptspektralterme.* Vf. weist mittels einer Unters. der Anregungsbedingungen für die Emission der Hauptspektralterme einiger Metalldämpfe durch Elektronenstoß nach, daß gleichzeitige Elektronenübergänge in Einzelatomen hierbei stattzufinden vermögen. Thermion. erzeugte Elektronen werden mittels eines elektr. Feldes beschleunigt u. zu Zusammenstößen mit den Atomen von Metalldämpfen gebracht, wobei der Gasdruck so gering ist, daß zweimalige Stöße u. Sekundäreffekte unterbunden sind. Im Niederspannungsbogen werden die Linien des Mg^+ angeregt; hierbei zeigt es sich, daß ein einzelnes Stoßelektron die gleichzeitige Ionisierung eines Mg-Atoms u. Anregung des entstandenen Ions zu bewirken vermag. Ebenso beweist die Erregung der $p\,p'$ Linien des *Mg* u. *Cd* im Niederspannungsbogen geringer Stromstärke, daß ein einzelner Elektronenstoß den gleichzeitigen Übergang von 2 Elektronen der getroffenen Atome auf äußere Quantenbahnen zu veranlassen vermag. Verschiedene Linien des *Cd*, *In* u. *Tl* werden auf Grund dieses Befundes klassifiziert. Weiterhin werden die subordinierten Spektren des Cd, die bei dessen Anregung unterhalb seines Ionisierungspotentials auftreten, ergänzt u. die neu gefundenen Linien ent-

sprechend ihren Anregungsspannungen klassifiziert. (Journ. Opt. Soc. America **11.** 199—211. 1925. Bureau of Standards und Johns Hopkins Univ.) Frankenburger.

Ig. Tamm, *Versuch einer quantitativen Fassung des Korrespondenzprinzips und die Berechnung der Intensitäten der Spektrallinien.* I. Vf. entwickelt eine quantitative Fassung des Korrespondenzprinzipes in engem Anschluß an einen Vers. von Born (Ztschr. f. Physik **26.** 379 [1924]), eine Quantenmechanik der nicht entarteten gekoppelten Systeme zu entwickeln. Das Wesentliche dieses Vorgehens ist der Ersatz einer quantentheoret. Größe durch die korrespondierende klassisch berechnete Größe, die zwischen Anfangs- u. Endzustand im Raume der Wirkungsvariabeln I_k geradlinig gemittelt ist. Mit Hilfe dieses Ansatzes gelingt es ohne jede Zusatzannahme, die relativen Intensitäten der Zeemannkomponenten für jede beliebige Spektrallinie zu berechnen. Weiter läßt sich die Ornstein-Burger u. Dorgelosche Summenregel ableiten, jedoch mit dem Ergebnis einer teilweisen Polarisation der Gesamtstrahlung der Spektrallinie im Magnetfeld, eine Folgerung, die im Gegensatz zu Ornstein Burger u. Dorgelo steht, aber von der Erfahrung bestätigt wird. (Ztschr. f. Physik **34.** 59—80. 1925.) Steiner.

E. Gaviola und **Peter Pringsheim**, *Eine versuchstechnische Ursache für die scheinbar zu geringe Polarisation der Resonanzstrahlung im magnetischen Felde.* (Ztschr. f. Physik **34.** 1—10. 1925.) Steiner.

T. R. Merton und **J. G. Pilley**, *Über die Anregung des Bandenspektrums des Heliums.* (Vgl. auch S. 310.) Vf. stellt fest, daß das Bandenspektrum des *He* sich in besonders ausgeprägter Weise erhalten läßt, wenn eine Entladungsröhre verwendet wird, die anstelle der üblichen Capillare ein weiteres Glasrohr enthält u. die Erregung mittels eines Induktors oder Transformators erfolgt, wobei ein Kondensator im Nebenschluß u. eine kleine Funkenstrecke in Hauptschaltung zur Röhre liegt. Hohe Stromdichte scheint also die Entstehung des Bandenspektrums ungünstig zu beeinflussen. Vf. kommt auf Grund näherer Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen dem Auftreten des Bandenspektrums u. den Erregungsbedingungen zu dem Schluß, daß ersteres aus 2, sich überlagernden Spektren besteht. Mittels besonderer Ausgestaltung des Erregerkreises, wobei die Funkenstrecke durch eine, mit H_2 gefüllte Entladungsröhre ersetzt wird, gelingt es, diese beiden Spektren, deren eines als „grüne Bande" bezeichnet wird, voneinander zu trennen. Es scheint, daß zur Anregung der beiden Arten von Bandenspektren verschiedene Energiebeträge nötig sind. Zur Erregung scheinen allgemein diskontinuierliche Hochfrequenzentladungen besonders geeignet zu sein, da bei deren Anwendung besonders hohe Elektronengeschwindigkeiten aufzutreten scheinen. Vf. ist der Ansicht, daß dieser Umstand in Verb. mit der hohen Stromdichte, den dadurch erzeugten starken elektr. Feldern u. der so bewirkten Durchbrechungsmöglichkeit des Auswahlprinzips zur Erklärung des spezif. Einflusses kondensierter Entladungen dienen kann. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **109.** 267—72. 1925.) Frankenburger.

J. B. Green, *Die Struktur der roten Lithiumlinie λ 6708.* Vf. untersucht die Struktur der Li-Linie 6708 unter variierten Druck- u. Stromverhältnissen im Vakuumbogen; sie ist bei geringen DD. ein einfaches Dublett. Mit wachsenden DD. spaltet sich jede der beiden Komponenten in 2 Teile, was auf Selbstauslöschung zurückzuführen ist. Die beiden mittleren Komponenten vereinigen sich sodann, wobei der Abstand zwischen den beiden dunklen Linien unverändert bleibt; schließlich werden mit allmählicher Verbreiterung der letzteren die vereinigten Komponenten immer schmäler, um bei genügend hoher D. ganz zu verschwinden; die Linie ähnelt dann einer einzelnen breiten, ausgelöschten Linie. Die von anderen Autoren gemachte Feststellung eines Quadrupletts muß demnach dem Auftreten von Stark-Effekten zugeschrieben werden. (Journ. Opt. Soc. America **11.** 213—16. 1925. Wisconsin, Univ.) Frankenburger.

E. Hulthén, *Einige Beziehungen zwischen den Bandenspektren von Zink, Cadmium und Quecksilber und ihre Atomspektren.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **32.** 32; C. **1925.** II. 267.) Aus der Parallelität der Elektronenfrequenzen $\nu_1 - \nu_2$, die sich aus den Bandenspektren von *Zn*, *Cd* u. *Hg* ergeben, mit den Termen des $2p_2 - 2p_1$-Zustandes der Atomspektren ergibt sich, daß die angeregten Moleküle eng verbunden sind mit den $2p_2$-Zuständen des angeregten Atoms. Aus den bisherigen Befunden wird geschlossen, daß die Metallatome während ihrer Rk. mit H (Hydridbildung) in ihrem metastabilen $2p_1$-Zustand bleiben. Die Elektronenverschiebung findet im Metallatom statt. Wenn die Metallatome in ihren n. Zustand zurückkehren, hört die Berührung mit dem H-Atom auf u. das Mol. dissoziiert. (Nature **116.** 642. 1925. Ann Arbor [Mich.], Univ.) Josephy.

C. S. Beals, *Das Bogenspektrum des Palladiums, sein Zeemaneffekt und sein Spektraltyp.* Vf. führt neue Messungen für den Zeemaneffekt im Bogenspektrum des Pd aus; es werden einige neue Linien gefunden u. eine weitergehende Auflösung bereits bekannter erzielt. Eine Analyse zeigt, daß die Bogenlinien aus Singletts, Tripletts u. gegenseitigen Kombinationen dieser Terme bestehen. Dies bestätigt die Unterteilung der 8. Gruppe des period. Systems in die vertikalen Kolumnen: Fe-Ru-Os, Co-Rh-Ir u. Ni-Pd-Pt. (Proc. Royal Soc. London Serie A **109.** 369—84. 1925.) Frankenburger.

G. B. Bonino, *Untersuchungen über die Spektrochemie im Ultrarot.* IX. *Über den Ursprung der fälschlicherweise den Gruppen CH_3 und CH_2 zugeschriebenen Absorptionsbanden.* (VIII. vgl. Gazz. chim. ital. **55.** 341; C. **1925.** II. 1836.) Auf Grund seiner bisher veröffentlichten Versuchsergebnisse stellt Vf. fest, daß auch Wasserstoffverbb., die keinen Kohlenstoff enthalten, wie W., Wasserstoffsäuren u. NH_3, analoge Absorptionsbanden im Ultrarot zwischen 3 u. 4 μ haben, wie diejenigen C-Verbb. mit CH_3- oder CH_2-Gruppe, welche die charakterist. Bande bei 3,4 μ zeigen. Ferner folgt der maximale Absorptionskoeffizient dieser Bande in seinen Schwankungen von Verb. zu Verb. quantitativ den Schwankungen in der Zahl der Wasserstoffatome der Moll. u. ist von der Anzahl der im Mol. vorhandenen Kohlenstoffatome unabhängig. Auf Grund quantentheoret. Betrachtungen kommt Vf. zu dem Schluß, daß nicht die CH_3- bezw. CH_2-Gruppen die Oscillatoren darstellen, welche die Bande bei 3,4 μ verursachen, sondern daß diese Bande Oscillatoren zuzuschreiben ist, welche aus H-Atomen bestehen, die um die Gleichgewichtslage oscillieren, die ihnen durch die Bindung mit dem betreffenden C-Atom vorgeschrieben ist. (Gazz. chim. ital. **55.** 576—82. 1925. Bologna, Univ.) Zander.

R. Dietzel und **S. Galanos**, *Optische Untersuchungen über die schweflige Säure und ihre Alkalisalze, insbesondere das Kalium- und Ammoniumpyrosulfit.* Vff. untersuchen die *Absorptionsspektren* der wss. Lsgg. von *schwefliger Säure u. ihren Salzen*, da diese zur Konservierung von Lebensmitteln ausgedehnte Verwendung finden, um dadurch Kenntnis von der Konst. der wss. Lsgg. zu erhalten. Aus prakt. Gründen wurde die Unters. besonders auch auf *Kalium-* u. *Ammoniumpyrosulfit* ausgedehnt, da die Anwendung des $K_2S_2O_5$ zur Schwefelung des Weins es notwendig macht, die Zus. des Kaliumpyrosulfits u. die Konst. seiner wss. u. alkoh.-wss. Lsgg. aufzuklären. Die Messungen ergaben, daß die Lsgg. der schwefligen Säure zum größten Teil unverändertes SO_2 u. Schwefeldioxydhydrat ($SO_2 \cdots OH_2$) u. zu geringem Teil schweflige Säure (H_2SO_3) bezw. deren Ionen enthalten. Die charakterist. Selektivabsorption der wss. Lsgg. von SO_2, deren Maximum bei $1/\lambda = 3500$ liegt, wird im wesentlichen durch SO_2 u. $SO_2 \cdots OH_2$ hervorgerufen; H_2SO_3, HSO_3' u. SO_3'' absorbieren wenig oder gar nicht. Mit steigender Verdünnung werden die Absorptionskurven vertikal parallel nach oben verschoben, demnach wird das Beersche Gesetz nicht erfüllt. Bei der Verdünnung muß also eine Verminderung der Konz. des absorbierenden Stoffes $SO_2 \cdots OH_2$ eintreten, die Gleich-

gewichte $SO_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_2 \cdots OH_2 \rightleftharpoons H_2SO_3 \rightleftharpoons H^{\cdot} + HSO_3' \rightleftharpoons 2H^{\cdot} + SO_3''$ schreiten mit wachsender Verdünnung von links nach rechts fort. Die Hydrate des SO_2 absorbieren in größerer Konz. stärker als gasförmiges SO_2. Alkoh. Lsgg. von SO_2 weisen wesentlich stärkere Absorption auf als wss. Lsgg. Daraus folgt, daß sich in A. ein neuer Stoff bildet, der als Schwefeldioxydalkoholat gedeutet wird. — In wss. Alkalibisulfitlsgg. sind ähnliche Gleichgewichte anzunehmen wie in wss. SO_2-Lsgg. Weder in wss. noch in alkoh. Lsgg. von $K_2S_2O_5$ u. $(NH_4)_2S_2O_5$ ist ein für das S_2O_5''-Ion charakterist. Spektrum nachweisbar, die Spektren der Pyrosulfite stimmen vielmehr mit denjenigen der SO_2-Lsgg. überein, daraus kann man schließen, daß in den Lsgg. der Alkalipyrosulfite ähnliche Gleichgewichte bestehen wie in den SO_2-Lsgg. Beim Altern u. Belichten der Pyrosulfit- u. Bisulfitlsgg. findet eine Änderung der Lichtabsorption statt: sie wächst an u. verschiebt sich nach längeren Wellen. Dieses „Zeitphänomen" beruht auf einer Photooxydation des HSO_3'-Ions, die zur B. von neutralem Sulfat, schwefliger Säure (H_2SO_3) u. Schwefeldioxydhydrat ($SO_2 \cdots OH_2$) führt. Die Annahme einer Isomerisation des HSO_3'-Ions, die Schaefer (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **104**. 217; C. **1919**. III. 175) zur Erklärung des Zeitphänomens macht, ist nicht erforderlich. — Durch diese Feststellungen wird die in der Praxis empir. gewonnene Erkenntnis, daß $K_2S_2O_5$ eine ähnlich konservierende Wrkg. besitzt wie wss. Lsgg. von SO_2, theoret. begründet. Die Verwendung von Pyrosulfit an Stelle von SO_2 bietet den Vorteil der bequemeren Handhabung, leichteren u. sicheren Dosierung, besseren Haltbarkeit u. billigeren Versendung. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 466—73. 1925. München, Deutsche Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie.) Josephy.

L. Marchlewski und **A. Nowotnówna**, *Absorption von ultraviolettem Licht durch die in der Natur vorkommenden Aminosäuren und durch Keratose.* Die Extinktionskoeffizienten der in den Proteinen enthaltenen Aminosäuren u. der *Keratose*, einer durch $Ca(OH)_2$ aus Wolle erhaltenen Albumose, werden nach der Methode von Hilger (vgl. Bull. Intern. Acad. Polon. Scie. Lettres **1924**. 354) bestimmt. Die Aminosäuren werden in wss. Lsg. untersucht, um einen geeigneten Vergleich für die Absorptionen der Aminosäuren u. die der Proteine zu erzielen. Es wurden bestimmt die Extinktionskoeffizienten von *Glykokoll*, *d-Alanin*, *Leucin*, *i-Leucin*, *Asparaginsäure*, *Glutaminsäure*, *Asparagin*, *Cystin*, *Histidinchlorhydrat*, *Phenylalanin*, *Tyrosin*, *Tryptophan* u. *Keratose*. Die Unterss. der Proteine zeigen, daß die charakterist. Absorptionsbanden den Aminosäuren als ihren Bausteinen zuzuschreiben sind. Die Absorptionsbanden der Keratose sind auf die des Tyrosins u. des Tryptophans zurückzuführen. (Bull. Intern. Acad. Polon. Scie. Lettres **1925**. 153—64. Cracau, Univ.) Haevecker.

René Wurmser, *Über die Wirksamkeit verschiedener Strahlen bei der Photosynthese.* Vf. bestimmt den Energieumsatz bei der *Kohlensäureassimilation* für verschiedenfarbiges Licht. Die primäre photochem. Rk., an die sich eine Anzahl von rein chem. Folgerkk. anschließt, kann nur isoliert untersucht werden so lange die letzteren klein sind gegen die erstere, also im Anfang der Photosynthese. Vf. bestrahlt daher mit schwachen Intensitäten. Bestimmt wird die photochem. Ausbeute φ — das Verhältnis der gewonnenen chem. Energie U in Calorien zur absorbierten Strahlungsenergie E ebenfalls in Calorien gemessen, $\varphi = U/E$. Die Verss. sind ausgeführt mit der Meeresalge Ulva lactuca. Der chem. Umsatz u. damit die chem. Energie U wird ermittelt durch die Messung des frei werdenden O_2 nach einer Methode von Winckler, außerdem ist der zur Atmung verbrauchte O_2 mit in Rechnung zu setzen. Zur Absorptionsbest. des *Chlorophylls* der Alge wird einmal die Absorption der grünen Alge durch Messung mit einer Thermosäule ermittelt, dann ebenso die Absorption der farblosen Alge (die Alge läßt sich durch starke Belichtung vollkommen entfärben). Aus der ersten Messung ermittelt man die Summe

der Absorptionskoeffizienten $K + K'$ von Chlorophyll u. ungefärbtem Anteil der Zelle u. aus der zweiten Messung K' allein. Daraus wird dann die Absorption des Chlorophylls berechnet unter der Annahme, daß es sich um die Mischung zweier Farben handelt. Vf. fand in einer früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 644; C. **1924.** I. 678) in Übereinstimmung mit Warburg u. Negelein (Ztschr. f. Physik. Ch. **106.** 191; C. **1923.** III. 1578) im roten Licht für φ 60%. Während aber Warburg u. Negelein mit abnehmender Wellenlänge eine Abnahme von φ finden, wie sie das Einsteinsche Gesetz verlangt, fand Vf. für grünes Licht einen Wert von 80%. In der vorliegenden Arbeit wurde der Spektralbereich von 590 bis 490 mμ (grün) u. der von 700—590 mμ (rot) untersucht. Vf. findet auch hier wieder das Verhältnis $\varphi_{\text{grün}}/\varphi_{\text{rot}}$ zu 1,15, während nach dem Einsteinschen Gesetz 0,83 zu erwarten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 374—76. 1925.) St.

J. Aloy und **A. Valdiguié**, *Umwandlungen unter dem Einfluß des Sonnenlichts in Gegenwart von Uranverbindungen.* Vff. untersuchen die photochem. Zers. einer Reihe von organ. Verbb. in wss. Lsg. durch Sonnenlicht bei Ggw. von U-Salzen. Die Belichtungsdauer beträgt höchstens einige Stdn. Der Eintritt der Rk. wird in neutralen Lsgg. von U-Acetat oder Nitrat an dem Auftreten eines violetten Nd. von $U_3O_8 \cdot 2H_2O$, in saurer Lsg. an der Entfärbung der mit einem Tropfen Methylenblau versetzten Lsg. erkannt. Methylenblau wird durch U-Verbb. im Licht nur bei Ggw. oxydabler Stoffe reduziert, beim Schütteln an der Luft kehrt die blaue Farbe zurück. — U-Salze u. gesätt. aliphat. KW-stoffe reagieren nicht, *Äthylen* wird langsam, *Amylen*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_3$, u. *Acetylen* rasch unter B. von Amylalkohol bezw. Formaldehyd u. Ameisensäure oxydiert. *cyclo-Hexan* ist sehr beständig, *cyclo-Hexadien* u. *Methylcyclohexadien* werden schnell angegriffen. Bei aromat. KW-stoffen wächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Länge u. Zahl der Seitenketten; *Bzl.* wird nicht, *Toluol* langsam, *Propylbenzol*, *Xylol*, *Cymol* u. besonders die Terpene leicht oxydiert. Halogensubstituierte KW-stoffe wie *Chlf.*, $CHBr_3$ u. CHJ_3, ferner *Ä.* u. Homologe reduzieren U-Salze im Sonnenlicht schnell. Am leichtesten reagieren die aliphat. Aldehyde, danach die aliphat. Alkohole; mit Ausnahme von *Formaldehyd* u. CH_3OH steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zahl der C-Atome. Aromat. Aldehyde u. Alkohole u. Ketone allgemein werden nur langsam angegriffen. Die katalyt. Zers. von organ. Säuren, besonders zweibas., Oxy- oder Ketosäuren erfolgt innerhalb weniger Minuten; nur *Essigsäure* reduziert in neutraler Lsg. von U-Acetat äußerst langsam, in schwefelsaurer gar nicht. *Phenol* u. *Hydrochinon* werden nicht nur selbst nicht oxydiert, sondern verhindern sogar die Oxydation anderer O_2-Acceptoren. Phenoläther, aliphat. u. cycl. Amine u. Säureamide außer *Formamid* reagieren nicht. Die photochem. Zers. ist nicht an die Ggw. von O_2 gebunden. Ultraviolettes Licht einer Hg-Lampe bewirkt ähnliche Umwandlungen. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] **37.** 1135—40. 1925.) Krüger.

Volmar, *Photolyse der zweibasischen Säuren mit einer Doppelbindung.* Im Lichte der Hg-Quarz-Lampe entwickeln ungesätt. Dicarbonsäuren (in wss. Lsg.) CO_2; die Zers. nimmt in der Reihenfolge *Maleinsäure*, *Citraconsäure*, *Fumarsäure*, *Bernsteinsäure*, *Itaconsäure*, *Mesaconsäure*, *Brenzweinsäure* ab. Ungesätt. Säuren sind also lichtempfindlicher als die gesätt., die cis-Formen lichtempfindlicher als die trans-Formen. Die letztere Regel stimmt mit der Beobachtung (C. r. d. l'Acad. des sciences **180.** 1172; C. **1925.** II. 8) überein, wonach die Nähe der zweiten Carboxylgruppe die Stabilität der ersten verringert. Es werden die größten, die Zers. noch bewirkenden Wellenlängen berechnet: 0,205 μ für Fumarsäure, 0,21 für Ita- u. Mesaconsäure, 0,23 für Malein- u. Citraconsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 467—69. 1925.) Bikerman.

Herbert Brereton Baker und **Margaret Carlton**, *Die Wirkung von ultraviolettem Licht auf trockenen Wasserstoff und Sauerstoff.* Entgegen den Angaben

von Cohn u. Tramm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 455. 1922; C. **1923**. I. 1612) finden Vff., daß trockene Gemische von H_2 u. O_2 bei Bestrahlung mit Hg-Licht erheblich langsamer reagieren als feuchte. B. von O_3 tritt nicht ein. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1990—92. 1925. London, Imp. Coll. of Science and Techn.) Krü.

Rudolf Feick, *Über die Farbe von kolloidalem Silber und Quecksilber.* Vf. berechnet aus den Versuchsergebnissen von Müller (Ann. der Physik [4] **35**. 500 [1911]) nach der Mieschen Theorie (Ann. der Physik [4] **25**. 377 [1908]) die *Absorptionskurven* für *Silberhydrosole.* Die Resultate geben die beobachteten Farbveränderungen mit der Größe der Teilchen nicht richtig wieder, so daß Vf. die Miesche Theorie für nicht ausreichend erklärt u. ihre Erweiterung im Sinne von Gans (Physikal. Ztschr. **13**. 1185 [1912]) befürwortet. Bedeutend bessere Ergebnisse liefert die Miesche Theorie bei der Berechnung der Ausstrahlung u. Absorption von *kolloidalen Quecksilberlsgg.*, die vom Vf. durchgeführt wird. Der Grund für die gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. Tatsachen wird darin gesehen, daß beim Hg-Sol die Miesche Voraussetzung massiver, kugelförmiger Teilchen annähernd erfüllt ist. (Ann. der Physik [4] **77**. 573—96. 1925. Gießen, Physik.-chem. Inst. d. Hessischen Ludwigs-Univ.) Hantke.

Durgadas Banerji, *Über die Zerstreuung des Lichts in Gemischen von Luft und Kohlensäure.* Die Intensität des zerstreuten Lichtes wächst proportional dem Gehalt an CO_2. Das Verhältnis der Intensitäten von wagerecht u. senkrecht polarisiertem Licht ändert sich im Einklang mit der für Streuung durch anisotrope Molekeln entwickelten Theorie. (Physical Review [2] **26**. 495—99. 1925. Calcutta.) Cassel.

Gustav F. Hüttig und **Martin Keller**, *Über die Beziehungen zwischen Kontraktion, Lichtbrechung und Lichtabsorption in wäßrigen Salzlösungen. Studien zur Chemie des Lithiums. IV.* Die Ergebnisse der Bestst. der D., der Refraktionen, der Dispersionen, der Messungen der Lichtabsorptionen in wss. Lsgg. von *LiCl, LiBr, LiJ* werden mitgeteilt u. hieran theoret. Erörterungen geknüpft. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 390—403. 1925. Jena, Univ.) Freitag.

R. de Mallemann, *Über die Zerstreuung des Lichtes durch aktive und inaktive Moleküle.* In einer Arbeit von Gans (Ztschr. f. Physik. **17**. 353; C. **1923**. III. 1593) wird zunächst auf Grund der Bornschen Theorie der opt. Aktivität berechnet, daß der Tyndalleffekt bei akt. u. inakt. Moll. verschieden ist, dieser Unterschied wird durch das Experiment als erwiesen betrachtet. Vf. hält diese Auffassung für unrichtig. Er weist an Hand einer einfachen Rechnung nach, daß das quadratische Mittel der Komponenten des polarisierten Lichtes sich für einen opt. akt. Körper von dem eines inakt. nur um einen zu vernachlässigenden Betrag unterscheidet; das Verhältnis des Zusatzbetrages zum Gesamtbetrag ist im sichtbaren Licht $< 10^{-4}$. Der Tyndalleffekt unterscheidet sich bei den akt. u. inakt. Körpern praktisch nur durch die Drehung der primären Schwingung durch die aktiven Molekeln. Da das Intensitätsmaximum des gestreuten Lichtes stets senkrecht zur primären Schwingung steht, ändert sich seine Lage bei den akt. Körpern mit der Drehung, also mit der Beobachtungsebene u. ferner mit der Farbe. Durch diese Erscheinung sieht der Vf. die irrtümliche Auffassung von Gans verursacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 371—74. 1925.) Steiner.

R. de Mallemann, *Über die Berechnung des Drehungsvermögens auf Grund der Molekularstruktur.* (Vgl. Ann. de Physique [10] **2**. 5; C. **1924**. II. 1564.) Vorläufige Mitt. über eine neue Berechnung des Absolutwertes der Drehung, die möglich wird, sobald man den Bau des molekularen Systems kennt. Für ein irreguläres Tetraeder erhält man die Drehung von einer bei organ. Verbb. üblichen Größenordnung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 106—08. 1925.) Bikerman.

R. de Mallemann, *Berechnung des Drehungsvermögens eines tetraedrischen Moleküls.* (Vgl. vorst. Ref.) Für den Fall eines rechteckigen Tetraeders wird der

Zusammenhang zwischen [α] einerseits u. den Atomrefraktionen u. den Längen der 6 Kanten des Tetraeders andererseits abgeleitet. [α] ist proportional dem Prod. aus 4 Atomrefraktionen; sie verschwindet, sobald zwei der 6 Kanten gleich werden; sie ist, unter gleichen anderen Bedingungen, der achten Potenz der Atomentfernung umgekehrt proportional, was die annähernde Unabhängigkeit der Drehung von entfernteren Gruppen im Mol. erklärt. Vf. nimmt an, das CClBrJ ein rechteckiges Tetraeder bildet, dessen Kanten der Summe der jeweiligen Atomradien gleich sind; es ergibt sich die Drehung von 3,2° pro 10 cm. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 298—300. 1925.) BIKERMAN.

R. de Mallemann, *Bemerkung betreffend die „Theorie der Rotationspolarisation"*. Ergänzungen zu Vfs. Arbeit in Ann. de Physique [10] **2**. 5; C. **1924**. II. 1564 (vgl. auch vorst. Ref.). (Ann. de Physique [10] **4**. 456—58. 1925.) BIKERMAN.

L. Meunier und **A. Bonnet**, *Über die Fluorescenz der pflanzlichen Farbstoffe.* Nach der früheren Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 2038; C. **1925**. II. 1657) wurde die Fluorescenzfähigkeit mehrerer pflanzlicher Farbstoffe untersucht. Morin aus dem Gelbholz, Quercetin aus Quercitronrinde, Rhamnetin aus den pers. Gelbbeeren u. Luteolin aus dem Wau weisen, trotz ihrer nahen Verwandtschaft mit Fisetin, keine Fluorescenz auf. Es genügt übrigens, *Fisetin* zu acetylieren, um seine Fluorescenz verschwinden zu lassen. Auszüge aus *Berberin*, $C_{20}H_{19}O_5N$, enthaltenden Pflanzen (Berberitzenstrauch, Coptis, Colombowurzeln) fluorescieren gelb. Berberin gibt mit Tannin oder Fisetin nicht fluorescierende Lacke. — Zur Trennung des Berberins vom *Fisetin* benutzt man die Fällbarkeit des ersteren durch K_2HgJ_4 u. die des letzteren durch Brechweinstein in Ggw. von Na-Acetat u. NaCl. — Die frischen Wurzeln von Onosma (Orcanette) fluorescieren weiß, die von Orseille gleichfalls, obwohl schwächer. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 465—67. 1925.) BIKERMAN.

Ernest G. Linder, *Thermo-elektrischer Effekt in Zink-Einkrystall-Drähten.* Für verschieden orientierte Krystalle werden die Thermokräfte zwischen 0° u. 300° gemessen. (Physical Review [2] **26**. 486—87. 1925. Univ. of Jowa.) CASSEL.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Serg. Wosnessensky, *Über die thermodynamischen Potentialunterschiede an der Grenze zweier flüssigen Phasen.* II. Unter denselben Bedingungen u. nach denselben Methoden wie im I. Teil dieser Arbeit (Ztschr. f. physik. Ch. **115**. 405; C. **1925**. II. 522) werden die EKK. der Kette n-Kalomelelektrode | H_3PO_4 (50 Millimol/l) + x Millimol KOH in W. | H_3PO_4 + KOH (KCl) in *Amylalkohol* | n-Kalomelelektrode gemessen, sowie die EKK. derselben Kette, in der die *Phosphorsäure* durch *Citronensäure* ersetzt ist. Bei Änderung der KOH-Konzz. ergeben sich Kurven (Konz. KOH gegen *E* aufgetragen), die an den Stellen, die der B. des primären, sekundären u. tertiären Salzes der Säure entsprechen, Maxima aufweisen. Bei Überschuß an Alkali nach B. des tertiären Salzes sinkt die EK. bis auf einen konstanten Wert. Parallel hierzu werden die mit oberflächenaktiver Elektrolytlsg. (*Buttersäure* u. *Valeriansäure*) zusammengesetzten Ketten gemessen, von denen nur die Buttersäure eine kleine EK. bei hohen Konzz. erzeugt. (Ztschr. f. physik Ch. **117**. 457 bis 460. 1925. Moskau, Techn. Hochschule.) HANTKE.

Alfred Coehn, *Gasstrahlen in Elektrolyten.* In sehr ionenarmen Elektrolyten treten bei großem Potentialgefälle an einer punktförmigen Elektrode Gasstrahlen auf, welche in 0,005-n. H_2SO_4 mit punktförmiger Anode von der Kathode weg (Rückstrahl) u. bei punktförmiger Kathode gegen die Anode gerichtet sind. Bei 0,005-n. KOH sind die Richtungen gerade umgekehrt. Das von der Elektrode angezogene Ion wird zu einer großen Wanderungsgeschwindigkeit gebracht u. reißt

das W. u. Gasblasen mit sich. Es treten freie Raumladungen auf. Die Erscheinung der Rückstrahlung läßt sich durch Verringerung der Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten verkleinern. Dies kann durch Temperaturerhöhung geschehen. Nach Erwärmen einer 0,005-n. H_2SO_4 auf 45° verschwindet so bei 300 V der Rückstrahl, um bei der Abkühlung wiederzukehren. (Ztschr. f. Elektrochem. **31.** 552—54. 1925. Göttingen.) Enszlin.

S. R. Pike und **G. Nonhebel**, *Notiz zur Theorie der Anziehung zwischen Ionen in starken Elektrolyten.* Mathemat. Unters. über die Gültigkeit der Milnerschen oder der Debye-Hückelschen Formel betreffend die Größe der elektr. Energie in einer Mischung dissoziierter Ionen. (Philos. Magazine [6] **50.** 723—28. 1925. Balliol College, Oxford.) Haase.

Kurt Fischbeck, *Über den Verlauf der elektrochemischen Reduktion fester Elektroden.* Durch die Unterss. soll der Beweis dafür erbracht werden, daß die Red. derart verlaufe, daß durch die Polarisation die Konz. der mit den $H^{\cdot}$-Ionen im Gleichgewicht befindlichen H-Atome in der Elektrode erhöht wird, u. daß die letzteren sich dann mit der Metallverb. des Kathodenmaterials umsetzen. — Es wird ein Coulometer beschrieben, das gestattet, noch $1 \cdot 10^{-3}$ Coulomb durch unmittelbare Ablesung zu messen. Der Verlauf der elektrolyt. Red. einer Reihe von unl. Stoffen in pulverisiertem Zustande wird beschrieben. Zur Verwendung kamen: *PbS*, Sb_2S_3, *CuS*, $FeCuS_2$, *CuO*, SnO_2. Nicht reduzierbar waren MoS_2 u. FeS. Im Elektrolyten bildet sich bei der Red. H_2S u. H_2O. — Aus der Abhängigkeit des Nutzeffektes der Elektrolyse von der Stromstärke bei der Red. mineral. Krystalle wurde geschlossen, daß ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Nutzeffekt u. der EK. der Elektrode bestehen müsse. — Die Red. von auf Ag erzeugten Anlaufschichten verschiedener Verbb. des *Ag* wurde untersucht u. eine Proportionalität zwischen der EK. u. dem Reduktionsarbeit leistendem Gesamtstrom festgestellt. — Die Natur der Leitfähigkeit der Anlaufschichten wechselt mit der Stromrichtung. Der Umschlag von elektrolyt. zu metall. Leitfähigkeit erfolgt nicht im stromlosen Zustande, sondern bei einer geringen kathod. Polarisation in der Größenordnung von 0,01 Volt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148.** 97—129. 1925. Tübingen, Univ.) Freitag.

A. J. Allmand und **V. S. Puri**, *Die Wirkung von überlagertem Wechselstrom auf die anodische Auflösung von Gold in Salzsäure.* In Anknüpfung an den modifizierten Wohlwill-Prozeß der Goldraffination durch anod. Rohgold-Auflösung mittels Wechselstromüberlagerung (E. P. 6276 [1909]) untersuchten Vff. das Verh. von reinen Au-Anoden in HCl-Lsg. sowohl unter Benutzung von Gleichstrom allein als auch mit Wechselstromüberlagerung.

Versuche mit Gleichstrom. Vff. untersuchten die Wrkg. variierender HCl-Konzz. auf den Prozeß. Es werden die Verss. in n/2-, n/1-, 2-n. u. 3-n. HCl gegeben bei gewöhnlicher Temp. u. bei 60° mit Tabellen der „Grenzstromdichten" u. Anodenpotentiale, bei denen gerade noch Au gelöst wird u. denjenigen Werten von Stromdichte u. Potential, bei denen bereits Cl-Entw. beginnt. Verdoppelung der Säurekonz. bewirkt reichliche Verdoppelung der Grenzstromdichte, ebenso hat Temp.-Steigerung von 18° auf 60° annähernd die gleiche Wrkg. Für die Grenzstromdichte der Au-Auflsg. fand Wohlwill (Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 379. [1898]) 0,1 Amp./cm² in 7%ig. HCl bei gew. Temp., während Vff. in 7,3%ig. HCl 0,21 Amp./cm² fanden. Als Ursache des plötzlichen Aufhörens der anod. Au-Auflsg. wird B. einer *O-Au-Legierung* von bestimmter Zus. (vgl. Ellingham u. Allmand, Trans. Faraday Soc. **19.** 768; C. **1924.** II. 1443) auf der Oberfläche des Metalls vermutet, die durch Entladung von OH-Ionen entsteht. Verss. zur Best. des Gewichtsverlustes einer Au-Anode beim Durchgang einer bestimmten Strommenge unter speziellen Bedingungen ergaben, daß insbesondere bei geringen Stromdichten u. hohen Tempp. in beträchtlichem Umfang einwertige Au-

Ionen gebildet werden mit nachfolgender Ausfällung von im Elektrolyten fein verteilten Au nach Gleichung $3\,Au^{\cdot} \longrightarrow Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$. Zusatz von $AuCl_3$ zum Elektrolyten u. Temp.-Erhöhung begünstigt die anod. Au-Auflsg. erheblich.

Versuche mit überlagertem Wechselstrom. Es wurde eine Vers.-Anordnung getroffen, die die Abzweigung eines kleines Teiles des Wechselstromes in den Hauptgleichstromkreis gestattete u. umgekehrt. Die Frequenz des Wechselstromes konnte zwischen 5 u. 400 variiert werden. Bis zum Beginn der Cl_2-Entw. wurde nur Gleichstrom benutzt u. dann Wechselstrom überlagert, der von der halben bis zur doppelten Stärke des Gleichstroms anstieg. Es wurden Verss. bei gewöhnlicher Temp. u. bei 60° in 0,5-, 1-, 2- u. 3-n. HCl ausgeführt u. mit den Frequenzen 20, 60, 100, 240 u. 400 pro Sek. Die Steigerung der „Aktivität" oder Grenzstromdichte, welcher eine Au-Anode unterworfen werden kann, ohne daß sie passiv wird, im Vergleich zu ihrem Wert bei Benutzung von Gleichstrom allein ist um so größer, a) je höher die Säurekonz., b) je höher die Temp., c) je größer das Verhältnis Wechselstrom: Gleichstrom (A. C : D. C.), d) je niedriger die Frequenz ist. Das Lösungspotential des Au ist um so niedriger, je größer das Verhältnis A. C. : D. C. u. je geringer die Frequenz ist. Das Au-Potential bei der Grenzstromdichte ist um so niedriger, je höher die Frequenz; bei der Frequenz 100 ist sein Wert prakt. gleich dem bei Anwendung von Gleichstrom allein. Das Potential der beginnenden Cl-Entw. ist um so niedriger. je größer das Verhältnis A. C. : D. C., je geringer die Säure-Konz.; die Wrkg. der Frequenz ist gering. (Trans. Faraday Soc. **21.** 1—16. 1925. London, Univ. Kings Coll.) R. Schmidt.

Cecil H. Desch und **Eileen M. Vellan**, *Die elektrolytische Abscheidung von Cadmium und anderen Metallen auf Aluminium.* Verss., das *Al* oder seine leichten Legierungen durch Erzeugung von metall. Überzügen auf elektrolyt. Wege gegen atmosphär. Korrosion zu schützen, haben ergeben, daß *Cd* in dieser Hinsicht besser wirkt als Cu oder Ni. Das in geeigneter Weise vorbereitete Al wird in ein Cd-Bad gebracht, das am besten folgendermaßen bereitet wird: 100 g Cd-Sulfat werden in wenig kochendem W. gel. u. abgekühlt. Es wird zugegeben: NH_3-Lsg. bis zur Wiederlsg. des Nd., eine frische Lsg. von ca. 3 g Pepton. Dann wird auf 1 l verd.; es soll etwa 2,5% freies NH_3 vorhanden sein. Frische Lsgg. müssen gealtert werden durch Einhängen von Cd-Stücken als Kathode u. Stromdurchgang während 24 Stdn., worauf der schwammige Nd. abfiltriert wird. Die Cd-Anoden müssen gut amalgamiert sein u. im Verhältnis zur Kathode große Oberfläche haben. Stromdichte 0,5—0,7 Amp./qdm bei gewöhnlicher Temp. So erhaltene Cd-Überzüge waren noch nach 5 Monaten einwandfrei, während zum Vergleich hergestellte Ag-Überzüge innerhalb einer Woche blasig wurden.

Abscheidung von *Fe* u. *Ni* auf Al. Das Fe-Bad enthält 230 g Fe-Ammonsulfat pro l u. muß bewegt werden; bei ca. 0,3 Amp./qdm entstehen dicke Überzüge. Die Fe-Anoden müssen täglich aus dem Bad entfernt u. durch Eintauchen in sehr schwache H_2SO_4 u. Scheuern mit Sand gereinigt werden. — Ni-Überzüge werden mittels des bekannten Bades von $NiSO_4$, $NiCl_2$ u. Borsäure erzeugt. Bei geringer Stromdichte konnten Ndd. von 0,6 mm Dicke erhalten u. nach Erhitzen auf 150° ohne Zerstörungsgefahr geschliffen werden. (Trans. Faraday Soc. **21.** 17—21. 1925. Sheffield, Univ.) R. Schmidt.

Leo Soep, *Über die Oberflächenspannung Krystall gegen gesättigte Lösung. Die Konzentrationskette: fein verteiltes Salz | übersättigte Lösung | gesättigte Lösung | große Krystalle.* Mathemat. Ableitung der Berechnung der EK. der Konz.-Kette: sehr kleine Krystalle | stärker übersättigte Lsg. | schwächer gesättigte Lsg. | große Krystalle. (Philos. Magazine [6] **50.** 675—80. 1925.) Haase.

Warren C. Vosburgh, *Gesättigte Standardelemente mit kleinen Temperaturkoeffizienten.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 1255; Journ. Opt. Soc. America

11. 59; C. 1925. II. 640. 1258.) Die ungesätt. Westonelemente haben den Vorteil, daß ihr Temp.-Koeffizient zu vernachlässigen ist, aber ihre EK. bleibt nicht lange konstant, u. die Reproduzierbarkeit ist nicht so gut wie bei den n. Westonelementen; diese haben den Vorteil der Reproduzierbarkeit u. Konstanz, aber den Nachteil eines beträchtlichen Temp.-Koeffizienten. Dieser wird dadurch um etwa $^3/_5$ seines Betrages vermindert, daß die Cd-Amalgamelektrode des n. Westonelements durch eine *Cd-Sn-Amalgam*elektrode ersetzt wird. Die EK. wird dadurch von 1,01805 V auf 1,01901 V bei 25° vergrößert. Dieses Element ist ebenso gut reproduzierbar u. für kurze Zeiten fast so konstant wie das Westonelement. — Ein ähnliches Element mit einer *Cd-Pb-Amalgam*elektrode hatte bei 25° eine EK. von 1,01918 V, aber der Temp.-Koeffizient war höher als in dem Element mit Sn. Das Pb im Cd-Amalgam verstärkt die Neigung des Cd, mit dem H-Ion des Elektrolyten zu reagieren. — In beiden Elementen ist die EK. gleich der Summe der EKK. des Westonelementes u. eines Amalgamelementes mit einer Elektrode aus reinem Cd-Amalgam u. einer aus Cd-Amalgam mit Sn oder Pb. — Ähnliche Amalgamelemente mit *Bi* hatten bei 25° eine EK. von 1,01976 V u. einen positiven Temp.-Koeffizienten vom gleichen absol. Betrag wie der negative des Elementes mit der Cd-Sn-Amalgamelektrode. Amalgamelemente, in denen eine Elektrode Cu enthielt, hatten eine EK. von nur 10 mm V, Cu in dem Amalgam eines Westonelementes würde also die EK. oder den Temp.-Koeffizienten kaum ändern. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2531—40. 1925. Newport [Rh. I.], Eppley Lab.) Josephy.

Eric Keightley Rideal, *Über das Reduktionspotential von Dicyanchinhydron.* (Vgl. Biilmann, Journ. Chem. Soc. London 127. 199; C. 1925. I. 2292.) Aus früheren Arbeiten über die Reduktionspotentiale von substituierten Chinhydronen ergibt sich, daß die EK. bei 25° durch Einführung elektronegativer Substituenten in den Benzolring wächst, dagegen durch Einführung elektropositiver Gruppen sowie aliphat. Radikale abnimmt. Vf. bestimmte das Reduktionspotential von *1,2-Dicyanchinhydron* in der üblichen Weise durch Best. der EK. der Kette: Substituiertes Chinhydron in $^1/_{10}$-n. HCl | $^1/_{10}$-n. HCl | Benzochinhydron in $^1/_{10}$-n. HCl nach der Kompensationsmethode. EK. bei 25°: 0,27224 V; durch Addition dieses Wertes u. des von Biilmann (l. c.) für Benzochinhydron angegebenen — 0,6990 V — erhält man das Reduktionspotential des Dicyanchinhydrons $\pi_{0,25}$ = 0,9712 Volt. Dieser Wert ist viel größer als die bei den 1,4-Dichlor- u. den 1,4-Dibromverbb. gemessenen, nämlich 0,7230 V bezw. 0,7228 Volt. EK. der Kette bei 0°: 0,27374 V; mithin ist der Temp.-Koeffizient für Dicyanchinhydron —0,70 Millivolt/Grad. (Trans. Faraday Soc. 21. 143—44. 1925.) R. Schmidt.

R. E. Martin, *Der Einfluß des Lichtes auf die thermische Leitfähigkeit des Selens.* Der therm. Effekt wird gemessen, indem eine Drahtwindung zur elektr. Heizung, eine andere als Widerstandsthermometer dient. Die Steigerung der Leitfähigkeit beträgt 15—30%, ungefähr die Hälfte der Zunahme der elektr. Leitfähigkeit. Elektr. unempfindliche Zellen sind es auch therm. Das rote Ende des Spektrums ist für beide Effekte wirksamer als kürzere Wellenlängen. (Physical Review [2] 26. 475 bis 485. 1925. Univ. of Indiana.) Cassel.

J. E. Frazer und **Harold Hartley**, *Die Leitfähigkeit einwertiger Salze in Methylalkohol bei 25°.* Vff. führen *Leitfähigkeitsmessungen* an Lsgg. einwertiger Salze in Methylalkohol aus; hierbei wird größter Wert auf höchste Reinheit des Alkohols, vor allem auf Wasserfreiheit u. auf exakte Best. der Konzz. gelegt, die von n/500 bis etwa n/10000 variiert werden. Die angewendete Präzisionsmethode wird eingehend beschrieben. Es werden die Leitfähigkeiten von methylalkoh. Lsgg. von *LiCl*, *NaCl*, *KCl*, *RbCl*, *CsCl*, $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, $RbNO_3$, $CsNO_3$, $AgNO_3$, *KBr* u. *KJ* gemessen, sowie die annähernden Werte für *KF* u. *NaBr* bestimmt. Das Kohlrauschsche Gesetz von der Unabhängigkeit der Beweglichkeit der einzelnen

Ionenarten läßt sich bestätigen, ebenso die Kohlrauschsche „Quadratwurzelregel": $\Lambda_0 - \Lambda_c = x\sqrt{C}$ (Λ_0 u. Λ_c = Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung u. bei der Konz. c). In dieser Beziehung stimmen die Ergebnisse völlig mit der Debye-Hückelschen Theorie der Leitfähigkeit von Salzlsgg. überein u. ergeben auch passende Werte für die Differenz der Ionenradien, welche in die mathemat. Formulierung dieser Theorie eingeht; in andrer Beziehung ergeben sich einige Abweichungen von der Theorie u. sprechen dafür, daß diese in einigen Punkten zu modifizieren ist. Vff. vergleichen ferner die Ionenbeweglichkeiten in W. u. in Methylalkohol. (Proc. Royal. Soc. London Serie A **109**. 351—68. 1925. Oxford, Balliol Coll.) FRANKENBURGER.

Naoto Kameyama, *Ionengleichgewichte längs semi-permeabler Membranen.* Vf. untersuchte die früher mitgeteilte Erscheinung von der ungleichen Verteilung von *KCl* längs einer *Kupferferrocyanid*-Membran zwischen einer reinen wss. Lsg. u. einer $K_4Fe(CN)_6$ enthaltenden Lsg. Es zeigte sich, daß, außer wenn die KCl-Konz. klein ist im Verhältnis zur $K_4Fe(CN)_6$-Konz., die oben genannten Ergebnisse in Übereinstimmung mit dem Prinzip von der Stärke der Ionen stehen. Bei genauer durchgeführten Verss. konnten aber diese Abweichungen als experimentelle Irrtümer aufgeklärt werden. (Philos. Magazine [6] **50**. 849—64. 1925. Univ. Coll. London.) HAA.

Akiji Fujita, *Untersuchungen über elektrische Erscheinungen und Ionendurchlässigkeit von Membranen.* V. Mitt. *Die Eigenschaften der Membranen von amphoterem Charakter.* (IV. vgl. MICHAELIS, S. 26.) Nach der Theorie von MICHAELIS werden in den Capillaren einer negativ geladenen Membran die Anionen an der Wand der Kanälchen fixiert. Verss. mit Eiweiß- u. Gelatinemembranen zeigen, daß der Potentialunterschied zweier verschieden konz. Lsgg. eines Elektrolyten nur dann derselbe ist wie bei Berührung in freier wss. Lsg., wenn sich die Gelatine im isoelektr. Punkte befindet. Bei negativ geladener Gelatine ist die verdünntere Lsg. positiver, bei positiv geladener negativer als bei freier Diffusion. Für diese quantitativen Beststs. wurden Acetatpuffergemische verwendet. — Die Umkehrbarkeit der Membranwrkg. ist der amphoteren Natur der verwendeten Proteine zuzuschreiben; denn eine Agarmembran zeigt, außer bei der HCl-Kette, wo der Einfluß der Membran überhaupt verschwindet, das typ. Verh. der negativ geladenen Membranen. — Die Proteinmembranen wurden durch Tränken von Filtrierhülsen mit den Proteinen dargestellt u. die Gelatinemembranen z. T. mit Formol, Tannin u. $K_2Cr_2O_7$ gehärtet. (Biochem. Ztschr. **162**. 245—57. 1925. Nagoya [Japan]; Aichi-Med. Univ.) LOHMANN.

L. Michaelis und **Sh. Dokan**, *Untersuchungen über elektrische Erscheinungen und Ionendurchlässigkeit von Membranen.* VI. Mitt. *Membranen aus Paraffin, Wachs, Mastix, Kautschuk.* (V. vgl. vorst. Ref.) Die Membranen wurden durch Eintauchen von gereinigtem Filtrierpapier in heißes, geschmolzenes Paraffin oder Wachs, bezw. in Lsgg. von Mastix oder Kautschuk dargestellt. Sie sind, wenn nur von einer Seite mit Fl. bedeckt, zumeist völlig wasserdicht, gestatten aber den Durchtritt gelöster Substanzen, wenn beide Seiten mit Fl. in Berührung sind. Die Diffusion erfolgt durch feinste capillare Poren, die durch Schrumpfung bei der Darst. der Membranen entstanden. — Es wurde das Diffusionspotential von 2 Lsgg. des gleichen Elektrolyten in verschiedener Konz. mit u. ohne Membran gemessen. Das Potential der verdünnteren Lsg. ist stets positiver als bei freier Diffusion. Der Effekt nimmt mit zunehmender Wertigkeit des Ions, besonders des Kations, ab. Bei den drei- u. vierwertigen Kationen, u. ebenso beim H-Ion, ist der Membraneffekt = 0. Die Mastixmembran wirkt in Th^{IV}-Lsg. stark negativ. Mit Acetatpuffergemischen wird jedoch das Potential bei Mastix in dem p_H-Bereich 8 bis 3 nicht geändert. (Biochem. Ztschr. **162**. 258—65. 1925. Nagoya [Japan]; Aichi-Med. Univ.) LOHMANN.

Bernhard Neumann und **Helmut Richter**, *Das Potential des Fluors, bestimmt durch Messung der Zersetzungsspannungen geschmolzener Fluoride.* Nach derselben Methode, wie von den Vff. die Potientale einiger Metalle (Ztschr. f. Elektrochem. **31.** 287; C. **1925.** II. 895) bestimmt worden sind, wird nunmehr das *Fluorpotential* ermittelt. Es werden die Zersetzungsspannungen einiger geschmolzener Fluoride, denen zur Erniedrigung des Schmelzpunktes ein anderes Salz beigemengt ist, bei verschiedenen Tempp. festgestellt u. aus dem Temperaturkoeffizienten der Zersetzungsspannung das Fluorpotential bei 18° extrapoliert. Als Gefäßmaterial wurde bei den Verss. Pt, als Elektrodenmaterial Achesongraphit verwendet, der kaum von dem sich entwickelnden F_2 angegriffen wurde. Der Anodeneffekt (Auftreten eines Lichtsaumes an der Anode bei einer bestimmten Spannung, Aussetzen der Gasentw., Stromschwankungen) konnte durch Mischung des Fluorids mit dem entsprechenden Chlorid beseitigt werden. Die Verss. wurden durchgeführt mit *KF*, *NaF*, *LiF*, CaF_2, SrF_2, BaF_2, MgF_2, BeF_2 u. ergaben unter Benutzung der in der früheren Arbeit (l. c.) gefundenen Metallpotentiale für das Fluorpotential den Wert von 1,923 ± 0,01 Volt. Bemerkenswert ist, daß die Temperaturkoeffizienten der Zersetzungsspannungen der Fluoride bedeutend größer sind als die der Chloride, so daß die Fluoridkurven, in denen die Zersetzungsspannung als Funktion der Temp. aufgetragen ist, die anderen Haloidkurven schneiden. Aus den Kurven ergibt sich, daß Fluor nur bis ca. 225° elektronegativer ist als Chlor, von da ab dreht sich das Verhältnis um. Vff. verallgemeinern, daß der Platz der Metalle in der Spannungsreihe je nach der Temp. ganz verschieden sein kann. Die Temperaturkoeffizienten sind wie l. c. für die Alkalifluoride mit Ausnahme von LiCl gleich, ebenso für die Erdalkalien (Mg einbegriffen) mit Ausnahme von Be. Im Anschluß an diese Messungen wurde die Zersetzungsspannung des AlF_3 gemessen u. das *Aluminiumpotential* zu 0,829 V berechnet. Aus diesem Wert, dem mit dem Chlorid (l. c.) u. Bromid (Treadwell) gewonnenen ergibt sich als Mittelwert 0,844 ± 0,015 V. — Das *saure Kaliumfluorid KF·HF* wurde zur direkten Messung des Potentials Wasserstoff-Fluor nach derselben Methode benutzt. Es resultiert ein Wert von 1,928 V für das Fluorpotential, der noch genauer als der erste sein soll. — Aus den Potentialmessungen werden nach dem 2. Hauptsatz die *Bildungswärmen* für die untersuchten *Chloride*, *Bromide* u. *Fluoride* für 800° berechnet u. mit den aus der Literatur bekannten, direkt gemessenen Werten verglichen. Bei den Chloriden u. Bromiden ist die Übereinstimmung recht gut, bei den Fluoriden bestehen einige Differenzen, die durch die Unsicherheit mancher Bildungswärmen der Literatur erklärt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. **31.** 481—88. 1925. Breslau.) Hantke.

H. v. Halban und **E. Zimpelmann**, *Über die Dissoziationskonstanten organischer Molekülverbindungen.* Durch photoelektr. Messung der Lichtabsorption werden die *Dissoziationsgleichgewichte* von *Acenaphthen-s.-Trinitrobenzol*, *Acenaphthen-m-Dinitrobenzol*, *Acenaphthen-Pikrinsäure* u. *Anthracen-Pikrinsäure* (Lösungsmm. Tetrachloräthan u. Chlf.) ermittelt. Die Untersuchungsmethode beruht auf dem Vergleich zweier Lsgg. gemäß der Gleichung $\alpha_1 = (uv-1)/\sqrt{u \cdot v - 1})$, wo α_1 den Dissoziationsgrad, $u = E_1/E_2$ das Verhältnis der Extinktionen zweier Lsgg. von den Konzz. c_1 u. c_2 bezogen auf die Schichtdicke 1 u. $v = c_2/c_1$ bedeuten. Diese Gleichung gilt unter der Voraussetzung, daß das zur Bestrahlung benutzte Licht von den Komponenten der Verb. nicht oder relativ wenig, dagegen stark vom ganzen Molekülkomplex absorbiert wird. Die Resultate zeigen bei diesen Gleichgewichten bis in ziemlich hohe Konzz. die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, während bei anderen Verbb. (Trinitrobenzol-p-Toluidin, Trinitrobenzol-Tribromanilin, Pikrinsäure-Tribromanilin) für welche die Versuchsresultate nicht aufgeführt sind, in der Dissoziationskonstanten bei abnehmender Konz. ein fallender Gang bemerkbar ist. In Zusammenhang mit diesen Messungen wird die *Löslichkeit* von

Anthracenpikrat in Chlf. bestimmt. Sie beträgt bei 24,1° 0,0401, weniger als von Dimroth u. Bamberger (Liebigs Ann. **438**. 94; C. **1924**. II. 461) dafür gefunden ist. Aus den für verschiedene Tempp. berechneten Dissoziationskonstanten werden die *Wärmetönungen* bei der B. der Verbb. berechnet. (Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 461—77. 1925. Frankfurt a. M. u. Mitterteich [Oberpfalz].) Hantke.

Gordon Nonhebel und **Harold Hartley**, *Aktivitätskoeffizienten und Überführungszahl von Chlorwasserstoff in Methylalkohol.* Die Best. der Aktivitätskoeffizienten u. der Überführungszahlen wurde durch Messung der EK. verschiedener Ketten ausgeführt. Die Aktivitätskoeffizienten von HCl in W., Methylalkohol u. A. stimmen mit denen nach der Milnerschen Gleichung berechneten überein, aber nicht mit denen der Debyeschen Gleichung. Ferner untersuchten Vff. die Beziehung zwischen den Elektrolytenbeweglichkeiten in verschiedenen Lösungsmm., u. fanden, daß der Partialdruck von HCl über diesen Lsgg. in einem Lösungsm. aus dem Dampfdruck über einem zweiten u. einer Reihe von EK.-Messungen in beiden Lösungsmm. berechnet werden kann. (Philos. Magazine [6] **50**. 729—49. 1925. Balliol College, Oxford.) Haase.

Charles P. Smyth und **Charles T. Zahn**, *Die Dielektrizitätskonstanten von Äthan, Äthylen, Acetylen und Butylen und die Symmetrie ungesättigter Bindungen.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 2151; C. **1925**. I. 19.) Um den Einfluß einer Doppelbindung u. einer dreifachen Bindung auf die *DE.* zu prüfen, bestimmen Vff. die DE. von *Äthan*, *Äthylen* u. *Acetylen* u. für den Fall einer as. Doppelbindung wird *α-Butylen* gewählt. Die Meßmethode ist bereits von Zahn (Physical Review **24**. 400 [1924]) beschrieben. Die Messungen erstrecken sich über einen Temp.-Bereich von ca. 200 bis ca. 470° absol. Nach der Debyeschen Theorie wird die DE. ε eines Gases durch die Gleichung: $(\varepsilon-1)vT = AT + B$ gegeben, worin v das spezif. Vol., T die absol. Temp. ist. Für die obengenannten Gase ist indessen v nicht gleich $T/273$, sondern der Wert muß nach der van der Waalsschen Gleichung korrigiert werden. Die Konstante B wird durch die Gleichung $B = 4\pi n \mu^2/3k$ gegeben, n = Anzahl der Moll./ccm bei 0° u. 760 mm, k = Boltzmannsche Gaskonstante, μ = elektr. Moment des Moleküls. Aus der Konstanz des Wertes $(\varepsilon-1)/v$ für C_2H_6, C_2H_4 u. C_2H_2 ergibt sich, daß das elektr. Moment dieser Gase Null ist, während das von *α*-Butylen $0{,}37 \cdot 10^{-18}$ ist. Der Ersatz eines H des Äthylens durch C_2H_5 bewirkt eine Elektronenverschiebung u. erzeugt somit das elektr. Moment, ganz analog liegen die Verhältnisse bei dem sym. Bzl.-Molekül mit dem elektr. Moment $0{,}20 \cdot 10^{-18}$ (oder kleiner) u. Toluol mit $\mu = 0{,}40 \times 10^{-18}$, umso länger die Seitenkette, umso mehr wächst das elektr. Moment. Im allgemeinen ist die Elektronenstruktur einer ungesätt. Bindung symmetr., wenn die ungesätt. Bindung symmetr. im Mol. liegt; aber das Kräftefeld um eine ungesätt. Bindung ist stärker als um eine gesätt., so daß bei unsymmetr. Lage der ungesätt. Bindung im Mol. Elektronenverschiebung dem ganzen Mol. ein elektr. Moment erteilt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2501—06. 1925. Princeton [N. J.], Univ.) Josephy.

Lars A. Welo und **Oskar Baudisch**, *Valenztheorien und die magnetischen Eigenschaften von komplexen Salzen.* Abhandlung über die Elektronenverteilung u. Elektronenwanderung bei der B. komplexer Salze u. die hiermit in Verb. stehenden magnet. (dia- oder paramagnet.) Eigenschaften solcher Komplexsalze. (Nature **116**. 606—07. 1925. New York.) Gottfried.

H. Staudinger, *Über Explosionen mit Alkalimetallen.* Organ. Halogenverbb. bilden mit Alkalimetallen sehr stoßempfindliche, leicht explosible Systeme. Die Empfindlichkeit wächst in der Reihenfolge *Li*, *Na*, *K* u. ist am größten bei der fl. Legierung *KNa*. Sie ist etwa 150—200mal größer als die des Knallquecksilbers u. hängt außerdem von der Anzahl der Halogenatome im Mol. ab. J- u. Br-Derivv. sind etwa ebenso empfindlich wie die Cl-Verbb. Alkalisalze mit Haloidsalzen, wie

AgCl u. AgJ, sowie mit S- u. O-haltigen Verbb., wie festes CO_2, *HgO*, *Pikrinsäure*, *Ammonsulfatsalpeter*, *Nitrobenzol* u. a. bilden ebenfalls stoßempfindliche Systeme. Vf. nimmt an, daß sich in der Zwischenschicht zwischen Metall u. Halogenderiv. kleine Mengen einer labilen, sehr energiereichen Molekülverb. bilden, welche zwar das Metall vor weiterem Angriff schützt, aber auf Stoß das ganze System zur Explosion bringt. (Ztschr. f. Elektrochem. **31.** 549—51. 1925. Zürich.) Enszlin.

Leonard B. Lane, *Gefrierpunkt von Glycerin und seinen wässrigen Lösungen.* Zusammenstellung von Kurven u. Zahlentabellen der Gefrierpunkte von Glycerin-Wassergemischen steigender Konz. (Ind. and Engin. Chem. **17.** 924. 1925. Chicago [Ill.].) Grimme.

J. R. Partington und **A. B. Howe**, *Das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Wasserstoffs.* Vf. berichtet über eine Best. des Verhältnisses der spezif. Wärmen des H_2: $\gamma = c_p/c_v$. Die Messungen werden gemäß einer früher beschriebenen Methode ausgeführt (vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A **100.** 27. **105.** 225; C. **1922.** I. 850; C. **1924.** I. 1639). Es ergibt sich γ zu 1,4113 ± 0,0002 u. daraus c_v = 2,397 cal., c_p = 3,383 cal. Vf. fügt eine ausführliche Zusammenstellung u. krit. Betrachtung der von anderen Autoren erhaltenen γ-Werte an. (Proc. Royal Soc. London Serie A **109.** 286—91. 1925.) Frankenburger.

Hans L. J. Bäckström, *Die thermodynamischen Eigenschaften von Calcit und Aragonit.* Vf. bestimmt die *Lösungswärmen* von *Calcit* u. *Aragonit* sowohl in 1-n. reiner HCl als auch in n. mit CO_2 gesätt. HCl. Aus diesen Beststs. ergibt sich für die Umwandlung von Aragonit in Calcit ΔH_{298} = 30 ± 20 cal pro Mol., ΔF_{298} ist vom Vf. früher zu —190 cal (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **97.** 179; C. **1921.** III. 211) bestimmt worden, aus diesen beiden Werten ergibt sich ΔS_{298} = 0,74 Entropieeinheiten pro Mol., dieser Wert ist mindestens bis auf 0,2 Entropieeinheiten genau. Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik liefert für Calcit 22,3 u. für Aragonit 19,9 Entropieeinheiten pro Mol., danach ist also ΔS = 2,4. Die Abweichung dieses Wertes von dem vom Vf. bestimmten ist so groß, daß sie nur durch einen systemat. Fehler in einer der spezif. Wärme-Kurven erklärt werden kann. Die spezif. Wärmedaten bei tiefen Tempp. stimmen für Aragonit (vgl. Günther, Ann. der Physik [4] **51.** 828; C. **1917.** I. 731) mit der Debyeschen Gleichung überein, für Calcit nicht, was darauf hindeutet, daß der Fehler in den Messungen bei tiefen Tempp. für Calcit zu suchen sein wird. Der früher vom Vf. (l. c.) bestimmte Wert —43° für den Umwandlungspunkt, dessen Berechnung auf dem Le Chatelierschen Wert für die Umwandlungswärme fußte, gilt demnach jetzt nicht mehr, da die sich durch Anwendung des 3. Wärmesatzes ergebenden Abweichungen zwischen den Beststs. der spezif. Wärmen bei tiefen Tempp. u. den andern thermodynam. Daten die genaue Best. des Umwandlungspunktes vorläufig unmöglich machen. Der früher gezogene Schluß, daß unter den geolog. Bedingungen nie Aragonit die beständige Form sein kann, wird von dieser Diskrepanz nicht berührt, denn der Druck, der nötig ist, um Aragonit zur beständigen Phase zu machen, hängt nur von der Änderung (ΔF) der freien Energie u. von der Vol.-Änderung bei der Umwandlung ab. Der Wert von 2900 at, der unter den geolog. Bedingungen nicht vorkommt, bleibt also bestehen. — Vf. findet ferner, daß der Wärmeinhalt von Calcit sich merklich vergrößert, wenn die Substanz fein pulverisiert ist. Die Arbeit enthält auch eine Vereinfachung zur Berechnung calorimetr. Messungen mit Thermoelementen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 2432—42. 1925.) Josephy.

Hans L. J. Bäckström, *Die Dissoziationswärme von Calciumcarbonat und die Entropie von Kohlendioxyd.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Kombination der Werte für die Lösungswärme von Calcit in 1-n. mit CO_2 gesätt. HCl u. einer neuen Best. der Lösungswärme von *CaO* in mit CO_2 gesätt. HCl wurde ein neuer Wert für die

Dissoziationswärme von $CaCO_3$ bei 25° zu 42600 ± 200 cal pro Mol. erhalten. Auf Grund dieses Wertes wurde für die Rk.: $CaCO_3 = CaO + CO_2$ die Gleichung für die freie Energie:

$$\Delta F = 42180 - 3{,}34 \ln T + 6{,}89 \times 10^{-3} T^2 - 0{,}688 \times 10^{-6} T^3 - 19{,}601\, T$$

abgeleitet, welche den Dissoziationsdruck innerhalb der Fehlergrenzen wiedergibt u. für CO_2 die Entropie $\Delta S_{298} = 38{,}05$ Einheiten liefert, ein Wert, der mit den auf andere Weise gefundenen in guter Übereinstimmung steht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2443—49. 1925. Berkeley [Cal.], Univ.) Josephy.

W. Swietoslawski, *Notiz über die Irrtümer, die sich in gewisse thermochemische Daten eingeschlichen haben, und über die Korrektionswerte für diese Daten.* Vf. stellt die Fehler zusammen, die man bei Vernachlässigung gewisser Punkte bei der Best. der Verbrennungswärme begeht, u. berechnet die Wrkg. auf das Resultat in Prozz. Bei den früheren Messungen von Berthelot u. seinen Mitarbeitern hatte sich ein Fehler von fast +1% in den Eichfaktor eingeschlichen; das Gleiche gilt für die Messungen von Luginin u. Zubow. Bei den späteren Messungen von Berthelot u. seinen Schülern schwanken die durch die Eichung hervorgerufenen Fehler; es können andere durch verbrennliche Gase im Sauerstoff hinzukommen. Vf. hofft, daß das Bureau internationale de Bruxelles die Arbeiten, die zur Korrektur u. Kontrolle der alten Daten nötig sind, organisiert. — Um die Korrektionsfaktoren für die Zahlen von Lemoult u. Valeur (s. die nachst. Reff.) zu berechnen, vergleicht der Vf. Daten für leicht rein zu erhaltende Substanzen bei den betr. Autoren mit seinen eigenen Zahlen, die auf Benzoesäure = 6324 bezogen sind. Die aus den einzelnen Vergleichen abgeleiteten Faktoren dürfen nur um 0,03—0,05% voneinander abweichen, wenn die Substanzen wirklich ident. sind. (Journ. de Chim. physique **22**. 391—94. 1925.) W. A. Roth.

W. Swietoslawski und **M. Popow**, *Korrektur an den thermochemischen Daten von P. Lemoult.* (Vgl. vorst. Ref.) Wie Swietoslawski (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1092; C. **1921**. I. 66) mit Hilfe einer Vergleichssubstanz (Naphthalin) die Korrektur für die Daten von Zubow bestimmt hat, benutzen die Vff hier als Vergleichssubstanzen *Naphthalin*, *p-Amidoazobenzol* u. *β-Naphthylamin*, von denen erstere schon früher von Swietoslawski genau untersucht war. Die beiden anderen werden sehr sorgfältig gereinigt u. getrocknet. Vff. finden als Multiplikationsfaktor für die Zahlen von Lemoult 0,99489 ± 0,01%. Ihre eigenen Werte sind: p-Amidoazobenzol 7983,7 cal_{15} für die in Luft gewogene Substanz, 8812,5 für β-Naphthylamin. Also sind alle Werte von Lemoult mit 0,9949 zu multiplizieren, um mit den exakten, modernen Zahlen vergleichbar zu sein. Die Vff. geben die vollständige Liste der so umgerechneten Werte von Lemoult, betonen aber, daß manche Daten noch durch zufällige Fehler gefälscht sein können, namentlich scheinen die Werte für Fll. noch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet zu sein. Die Resultate der Umrechnung sind folgende (spezif. Verbrennungswärme in cal_{15} bei konstantem Vol., molekulare in $kcal_{15}$ bei konstantem Druck):

Substanz	Verbrennungswärme spez. $(cal)_v$	Verbrennungswärme molar $(kcal)_p$	Substanz	Verbrennungswärme spez. $(cal)_v$	Verbrennungswärme molar $(kcal)_p$
α,β-Methylphenylstyrol	9933	1930,2	*Allylamin (fl.)* . . .	9183	524,8
Diphenylstyrol . . .	9745	2498,8	*Diäthylamin (fl.)* . .	9870	722,8
Di-p-methoxystilben .	8358	2008,9	*n-Butylamin (fl.)* . .	9702	710,6
Methylamin (fl.) . . .	8234	256,1	*i-Butylamin (fl.)* . . .	9745	713,6
Trimethylamin (fl.) . .	9778	578,6	*i-Amylamin (fl.)* . . .	9933	866,8
Dimethylamin (fl.) . .	9231	416,8	*Hexylamin (fl.)* . . .	10089	1022,2
Äthylamin (fl.) . . .	9048	408,5	*Triäthylamin (fl.)* . .	10233	1036,8
Propylamin (fl.) . . .	9435	558,3	*Anilin (fl.)*	8714	811,7

Substanz	Verbrennungswärme spez. $(cal)_v$	Verbrennungswärme molar $(kcal)_p$
p-Amidophenol	6963	760,0
Heptylamin (fl.)	10220	1178,9
Benzylamin (fl.)	9011	965,8
p-Anisidin	7500	924,0
Di-i-butylamin (fl.)	10421	1348,4
Äthylanilin (fl.)	9255	1221,5
1-Amino-2,4-xylol	9138	1108,0
Pseudocumidin	9357	1265,9
Di-i-amylamin	10544	1660,4
Camphylamin (fl.)	9994	1533,1
α-Naphthylamin	8828	1264,1
β-Naphthylamin	8812	1261,7
Diphenylamin	9042	1530,2
Benzidin	8454	1557,7
Dibenzylamin	9390	1852,8
Phenyl-α-naphthylamin	9138	2003,8
Phenyl-β-naphthylamin	9113	1998,4
Acetonitril (fl.)	7373	302,6
Propionitril (fl.)	8285	456,6
n-Butyronitril (fl.)	8875	613,7
i-Valeronitril (fl.)	9286	772,5
α-Naphthonitril	8664	1327,0
β-Naphthonitril	8626	1321,1
Methylcarbylamin (fl.)	7730	317,4
Äthylcarbylamin (fl.)	8666	477,4
Phenylhydrazin	8099	875,9
as. Methylphenylhydrazin	8497	1038,5
Hydrazobenzol	8670	1597,3
Azobenzol	8521	1552,6
Azoxybenzol	7744	1534,6
p-Oxyazobenzol	7580	1502,1
p-Amidoazobenzol	7984	1574,5
2,4-Diamidoazobenzol (Chrysoidin)	7531	1598,3
p-Azoxyanisol	7419	1797,3
m-Azoxytoluidin	7430	1904,0
p-Azophenetol	7770	2100,9
p-Azoxyphenetol	7331	2099,1
o-Azoxyphenetol	7295	2088,6.

(Journ. de Chim. physique **22.** 395—98. 1925.) W. A. Roth.

W. Swietoslawski und **H. Starczewska**, *Korrektur für die thermochemischen Daten von A. Valeur.* (Vgl. vorst. Reff.) Als Vergleichssubstanz dienen *Benzochinon, β-Naphthol* u. *Anthrachinon.* für die die Vff. nach gutem Reinigen u. Trocknen 6074,8, 8238,2 u. 7422,6 cal_{15} pro g, in Luft gewogen finden; daraus ergibt sich der Korrektionsfaktor für die Valeurschen Zahlen zu 0,9974 ± 0,01%. Die Zahlen für die chlorhaltigen Substanzen sind nicht so sicher wie die übrigen. Die umgerechneten Zahlen sind:

Substanz	Verbrennungswärme spez. $(cal)_v$	Verbrennungswärme molar $(kcal)_p$
Benzochinon	6075	658,0
Hydrobenzochinon	6213	683,7
Toluchinon	6582	803,2
Hydrotoluchinon	6727	834,7
Thymochinon	7745	1271,3
Hydrothymochinon	7860	1305,2
Monochlorchinon	4329	616,6
Chlorhydrochinon	4470	645,9
2,6-Dichlorchinon	3274	578,9
2,6-Dichlorhydrochinon	3432	614,1
Trichlorchinon	2587	546,4
Trichlorhydrochinon	2780	593,0
Tetrachlorchinon	2109	517,7
Tetrachlorhydrochinon	2273	562.8
Chloranilsäure	2326	484,9
Benzochinonoxim	5802	713,5
Thymochinonoxim	7436	1331,8
α-Nitroso-α-naphthol	6725	1163,5
β-Nitroso-α-naphthol	6745	1167,4
α-Nitroso-β-naphthol	6743	1166,7
α-Naphthol	8226	1185,4
β-Naphthol	8238	1187,2
α-Naphthochinon	6966	1100,8
β-Naphthochinon	7007	1106,4
Anthrachinon	7423	1544,5
Phenanthrenchinon	7420	1544,0
Hydrophenanthrenchinon	7616	1600,1
Retenchinon	8147	2152,4
Monoxyanthrachinon	6614	1481,7
Dioxyanthrachinon (Alizarin)	6037	1448,9
Trioxyanthrachinon (Purpurin)	5478	1402,1
Rufigallussäure	4113	1249,1

(Journ. de Chim. physique **22.** 399—401. 1925.) W. A. Roth.

John Q. Stewart, *Strahlungsdruck und Gasdruck als Folge intermolekularer Kräfte.* Der Ausdruck für das durch den Strahlungsdruck hervorgerufene repulsive Virial wird auf die fiktiven Abstoßungskräfte zwischen den Molekeln eines idealen Gases übertragen. (Physical Review [2] **26.** 491—94. 1925. Univ. Princeton.) Cassel.

Franz Simon, *Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase.* Die vom Vf. gegebene Berechnung der Verdampfungswärme u. der chem. Konstanten Wasserstoffes kann als sichergestellt gelten. Die Extrapolation für die spezif. Wärme ist bei mehratomigen nicht regulär krystallisierenden Stoffen unsicher. Der Befund von Eucken und F. Ried (Ztschr. f. Physik **29.** 36; C. **1925.** I. 626) dürfte mit der Schottkyschen Fassung des Nernstschen Theorems in Einklang sein. (Ztschr. f. Physik **33.** 946—47. 1925.) Cassel.

J. J. van Laar, *Über die aus den Dampfspannungen berechneten Werte von $\sqrt{a}$ bei den reinen Alkalimetallen und bei den Alkalihaloiden, in bezug auf die additiven Eigenschaften dieser Größe.* 2. Abhdlg. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **146.** 263; C. **1925.** II. 1726.) Vf. berechnet die Dampfdruckformeln der reinen Alkalimetalle u. weiter den Wert von $\sqrt{a}$. Es ergibt sich für *Li* A_{10} = 4030, $\sqrt{a_0}$ = 20,5; *Na* 9030, 22,3; *K* 4792, 27,9; *Rb* 4389, 29,4; *Cs* 4248, 32,3. Auf gleichem Wege berechnet Vf. die Dampfdruckformeln der geschmolzenen *Alkalihaloide* u. die $\sqrt{a}$-Werte. Letztere lassen sich, wenigstens bei den Chloriden u. Bromiden, mit großer Annäherung additiv aus den Werten der Metalle u. der Halogene zusammensetzen. Es zeigt sich, daß die Werte der Metalle stark erhöhte Valenzwerte sind, u. nicht wie bei den Halogenen die gewöhnlichen Restwerte (3, 5, 7, 9, 11). In den geschmolzenen Salzen kommt das Metall also mit dem gleich hohen Valenzwert von $\sqrt{a}$ vor wie bei den reinen Metallen; was darauf hindeutet, daß die additive Regel für $\sqrt{a}$ nicht nur bei diesen heteropolaren Verbb. ihre Gültigkeit behält, sondern auch, daß die geschmolzenen Salze vielleicht total in ihre Ionen dissoziiert sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148.** 235—55. 1925. Tavel sur Clarens.) Ulmann.

K. F. Herzfeld und **W. Heitler**, *Dampfdrucke und Mischbarkeit binärer Flüssigkeitsgemische.* (Vorläufige Mitt.) Vff. versuchen eine ungefähre Theorie für das Verh. von Flüssigkeitsgemischen zu geben, deren physikal. Grundlagen möglichst durchsichtig sein sollen. Ionenlsgg. u. Dipolfll. werden nicht berücksichtigt. Unter der Annahme, daß nur benachbarte Moll. aufeinander einwirken, wobei drei Fälle möglich sind, es liegen 2 Moll. A nebeneinander, oder 2 Moll. B, oder 1 Mol. A u. 1 Mol. B, erhalten Vff. einen Ausdruck für die Energie eines Gemisches. Abweichungen der Mischungswärme vom Verh. verd. Lsgg. erklären Vff. durch Auftreten von Verdünnungswärme. Zur Ableitung der spezif. Wärme eines Gemisches behandeln Vff. die Fll. so, als ob in ihnen die Moll. quasi elast. schwingen würden. Mit diesen Annahmen lassen sich die Dampfdruckkurven eines Gemisches rein thermodynam. aus denen der reinen Komponenten berechnen. Sie sind nach oben konvex oder konkav, je nachdem die Lösungswärme positiv oder negativ ist. Aus der Theorie von Vff. folgt, daß die Dampfdruckkurve jedes Gemisches bei genügend tiefer Temp. einen Extremwert hat, ein konstant sd. Gemisch darstellt. Man kann also bei jedem Flüssigkeitspaar angeben, bei welcher Temp. ein vollständiges Auseinanderdestillieren möglich ist. — Auch die Mischungskurven lassen sich nach Vff. rein thermodynam., aus den gemachten Annahmen berechnen, sie zeigen aber gleichfalls Abweichungen von der Erfahrung. (Ztschr. f. Elektrochem. **31.** 536—39. 1925. Karlsruhe i. B.) Ulmann.

Worth H. Rodebush und **Thomas De Vries**, *Der Dampfdruck von Natrium.* Vff. messen den *Dampfdruck* von *Na* nach der Methode von Knudsen (vgl. Ann. der Physik [4] **29.** 179 [1909]) bei Tempp. zwischen 181,8 u. 597°. Die Temp.-

Messung erfolgte mittels Kupfer-Konstantan-Thermoelement auf 0,2° genau. Innerhalb des genannten Temp.-Bereiches gilt unter der Voraussetzung, daß der von Heycock u. Lamplough (Proceedings Chem. Soc. **28**. 3 [1912]) bestimmte Kp. (883°) genau ist, die empir. Gleichung: $\log p = -(5922/T) - 1{,}6184 \log T + 12{,}9605$, worin der Koeffizient von $\log T$ gleich $\Delta Cp/R$ ist. Für niedere Drucke gilt auch die einfachere Gleichung $\log p = -(5370/T) + 7{,}4925$, worin ΔCp vernachlässigt worden ist, da das Temperaturintervall klein ist. Aus der letzten Gleichung berechnet sich die *Verdampfungswärme* des Na in der Nähe des F. zu 24600 cal. Die Verdampfungsentropie ΔS bei 1 at am F. ergibt sich zu 21,1, u. daraus ergibt sich die Entropie $S_{298\,(\mathrm{Dampf})} = 35{,}7 \pm 0{,}5$ bei 1 at, aus der Tetrodeschen Gleichung folgt 35,35. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2488—93. 1925. Urbana [Ill.], Univ.) Jos.

John Ferguson, *Die Dissoziationsdrucke wasserhaltiger Doppelselenate.* Es werden die Dissoziationsdrucke einer Reihe von Doppelselenaten vom Typus $Me^{I}_2SeO_4 \cdot Me^{II}SeO_4 \cdot 6H_2O$ u. von *Nickelammoniumchromat* gemessen u. unter Heranziehung der früheren Ergebnisse an den entsprechenden Sulfaten (vgl. Journ. Chem. Soc. London **125**. 1307; C. **1924**. II. 1060) der Zusammenhang zwischen der Stabilität der Hydrate u. dem Mol.-Vol. des Kations u. Anions besprochen. Die untersuchten Verbb., $K_2SeO_4 \cdot CuSeO_4 \cdot 6H_2O$, $Rb_2SeO_4 \cdot CuSeO_4 \cdot 6H_2O$, $Cs_2SeO_4 \cdot CuSeO_4 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2SeO_4 \cdot CuSeO_4 \cdot 6H_2O$, $Tl_2SeO_4 \cdot CuSeO_4 \cdot 6H_2O$, $K_2SeO_4 \cdot CoSeO_4 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2 \cdot SeO_4 \cdot CoSeO_4 \cdot 6H_2O$, $K_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$, $K_2SeO_4 \cdot NiSeO_4 \cdot 6H_2O$, $Rb_2SeO_4 \cdot NiSeO_4 \cdot 6H_2O$, $Cs_2SeO_4 \cdot NiSeO_4 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2SeO_4 \cdot NiSeO_4 \cdot 6H_2O$ gehen beim Erhitzen sämtlich zuerst in Dihydrate über. Es zeigt sich, daß die Stabilität im allgemeinen mit wachsendem Mol.-Vol. des Kations u. fallendem Mol.-Vol. des Anions zunimmt; Ausnahmen bilden das Rb- u. NH_4-Nickelselenat, die stabiler sind als die entsprechenden Sulfate, u. die geringe Stabilität des Nickelammoniumchromats. Die Druck-Temp.-Kurven von K- bezw. Cs-Kupferselenat u. K- bezw. Cs-Nickelselenat schneiden sich, die Cs-Verbb. sind bei tiefen Tempp. weniger beständig. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2096—100. 1925. Glasgow, Royal Techn. Coll.) * Krüger.

G. Bredig und **L. Teichmann**, *Kritische Konstanten und Dampfdrucke des Cyanwasserstoffs.* Die *krit. Dichte* $d_k = 0{,}195$ (in g pro ccm) wurde aus den Messungen graph. interpoliert. Für die *krit. Temp.* wurde $183{,}5 \pm 0{,}1°$ gefunden. Die wiederholten Beststs. des *krit. Drucks* ergaben als genauesten Mittelwert TSO = 55,0 kg/qcm = $53{,}2 \pm 0{,}5$ at. Die *Sättigungsdampfdrucke* wurden im Temperaturgebiet von —15,2 bis +180,4° bestimmt. Tabellen im Original. Die nach der Nernstschen Dampfdruckformel berechnete molare *äußere Verdampfungswärme* ergibt beim Kp. $\lambda_p = 6{,}76$ kcal. bei +25,6° u. beim F. $\lambda_p = 7{,}22$ kcal. bei —13,4°. Die *molare Schmelzwärme* ergibt sich für HCN zu 1,68 cal. Durch Addition zur obigen molaren Verdampfungswärme ergibt sich die *molare Sublimationswärme* zu 8,90 kcal. Rechner. werden die Werte für die *innere molare Verdampfungswärme* bei den verschiedenen Temperaturen erhalten (Tabelle). Neue Werte für die *Oberflächenspannung* für den fl. u. die *spezif. Wärme* für den gasförmigen HCN sind in Tabellen niedergelegt. Der *Assoziationsgrad* des fl. HCN berechnet sich aus den neu gefundenen krit. Daten zu 2.04. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 449—53. 1925. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) Freitag.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

P. P. v. Weimarn, *Über den Einfluß von Zusatzstoffen auf die Lebensdauer von Dispersoiden* I. (II. vgl. Kolloid-Ztschr. **36**. 265; C. **1925**. II. 641.) Der elektr. Energie ist gar keine ausschlaggebende Rolle für das Leben der dispersoiden Systeme zuzusprechen. Das Phänomen, welches Vf. mit dem Namen „dispersoider Parasitismus" belegte im Verein mit den mannigfachen dynam. Prozessen, die sich im

Dispersionsmedium u. an der Oberfläche der dispersen Teilchen abspielen, stellen die wichtigsten Faktoren dar, die das Leben der kolloiden Teilchen beeinflussen. — Vollkommen freie Ionen gibt es nicht u. das, was von den dispersen Teilchen adsorbiert wird, sind keine freien einzelstehenden Ionen, sondern ganze, stark solvatisierte Moll. mit stark geschwächten Bindungen zwischen den einzelnen Atomen oder Atomgruppen. — Zwischen den Adsorptions- u. chem. Kräften besteht ein Unterschied nur in der Intensität. Einen prinzipiellen Unterschied im Wesen der wirkenden Kräfte zwischen den Adsorptionsverbb. oder dynam. Verbb. von Atomen u. den typ. chem. Verbb. von Atomen gibt es nicht. — Allgemeine Betrachtungen über den Einfluß irgendeines Stoffes auf die Lebensdauer einer dispersoiden Lsg. irgendeines anderen Stoffes werden angestellt. (Kolloid-Ztschr. **37.** 151—58. 1925. Osaka, Japan.] Freitag.

J. R. H. Coutts, *Zum Verteilungsgesetz kleiner Teilchen in kolloidalen Suspensionen: Eine Untersuchung über das spezifische Volumen einer Gummiguttsuspension.* Die von Porter u. Hedges (Trans. Faraday Soc. **18.** 91. **19.** 1; C. **1923.** I. 1255. III. 1195) gemachte Annahme, daß bei Herst. einer verd. Gummiguttsuspension in W. weder Kontraktion noch Ausdehnung stattfindet, wird bestätigt. Es sei σ das spezif. Vol. der Gummiguttsuspension; γ das spezif. Vol. des festen Gummigutts; c die Konz. des Gummigutts in g auf 1 g der Suspension bezogen, u das spezif. Vol. des W. — Wenn weder Kontraktion noch Ausdehnung stattfindet, so muß sein: $\sigma = c \cdot \gamma + (1 - c)u$ oder $\sigma - u = c \cdot (\gamma - u)$. Dies läßt sich durch genaue Messung der D. einer Gummiguttsuspension von der Konz. c u. von W. feststellen. (Trans. Faraday Soc. **21.** 63—65. 1925. Rothamsted Exp. Stat.) R. Schmidt.

Anastasie Anargyros, *Über das kolloidale Manganoxyd.* Stabile kolloidale Lsgg. von Manganoxyd lassen sich durch Red. von Lsgg. von $KMnO_4$ durch Na_3AsO_3, Formaldehyd u. Glycerin nur bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Schutzkolloids wie Eiweiß erhalten. Die entstandenen Lsgg. sind braun, zeigen nach der Reinigung durch Dialyse die Brownsche Bewegung u. sind elektronegativ. Sie halten sich bei Zimmertemperatur länger als 1 Monat. Die Best. der Oxydationsstufe ist schwierig. Wahrscheinlich liegt das kolloide Mn_2O_3 vor. In der Kälte wird H_2 nicht, A. u. Acetaldehyd aber leicht oxydiert. Das Kolloid wirkt in alkal. u. neutraler Lsg. als Katalysator bei der Zers. von H_2O_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 419—21. 1925.) Enszlin.

P. A. Thiessen und **J. Heumann**, *Beweglichkeit der Teilchen in Goldhydrosolen.* Kritik der Verss. von Galecki, welcher bei der Messung der Wanderungsgeschwindigkeit in einem U-Rohr durch Überschichten von Goldhydrosolen mit dest. W. den Voltabfall, der sich aus der verschiedenen Leitfähigkeit der Schichten ergibt, nicht berücksichtigt hat. Vff. überschichtete nun die Hydrosollsg. mit dem Ultrafiltrat, welches beinahe dieselbe Leitfähigkeit, wie die Hydrosollsg. besitzt. Er fand, daß die Wanderungsgeschwindigkeit im elektr. Potentialgefälle unabhängig von dem Zerteilungsgrad, der Art der Darst., sowie vorheriger längerer Dialyse ist. Ebenso hat das Zufügen gewisser Schutzkolloide keinen Einfluß auf die Beweglichkeit. Elektrolyte setzen die letztere herab u. zwar so stark, daß bei hohen Elektrolytkonzz. sogar eine Umkehr der Bewegungsrichtung beobachtet werden kann. Na_2CO_3 erhöht die Beweglichkeit, was auf eine Aufladung der Goldteilchen durch die (OH)-Ionen schließen läßt. Die Beweglichkeit der Au-Teilchen beträgt normalerweise $3 \cdot 10^{-4}$ cm/sec. für 1 Volt/cm. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148.** 382—90. 1925. Göttingen, Univ.) Enszlin.

Edward F. Adolph, *Elektrostatische Kräfte bei der Diffusion des Wassers durch Kollodiummembranen zwischen Lösungen gemischter Elektrolyte.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. **73.** 85; C. **1925.** II. 924.) Vf. untersuchte die Geschwindigkeit des osmot. Aufstieges in einem 3 mm breiten Rohr, wenn die osmot. Zelle aus Kollo-

dium bezw. aus mit Gelatine gefülltem Kollodium bestand. Der Durchgang des W. in eine $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. erfolgt durch mit Gelatine vorbehandelte Membran rascher, als durch reines Kollodium. Mit gelatinierter Kollodiummembran wurde die Osmose des W. aus einer $FeCl_3$- bzw. Na_2SO_4-Lsg. in eine stärkere Lsg. desselben Elektrolyten untersucht: sie ist ca. gleich der Differenz der Osmose aus W. in die konzentriertere u. die verdünntere Lsg. Die Osmose des W. in eine $K_4Fe(CN)_6$- oder $K_3Fe(CN)_6$-Lsg. wird durch Zusatz von ein- oder zweiwertigen Elektrolyten abgeschwächt; für die Abschwächung werden empir. Formeln aufgestellt. Die Abschwächung ist stärker, wenn der zugesetzte Elektrolyt sich im Außenwasser u. nicht in der Innenlsg. befindet. (Journ. Biol. Chem. **64**. 339—68. 1925. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) Bikerman.

Gilbert S. Adair, *Der osmotische Druck des Hämoglobins in der Abwesenheit von Salzen.* Vf. diskutiert die Messungen des osmot. Drucks des *Hämoglobins* durch andre Autoren, sie schwanken für 1%ige Lsgg. von 3,5—12,1 mm Hg. Derartige Abweichungen sind verständlich, da es unmöglich ist eine von Säuren u. Basen völlig freie Hämoglobinlsg. herzustellen, u. da eine zu weitgehende Reinigung Veränderungen des Proteins zu bewirken vermag. Vf. wendet sich gegen die bisherige Ansicht, daß die einen hohen osmot. Druck (etwa 10 mm) ergebenden Messungen, die ein Mol.-Gew. des Hämoglobins = 16700 ergeben, die richtigsten sind, während die niedriger gemessenen Drucke auf Assoziation der Molekeln in Anwesenheit von Salzen zurückzuführen seien. Vf. führt Messungen des osmot. Druckes von Hämoglobinlsgg. beim isoelektr. Punkte aus, wobei durch Leitfähigkeits- u. p_H-Beststt. auf Abwesenheit von Säuren u. Basen kontrolliert wird. Es ergeben sich dann osmot. Drucke von etwa 3,2 mm; bei Anwesenheit von Säuren u. Basen von 10 mm u. mehr. Das Mol.-Gew. des Hämoglobins beträgt daher etwa das Vierfache des Äquivalentgewichtes 16700, das sich aus Beststt. des Eisengehaltes ergibt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **109**. 292—300. 1925. Cambridge, Kings College.) Frbu.

Hans Handovsky, *Über den Einfluß der Dialysedauer auf das Altern von Eisenoxydhydrosolen.* Ein *Eisenhydroxydsol*, das 1922 von Biltz untersucht ist, zeigt nach 1121 Tagen fast keine Veränderung seiner *Leitfähigkeit*, während ein anderes Sol, aus dem ersten durch 21-tägige Dialyse gewonnen, in 642 Tagen eine beträchtliche Erhöhung der Leitfähigkeit aufweist, die größtenteils auf die intermizellare Fl. zurückzuführen ist. Die Erscheinung wird durch Wanderung von Ionen aus dem Innern der Mizelle nach außen erklärt. (Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 432. 1925. Göttingen, Inst. f. anorg. Chemie.) Hantke.

Wm. Rieman 3rd und **P. A. van der Meulen**, *Monomolekulare Seifenfilme in Emulsionen.* (Vgl. van der Meulen u. Rieman, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 876; C. **1924**. II. 15.) Vff. untersuchen Emulsionen von Lsgg. von *Phenol* in *Toluol*, welche *Na-Oleat* als Emulgierungsmittel enthalten u. vom Typus Öl-in-W. sind. Änderung der Konz. der Seife in der äußeren Phase der verd. Emulsionen bewirkt eine Änderung in der durchschnittlichen Oberflächengröße der Zwischenschicht, die von 1 Mol. Seife bedeckt wird. Die Phenolkonz. in verd. Emulsionen beeinflußt ebenfalls den pro Mol. Seife eingenommenen Raum. In beschränktem Maße kann das Phenol die Seife in dem Häutchen ersetzen. Die pro Mol. Seife in der Zwischenschicht eingenommene Fläche steht im Einklang mit der Hypothese, daß der schützende Film aus einer monomolekularen Schicht orientierter Moleküle besteht. Wenn die Seifenkonz. in der äußeren Phase der verd. Emulsion 0,01 mol. überschreitet, besteht der schützende Film aus dicht gepackten orientierten Seifenmoll., von denen jedes eine mittlere Fläche von 17 $Å^2$ einnimmt. In diesen Emulsionen befindet sich die Carboxylgruppe im W. wahrscheinlich in verschiedenen Tiefen, u. es wird angenommen, daß die 17 $Å^2$ den mittleren Querschnitt der

KW-stoffkette der Ölsäure darstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2507—14. 1925. New Brunswick [N. J.], Rutgers Univ.) Josephy.

S. Mokruschin, *Über die Adsorption von Säuren durch Filterpapier.* Die Unters. wurde mit folgenden Säuren vorgenommen: *HCl*, HNO_3, H_2SO_4, *Oxalsäure*, *Weinsäure*, deren Dissoziationsgrade sehr verschieden sind. Die Konz. der angewandten Säuren schwankte zwischen $^1/_4$ u. $^1/_{1024}$ molar. Ein großer Tropfen der Säurelsg. 0,1242 ccm wurde mit einer Capillarpipette auf Filtrierpapier Schleicher u. Schüll Nr. 595 gebracht. Die Zeit des Abfließens betrug 1 Minute. Nach genau 3 Min. wurde der Durchmesser des auf dem Papier entstandenen inneren u. äußeren Ringes bestimmt. Das Filtrierpapier war mit 0,02% Methylorange getränkt u. ergab einen inneren roten Ring von der adsorbierten Säure u. einen äußeren gelben Ring vom reinen Lösungsm. (H_2O) herrührend. — Die Berechnung der adsorbierten Säuremenge auf 1 qcm Filtrierpapier erfolgte mit Hilfe der Gleichung: $a = c \cdot \frac{v}{\pi D^2} \cdot \frac{D^2 - d^2}{d^2}$; a = Menge der Mole der adsorbierten Säure, v = Vol. der Pipette, D = Durchmesser des äußeren Ringes, d = Durchmesser des inneren Ringes. Tabellen im Original. Ergebnisse: 1. Es wird eine theoret. Erklärung der konstanten Werte k in der Gleichung von Holmgren (Biochem. Ztschr. **14**. 181. 206) u. z in der Gleichung H. Schmidts (Kolloid-Ztschr. **13**. 146) vom Vf. gegeben, indem derselbe von der Voraussetzung einer monomolekularen Säureschicht an den Capillarwänden des Filtrierpapiers ausgeht, in Übereinstimmung mit der Adsorptionstheorie von J. Langmuir. — 2. Die Unabhängigkeit von dem Dissoziationsgrad zeigt die Adsorption der Säuremoleküle, was durch die Arbeiten von N. Schilow u. Lepin (Ann. d. Lomonosoff. phys. chem. Ges. Moskau, **1**. 56.; C. **1920**. I. 756) unterstützt wurde. 3. Die Verss. mit den angegebenen Säuren unterstützen die angeführte Theorie. (Kolloid-Ztschr. **37**. 144—46. Swerdlowsk, Ural-Univ.) Freitag.

B. Marzetti, *Über eine Abweichung von dem Poiseuilleschen Gesetz.* Läßt man nicht vulkanisierten Kautschuk aus einem Rohr langsam auslaufen, so ist die Ausflußgeschwindigkeit nicht eine lineare Funktion der Drucke, wie es das Poiseuillesche Gesetz verlangt, sondern angenähert eine Funktion des Quadrates der Drucke. Zur Nachprüfung dieser Abweichung untersucht Vf. von diesem Gesichtspunkt aus eine Mischung von *Kautschuk* u. *Olivenöl* 1 : 17 einerseits u. *Ricinusöl* anderseits, dessen Viscosität von ungefähr derselben Größenordnung ist. Die Verss. ergeben, daß das Ricinusöl dem Poiseuilleschen Gesetz folgt, ebenso die Mischung Kautschuk-Ricinusöl; diese aber nur bis zu einem Druck von 0,5 at. Dann tritt langsam eine Abweichung ein u. von 10 at. an ist die Ausflußgeschwindigkeit eine Funktion des Quadrates der Drucke. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2**. 169—73. 1925.) Gottfried.

B. Anorganische Chemie.

Otto Ruff, Gerhard Schmidt und **Werner Olbrich**, *Amorpher Kohlenstoff und Graphit.* Vff. fertigten von verschiedenen Kohlenstoffarten Debye-Scherrer-Diagrammme an. Graphit gibt deutliche Interferenzen. Aktive Kohlen geben nur schwache oder überhaupt keine Interferenzen. Als dritte Art existiert eine Kohlenstoffart, welche weder aktiv ist, noch Interferenzen gibt. Diese letztere Art ist meist bis zu einem gewissen Grad aktivierbar. Vff. führen den amorphen C, welche Form von Debye u. Scherrer, sowie von Kohlschütter abgelehnt wurde, als selbständige Form wieder ein. Sie ist mit dem Graphit durch eine Übergangsreihe, die parakrystallinen Zwischenformen verbunden. Amorphe Kohle läßt sich mit u. ohne Graphitbildner durch Erhitzen unter Luftabschluß in Graphit

überführen. Als Katalysatoren kommen vor allem B, dann Al in Betracht, schwächer wirken Boracit u. B_2O_3, Si u. SiO_2. Die beiden letzten wirken nur bei längerer Erhitzungsdauer. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 313—31. 1925. Breslau, Techn. Hochschule.) Enszlin.

K. F. Bonhoeffer, *Über die Eigenschaften des aktiven Wasserstoffs.* (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 521—22. 1925. — C. **1925**. I. 347.) Enszlin.

Kenzo Inamura, *Hydrate von Aluminiumnitrat.* Vf. stellt auf Grund der Phasenregel verschiedene Hydrate des Al-Nitrats her unter Benutzung von reinem $Al_2(NO_3)_6 \cdot 18H_2O$, HNO_3 u. H_2O. Die 3 Komponenten wurden in verschiedenen Verhältnissen gemischt u. die Mischungen in einem rotierenden Erlenmeyerkolben in einem Thermostaten auf 25° einige Tage erhitzt. Als Ergebnis wird angegeben: Das Hydrat mit $18H_2O$ ist beständig in höchstens 73%ig. Säurelsg., das Hydrat mit $16H_2O$ in 73—81%ig. Säure, das Hydrat mit $12H_2O$ in mehr als 81%ig. Säure. Das Hydrat mit $16H_2O$ wurde erhalten als sehr feine Nadeln, das mit $12H_2O$ als ein feines Pulver. (Memoirs Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ. **4**. 105—12. 1919. Sep.) Sittig.

Jitaro Shidei, *Über die Zusammensetzung eines gefällten Aluminiumhydroxydes.* Vf. untersucht die strittige Frage, ob gefälltes *Al-Hydroxyd* ein definiertes Hydrat oder ein Oxyd ist, das W. absorbiert hat. Vf. fällt Al-Hydroxyd aus h. konz. Alaunlsg. mit NH_3, dekantiert, suspendiert wieder in W. u. unterwirft es einer einmonatigen Dialyse. Da noch Sulfatreste darin enthalten waren, wurde das Al-Hydroxyd wieder in HCl gel., mit NH_3 gefällt, dekantiert, h. dialysiert u. mehrere Monate unter W. aufbewahrt. Al-Hydroxyd mit 5,639 Mol. H_2O wurde durch Erhitzen bei 30° im Vakuum allmählich, u. nicht stufenweise entwässert bis zur Zus. mit 2,494 Mol. H_2O. Die W.-Dampftension nimmt ebenfalls gleichmäßig, u. nicht stufenweise mit der Verringerung des W.-Gehaltes der Substanz ab. Vf. schließt daraus, daß gefälltes Al-Hydroxyd, das 7 Monate unter W. aufbewahrt war, immer noch ein Oxyd mit absorbiertem W. u. nicht ein Hydrat von definierter Zus. ist. (Memoirs Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ., Series A, **9**. 1925. 43—73. Sep.) Sittig.

Edward Joseph Weeks, *Die Formel von Ceriumhydrid.* Ceriumhydrid wird nach Muthmann u. Kraft (Liebigs Ann. **325**. 261 [1902]) durch Erhitzen von metall. Ce in H_2 zwischen 220 u. 270° hergestellt. Die Analysen ergaben ca. 2,4% H, u. die Autoren schrieben der Substanz die Formel CeH_3 (2,09% H) zu. Nach Ansicht des Vf. ist die Substanz indessen ein Gemisch aus Ce_2H_9 u. CeH_4, wodurch sowohl die Eigenschaften des Ceriumhydrids als auch der Gehalt von 2,4% H erklärt werden können. (Chem. News **131**. 245—46. 1925. Battersea Grammar School.) Josephy.

E. Orlow, *Über die Chromiate im allgemeinen und über die Verbindungen der CrA_2-Gruppe.* Es wurden das *Ammonium-* u. das *Guanidiniumtetrarhodanatodiamminchromiat*, $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ bezw. $CH_6N_3[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$, untersucht. Sie geben mit Schwermetallsalzen rosaviolette Ndd., außer mit Cu-Salzen, die ein schmutziggrünes, bald gelb werdendes Prod. liefern. Konz. NaCl-Lsgg. fällen rote Platten von $Na[Cr(NH_3)_2(SCN)_3Cl]$ aus; beim Kochen mit NaCl-Lsgg. entsteht schließlich das grüne Chromichlorid. Mit Nitron entsteht ein wl. rosa Nd. — Das Cu-Salz kann in der Zündmasse für Streichhölzer Verwendung finden: man nimmt 60 g Cu-Salz, 200 g $KClO_3$, 24 g $(NH_4)_2SO_4$, 30 g S, 30 g $BaCrO_4$ u. $ZnCrO_4$, 20 g Glaspulver u. 30 g Leim auf 250 g W. — Die mit NaCl kurz gekochte wss. Lsg. macht das Filtrierpapier u. manche Gewebe wasserdicht. (Journ. chim. de l'Ukraine **1**. 378—87. 1925. Charkow, Technolog. Inst.) Bikerman.

Herbert Joseph Seymour King, *Untersuchungen über Chromammine.* II. *Hydroxo pentamminchromisalze und die elektrische Leitfähigkeit von Chromamminen.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **125**. 1329; C. **1924**. II. 1094.) Vf. beschreibt weitere

Aquopentamminchromisalze u. stellt eine Reihe neuer Hydroxopentamminchromisalze her. Durch Leitfähigkeitsmessungen wird die in der 1. Mitt. ausgesprochene Behauptung, daß die durch Behandlung von Chloro- oder Aquopentamminchlorid mit Ag_2O erhaltenen alkal. Lsgg. Hydroxopentamminchromihydroxyd enthalten, bestätigt. — *Aquopentamminchromipikrat*, $[Cr(NH_3)_5H_2O]\cdot\{C_6H_2O_7N_3\}_3\cdot{}^1/_2H_2O$, durch Zusatz von überschüssigem Na-Pikrat zu einer Aquopentamminchrominitratlsg., goldgelbe Nadeln, verliert bei 3-std. Erhitzen auf 100° alles W. u. 43% NH_3. — *Aquopentamminchromioxalat*, $[Cr(NH_3)_5H_2O](C_2O_4)_3\cdot 4H_2O$, fällt beim Abkühlen der vermischten Lsgg. von Hydroxopentamminchromihydroxyd u. 3 Moll. Oxalsäure in orangeroten Platten aus, wird bei einwöchentlichem Stehen über P_2O_5 krystallwasserfrei unter Abgabe von 4% NH_3; nach 3 Stdn. bei 100° enthält es nur noch 53% NH_3, aber über 50% W. — *Aquopentamminchromi-2,4-dinitrophenol*, $[Cr(NH_3)_5H_2O]\cdot\{C_6H_3O_5N_2\}_3\cdot H_2O$ wie *Aquopentammincobalti-2,4-dinitrophenol*, $[Co(NH_3)_5\cdot H_2O]\{C_6H_3O_5N_2\}_3\cdot 3H_2O$, durch Schütteln von fein gepulvertem 2,4-Dinitrophenol mit Hydroxopentamminchromi(-cobalti-)hydroxydlsg., hellgelbes Pulver, wl. in W. — Aus Hydroxopentammincobaltihydroxydlsg. u. Pikrinsäure entstehen je nach den Mengenverhältnissen wechselnde Gemische von Hydroxo- oder Aquosalz.

Die rosenroten Hydroxopentamminchromisalze sind in W. viel leichter l. als die entsprechenden Co-Verbb.; sie sind nur in einer NH_3-Atmosphäre beständig. Die wss., alkal. reagierenden Lsgg. setzen aus NH_4-Salzen in der Kälte kein NH_3 frei. Die OH-Gruppe kann nicht acetyliert werden. *Hydroxopentamminchromisulfat*, $[Cr(NH_3)_5OH]SO_4$, krystallisiert bei tropfenweisem Zusatz von 70 ccm eiskaltem A. zu 100 ccm einer Lsg. von Hydroxopentamminchromihydroxydlsg. (4 g $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ auf 2,17 g $(NH_4)_2SO_4$ in 3 ccm W. gel. u. 16 ccm konz. NH_3) in rosenroten Nadeln aus. Beim Einleiten von CO_2 in die k. konz. Lsg. des Sulfats fällt unter Ersatz von 3—4 Moll. NH_3 ein unl. bas. Carbonat von wechselnder Zus. aus. — *Hydroxopentamminchrominitrat*, $[Cr(NH_3)_5OH](NO_3)_2\cdot{}^1/_2H_2O$, 60 ccm eiskalter A. werden tropfenweise einer Lsg. von 5 g Aquopentamminchrominitrat in 30 ccm konz. wss. NH_3 zugefügt; rote Tafeln. Auch durch Behandeln mit einem Überschuß von k. Pyridin wird das Aquopentamminchrominitrat zu ca. 25% in die Hydroxoverb. übergeführt. *Hydroxopentamminchromichlorid*, $[Cr(NH_3)_5OH]Cl_2\cdot H_2O$, rote Nadeln, *Hydroxopentamminchromibromid*, $[Cr(NH_3)_5OH]Br_2\cdot{}^1/_2H_2O$, u. *Hydroxopentamminchromijodid*, $[Cr(NH_3)_5OH]J_2\cdot{}^1/_2H_2O$, hellrote Nadeln, werden durch Auflösen der entsprechenden Aquoverb. in konz. wss. NH_3 u. langsamen Zusatz von eiskaltem A. erhalten. Das Jodid ist schwerer l. als das Chlorid u. Bromid. Eine Lsg. von Aquopentamminchrominitrat gibt bei Zusatz von festem KJ eine Additionsverb. von $[Cr(NH_3)_5\cdot OH]\cdot J_2\cdot{}^1/_2H_2O$ u. KJ (hellrote Nadeln). Die Aquopentamminchromihalogenide werden am besten durch Umsetzung von Aquopentamminchrominitrat mit den betreffenden Halogenwasserstoffsäuren rein erhalten. — *Hydroxopentamminchromichromat*, $[Cr(NH_3)_5OH]CrO_4$, dünne braune Tafeln. 55 ccm Hydroxopentamminchromihydroxydlsg. aus 4 g Chloropentamminchromichlorid werden mit einer ammoniakal. Lsg. von 2,5 g $(NH_4)_2CrO_4$ gemischt u. A. bis zur dauernden B. eines Nd. zugesetzt. Das Salz verliert bei 14-tägigem Stehen über P_2O_5 nicht an Gewicht. — *Hydroxopentamminchromioxalat*, $[Cr(NH_3)_5OH]C_2O_4\cdot 2H_2O$, fällt in großen, hellroten Nadeln aus, wenn man zu einer Lsg. von 2,92 g $(NH_4)_2C_2O_4$ in 100 ccm W. 100 ccm einer Hydroxopentamminhydroxydlsg. aus 5 g Chloropentamminchromichlorid, 10 ccm konz. wss. NH_3 u. einen großen Überschuß von A. u. Ä. zufügt.

Die Leitfähigkeit wss. Lsgg. von $[Cr(NH_3)_5OH]Cl_2$, $[Cr(NH_3)_5OH](NO_3)_2$, $[Cr(NH_3)_5OH](OH)_2$, $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Cr(NH_3)_5Cl]Br_2$ u. $[Co(NH_3)_5OH](NO_3)_2$ bei 0 u. 25° steigt, wie diejenige zahlreicher anderer Verbb. mit zweiwertigem Co- oder Cr-Amminkation bis zu Verdd. v = ca. 2000 proportional $\sqrt[3]{C}$, das von dieser Regel

abweichende Verh. von $[Cr(NH_3)_5OH]SO_4$ u. $[Cr(NH_3)_5OH]C_2O_4$ beruht wahrscheinlich auf Polymerisation in den konzentrierteren Lsgg. Bei $[Cr(NH_3)_5H_2O]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5H_2O](NO_3)_3$, $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ u. $[Cr(NH_3)_6]Br_3$ ist die λ-$\sqrt[3]{C}$-Kurve gekrümmt. Aus den extrapolierten Werten von λ_∞ ergeben sich für die Ionenbeweglichkeiten bei 0° folgende Werte: $[Cr(NH_3)_5OH]^{\cdot\cdot}$ 73,3; $[Co(NH_3)_5OH]^{\cdot\cdot}$ 76,6; $[Cr(NH_3)_5Cl]^{\cdot\cdot}$ 75,2; $[Cr(NH_3)_6]$ 180,0; $[Cr(NH_3)_5H_2O]^{\cdot\cdot\cdot}$ 174,3. Vergleiche mit den von Lamb u. Yngve (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 2352. 1921: C. **1922**. III. 236) u. Harkins, Hall u. Roberts (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 2643. 1916; C. **1917**. I. 992) an Co-Amminen erhaltenen Zahlen zeigt, daß die Ionenbeweglichkeiten für entsprechende zweiwertige Co- u. Cr-Amminkationen fast gleich sind u. daß die Beweglichkeit proportional der Ionenladung ansteigt. Für Aquo- u. Hydroxopentamminchromihydroxyd ist λ_∞ 489,3 bezw. 283,9; der Dissoziationsgrad des letzteren beträgt z. B. bei v = 365,8 96,4%. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2100—09. 1925. London, Univ.) Krüger.

Alfons Krause, *Die Reaktionen zwischen Ferrisulfat und Alkali.* Vf. untersucht die Rk. zwischen $Fe_2(SO_4)_3$ einerseits u. *KOH*, *NaOH*, NH_3, K_2CO_3, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $C_6H_5NH_2$ andererseits bis 15° u. findet, daß in den Ndd. verschiedener Zus. sich das Molekularverhältnis Fe_2O_3/SO_3 stetig u. nicht sprungweise ändert, u. proportional der Hydroxylionenkonz. der über dem Bodenkörper sich befindlichen Mutterlauge ist, was hier für eine Wrkg. von Adsorptionskräften neben den chem. spricht. Sulfatfreie Bodenkörper werden erst bei Zugabe eines gewissen Überschusses von Alkali erhalten. Zu diesem Gleichgewicht sind verschiedene Mengen Basen nötig, die $[H^\cdot]$ beträgt in jedem Falle p_H = ca. 7,7. Durch Best. der pH der Mutterlauge zeigt Vf., daß die Zus. der Bodenkörper hiervon gemäß einer Exponentialgleichung abhängig ist. Aus dem Verlauf der durch p_H u. Fe_2O_3/SO_3 bestimmten Kurve wird geschlossen, daß bei einer größeren Acidität der Mutterlaugen als p_H = ca. 5,6 bas. Ferrisulfate existenzfähig sind, deren Zus. etwa zwischen $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot$ aq. u. $4Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot$ aq. schwankt. Ein besonderes Verh. bei diesen Rkk. zeigt NH_3, indem es teils als starke, teils als schwache Base auftritt. Starke bas. Eigenschaften findet Vf. bei deutlicher Acidität der Mutterlauge, was auf die ionenbildende Wrkg. des H^+ zurückzuführen ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 265—78. 1925. Poznau, Univ.) Ulmann.

G. Tammann und **G. Siebel**, *Die Anlauffarben auf Eisen-Kohlenstofflegierungen und auf den Eisenmischkrystallen; Fe-Ni; Fe-V; Fe-Al.* (Vgl. Tammann u. Schröder, (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Ch. **128**. 179; C. **1924**. I. 880) Wiedergabe der Anlaufisothermen u. Diskussion derselben von *primärem Zementit*, *Perlit*, *perlit. Zementit* u. *Troostit*; desgleichen Behandlung der Anlauffarben von *Fe-Ni-*, *Fe-V-* u. *Fe-Al-*Legierungen. Die Unters. der Anlaufgeschwindigkeit von Metallen zeigt, daß die Verdickungsgeschwindigkeit der Anlaufschicht nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit des O_2 durch die Anlaufschicht bedingt wird, sie hat nichts mit der Oxydationsgeschwindigkeit des Metalles zu tun. Das oxyd. Reaktionsprod., das die Anlaufschicht bildet, hat also eine Durchlässigkeit für O_2, die vorausbestimmt wird durch die Natur des Mischkrystalles, aus dem sie sich gebildet hat. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 297—312. 1925. Göttigen, Univ.) Ulmann.

G. Scagliarini und **G. Tartarini**, *Oxydationsprodukte von komplexen Sulfiten des dreiwertigen Kobalts.* Durch Einleiten von SO_2 in eine wäßrige Suspension von Kobaltocarbonat u. Zugabe von $(NH_4)_2CO_3$ in geringem Überschuß, um die überschüssige schweflige Säure zu neutralisieren, erhielten Vff. nach 10-tägigem Stehen an der Luft schöne goldgelb gefärbte Krystalle von der Zus. (I). Beim Durchleiten von Luft dagegen durch dieselbe Lsg. erhielten Vff. durch fraktionierte Krystallisation der entsprechenden Mutterlaugen eine Reihe von Salzen von verschiedenen

Farben u. zwar von rot nach gelb. Die Analysen ergeben, daß die ersten Oxydationsprodd. noch Co^{II} enthielten, die letzten dagegen nicht mehr. Die (SO_3)-Gruppen waren gleichfalls zu (SO_4) oxydiert u. zwar derart, daß die letzten Krystallisationen nur noch SO_4-Gruppen enthielten. Durch fraktionierte Krystalli-

$$\text{I}\quad Co(NH_3)_6\left[Co\begin{matrix}(SO_3)_2\\(SO_4)\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]\cdot 2H_2O \qquad \text{II}\quad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(OH)_3\end{matrix}\right]\left[Co\begin{matrix}(SO_4)_3\\(OH_2)_3\end{matrix}\right] \qquad \text{III}\quad \left[Co(NH_3)_6\right]\left[Co\begin{matrix}(SO_3)_3\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]$$

sation erhielten Vff. ein Salz, das nach der Analyse die Zus. (II) hatte. Vff. nehmen an, daß sich von dem zuerst vorliegenden (III) durch fortschreitende Oxydation die folgenden Anionen bilden:

$$\left[Co\begin{matrix}(SO_3)_2\\(SO_4)\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]'''\mathbf{A} \longrightarrow \left[Co\begin{matrix}(SO_3)\\(SO_4)_2\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]'''\mathbf{B} \longrightarrow \left[Co\begin{matrix}(SO_4)_3\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]\mathbf{C}$$

Infolge großer experimenteller Schwierigkeiten ist es Vff. nicht gelungen, **B** zu isolieren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2**. 191—94. 1925.) Gottfried.

W. Malitzki, *Untersuchungen über die komplexen Verbindungen des Kobalts mit den Phenylendiaminen.* 10 g *Chloropentamminkobaltichlorid* u. 25 g *o-Phenylendiamin* werden in 150 ccm W. 4—5 Stdn. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die erkaltete Lsg. wird mit A. u. Ä. gefällt: es scheidet sich das wasserfreie Salz, $[Co(C_6H_8N_2)_3]Cl_3$, aus. Bei Verdunsten seiner wss. Lsg. über H_2SO_4 fallen längliche braune Prismen mit 2 Moll. Krystallwasser aus. Ll. in W. Bildet einen geringen Nd. mit konz. HCl, ein braunes Nitrat mit konz. HNO_3 über H_2SO_4, ein dunkelbraunes Jodid mit konz. wss. KJ, rotbraune Ndd. mit $HgCl_2$ u. $K_3Fe(CN)_6$, einen dunkelorangefarbenen Nd. mit $K_4Fe(CN)_6$; wird durch $(NH_4)_2S$ zers. Ag_2O setzt die Base frei, deren wss. Lsg. CO_2 aus der Luft aufnimmt. — Dasselbe Tri-o-phenylendiaminkobaltichlorid entsteht, wenn man eine h. wss. Lsg. von 1 Mol. $CoCl_3$ u. 3,5 Mol. o-Phenylendiamin mit Luft behandelt; die Ausbeute ist gering. — m- u. p-Phenylendiamin geben ähnliche Salze nicht. (Journ. Chim. de l'Ukraine **1**. 374—77. 1925. Odessa, Chem. Inst.) Bikerman.

C. G. Stoffella, *Mitteilungen über das umkehrbare System* $PbJ_2 + ZnSO_4 \rightleftharpoons PbSO_4 + ZnJ_2$. Bei dem Vers. zur Herst. von ZnJ_2 durch Umsetzung von PbJ_2 mit $ZnSO_4$ konnte Vf. zu keinen quantitativen Ergebnissen kommen. Je nach Temp. u. Konz. überwogen in der Lsg. PbJ_2. bezw. ZnJ_2. Vf. hat die Verhältnisse eingehend studiert u. die gefundenen Resultate graphisch dargestellt. Eindeutige Schlüsse lassen sich zur Zeit noch nicht ziehen. (Boll. Chim. Farm. **64**. 481—88. 1925.) Grimme.

P. Freundler und **Y. Laurent**, *Über einige Eigenschaften des Stannojodids.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 1049. 1924; C. **1925**. I. 935.) Vff. setzen ihre Unterss. über die Eigenschaften des bei Ggw. von NaJ oder KJ gebildeten SnJ_2 fort. Es gelang nicht, eine Sn-Na-J-Verb. herzustellen. Durch Erhitzen einer wss. Lsg. von 1 Mol. $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ mit 2 Moll. NaJ u. $^1/_2$ Mol. HCl wurde ein wasserfreies Jodid, SnJ_2 (rote Nadeln), erhalten, das in Gegensatz zu dem Monohydrat in der Kälte durch W. nur wenig hydrolyt. gespalten wird u. bei 100° kein J verliert. Dagegen konnte aus k. saurer Lsg. (2—3 KJ u. 1 HCl auf 1 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$) das komplexe K-Salz $SnJ_2 \cdot KJ \cdot 3H_2O$ gewonnen werden, in der Hitze entsteht wieder nur SnJ_2. Die K-Verb. oxydiert sich in saurer Lsg., besonders im Sonnenlicht, rasch unter B. eines in der Kälte beständigen Perjodids, das beim Erhitzen unter Abgabe von J_2 zerfällt, während das bei Ggw. von NaJ gefällte SnJ_2 sich unter gleichen Bedingungen nur sehr langsam zersetzt. — Vff. nehmen an, daß gewisse Algen (Laminaria) komplexe Verbb. von *RbJ* mit dem Protoplasma enthalten, die unter Einw. des Sonnenlichts durch den O_2 der Luft in Perjodide

übergeführt werden, ohne daß freies J_2 auftritt. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] **37**. 1133—35. 1925.) Krüger.

A. Wassiljewa-Ssinzowa, *Umwandlung der lichtempfindlichen Wolframsäure in eine lichtbeständige Verbindung.* (Vgl. Wassiljewa, Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **12**. 1; C. **1913**. I. 1399.) 0,5-n. wss. Lsg. von $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ wird mit gleichem Vol. x-n. HCl versetzt, die Lsg. t Minuten stehen gelassen, mit 2 Vol. 0,5-n. Glucose vermischt u. 5 Minuten lang mittels einer Bogenlampe bestrahlt; die blauen Reduktionsprodd. werden mit $KMnO_4$ titriert; ihre Menge gilt als Maß der Lichtempfindlichkeit. Um sich von den Schwankungen der Lichtstärke unabhängig zu machen, belichtete Vf. gleichzeitig mit der Versuchslsg. eine gleiche, aber soeben zurecht gemachte Lsg., die also als Aktinometer diente. Um aus den Lichtempfindlichkeiten auf die Konzz. der lichtempfindlichen Substanz schließen zu können, bestimmte Vf. die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit von der Konz. bei x = const. u. $t = 0$. Die somit gefundenen Konzz. ergeben, in die monomolekulare Formel gesetzt, eine Konstante, deren Größe mit steigendem x (von 0,43- bis 0,50-n.) rasch abnimmt: von $6 \cdot 10^{-3}$ auf $0.3 \cdot 10^{-3}$ (t in Min., $\log_{10}$), um darauf (bis 0,54-n.) konstant zu bleiben. Die Lichtempfindlichkeit frisch dargestellter Lsgg. nimmt mit steigendem x zuerst zu (bis x = 0,47-n.), dann ab, wohl, weil zuerst die Menge der lichtempfindlichen H_2WO_4-Moll. steigt, dann aber die koagulierende Wrkg. der Säure auftritt. Die Abnahme der Geschwindigkeitskonstante mit steigendem x erklärt sich wahrscheinlich durch die gleichzeitige Abnahme der Konz. von WO_4''-Ionen, die die katalytische Wrkg. ausüben sollen; ihre Konz. wird prakt. Null, wenn auf jedes Äquivalent Na_2WO_4 ein Säureäquivalent entfällt. — Daß die Erscheinungen nicht vom Cl′ herrühren, wurde durch Wiederholung der Verss. mit H_2SO_4 statt HCl bewiesen. (Journ. Chim. de l'Ukraine **1**. 425—47. 1925.) Bikerman.

Oscar Collenberg und **Karl Nilsson**, *Über die Elektroreduktion der Wolframsäure in oxalsaurer Lösung.* Vff. untersuchten die elektrolyt. Red. einer oxalsauren Lsg. von K_2WO_4. Als Anoden wurden Pt-Bleche, als Kathoden Pt, Hg, Pb u. Sn verwandt, von denen sich die beiden letzten am besten eigneten. Die Red. geht nur bis zum 5-wertigen W, sie wird am vorteilhaftesten bei Tempp. um 70° C u. bei großer Oxalsäurekonz. ausgeführt. Die Lsgg. färben sich zunächst blau, dann grün, dunkelgrün u. zuletzt rein rot. Am sichersten erfolgt die Red., die sich zur Darst. von 5-wertigen komplexen Wolframoxalaten sehr gut eignet, mit möglichst niederer Stromdichte. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 555—58. 1925.) Enszlin.

Oscar Collenberg und **Björn Andersen**, *Die elektrolytische Oxydation der vierwertigen Molybdän-Octocyanide.* (Vgl. vorst. Ref.) Die elektrolyt. Oxydat. des vierwertigen Molybdänoctocyanids ($R_4[Mo(CN)_8]$) geht sehr rasch, denn die an Au, Pt, Ni u. Fe-Anoden auftretende Polarisation ist bei allen gleich u. sehr niedrig. Au u. Pt sind in neutraler Lsg. unangreifbar. Ni u. Fe sind l. u. bedecken sich mit einer porösen, w. l. Schicht, die aber keine Polarisation hervorruft. In alkal. Lsg. sind auch Fe u. Ni passiv, erzeugen aber auch dort keine Polarisation. In alkal. Lsg. ist die Oxydation zu $R_3[Mo(CN)_8]$ unvollständig. Es tritt Zers. oder Selbstreduktion unter O_2-Entwicklung ein. In neutraler Lsg. müssen zur vollständigen Oxydation Neutralsalze zugesetzt werden. Bei 45° u. einer Stromdichte von 0,0056 Amp. pro qcm erfolgt die Oxydation in 0,1—0,2 n. Lsg. von K_2SO_4 quantitativ. In schwefelsaurer Lsg. tritt auch Oxydation ein. Am besten wird in 0,2 n. H_2SO_4 bei 45° mit einer Stromdichte von 0,0056 Amp. pro qcm gearbeitet. Bei zu starker Konz. an H_2SO_4 tritt Zers. ein. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 558—65. 1925. Drontheim, Techn. Hochschule. Lund, Univ.) Enszlin.

Vict. I. Spitzin, *Über die Reduktion der Wolframate.* Wenn ein *saures Wolframat* im H_2-Strom erhitzt wird, so verliert es ein Atom O u. bildet eine für

dieses Wolframat charakterist. Bronze. — Die entstandene Bronze geht über in andere Bronzen der Reihe nach in: blaue, violette, rote, gelbe, indem sie allmählich auf 1 Atom W 3 Atome O verliert. — Das Endstadium der Red. des sauren Wolframates ist der Übergang desselben in ein Gemenge von Na_2WO_4 u. W. — Der Übergang des sauren Wolframats in neutrales Wolframat u. metall. W kann bei derselben Temp. vor sich gehen, bei der die Bronze sich zu bilden begann. Diese Rk. geht verhältnismäßig langsam vor sich bei 550° u. verhältnismäßig schnell bei 650°. — Beim Erhitzen des Na_2WO_4 in einer Atmosphäre von H_2 bei 900° zersetzt sich dasselbe quantitativ in W, Na u. O unter Verflüchtigung der letzteren. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 69—83. 1925. Moskau, Univ.) Freitag.

A. E. van Arkel und **J. H. de Boer**, *Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium- und Thoriummetall.* Vff. versuchten, reine Metalle durch Abscheidung aus der Gasphase der Chloride in einer H_2-Atmosphäre an einem dünnen Wolframdraht zu erhalten. In einigen Fällen, in denen der H_2 nicht ganz rein war, bildeten sich auch metallartige Ndd., die sich bei der Analyse als Nitride, Carbide u. Oxyde erwiesen. Durch systemat. Beimengung von N_2 werden auf diese Art reine einkrystalline Nitride, durch Beimengung von CO reine Carbide dargestellt. Außerdem lassen sich so leicht Selenide, Phosphide u. Sulfide erhalten. Reines Ti, Zr, Hf u. Th werden durch thermische Dissoziation der Jodide unter Anwendung der gleichen Apparatur in 2—4 mm dicken Stäbchen um den Wo-Draht erhalten.

Es wurden dargestellt *ZrN* sehr hart, silberähnlich etwas gelb. *ZrC* sehr hart metallisch schwarz. ZrS_2 weich, dunkelviolett. *ZrSe* weich, schwarz, *TiN* sehr hart, goldfarben, *TiC* sehr hart, metallisch, schwarzglänzend. *TaC* u. *TaN* hart, schwarz. Das erhaltene *Zr* ist weich, biegsam u. läßt sich hämmern, zu Draht ziehen u. walzen. Das von H. Fischvoigt u. F. Koref (vgl. Ztschr. f. techn. Physik **6**. 296; C. **1925**. II. 1922) als Metall angesprochene Ti u. Zr sind Gemenge von Carbid, Nitrid u. Oxyden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 345—50. 1925. Eindhoven, Philips Glühlampenfabriken A.-G.) Enszlin.

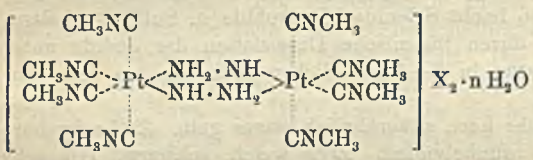
Marc Petit, *Über die Herstellung des Goldchlorids.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4.] **37**. 615; C. **1925**. II. 795.) Vf. sucht die günstigsten Bedingungen für die Darst. von reinem, krystallisiertem $AuCl_3$ zu ermitteln. Die Rk. zwischen fl. Cl_2 u. Au-Folie verläuft bei gewöhnlicher Temp. wegen der geringen Löslichkeit des $AuCl_3$ in fl. Cl_2 sehr langsam. Bei der Einw. von Cl_2-Gas von 900—950 mm Hg-Druck beginnt die Sublimation von $AuCl_3$ bei ca. 180°, die besten Ausbeuten (0,1—0,15 g pro Stde.) werden bei 225—250° erhalten; bei 300° ist die Dissoziation des $AuCl_3$ schon erheblich. Spuren feuchter Luft beschleunigen die Umsetzung nicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt oft mit der Zeit erheblich ab, wahrscheinlich infolge B. von Verunreinigungen auf der Au-Oberfläche; durch mehrfaches Waschen mit W. gewinnt das Au seine ursprüngliche Aktivität zurück. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] **37**. 1141—47. 1925.) Krüger.

W. Manchot und **H. Gall**, *Über eine Kohlenoxydverbindung des Goldes.* Auf die Existenzfähigkeit einer *CO-Verb.* des *Au* weisen Analogien in der horizontalen u. vertikalen Reihe des period. Systems hin, denen es angehört. — *AuCl,CO*, aus W.-freiem $AuCl_3$ (durch Chlorieren von Au-Pulver erhalten, das aus Au-Lsgg. mit $FeSO_4$ niedergeschlagen u. bei 250° scharf getrocknet war) u. CO bei einem Temp.-Optimum von 95°, wobei jedoch Red. unvermeidlich ist, ebenso wie bei der Zumischung von $^1/_{10}$ Vol. Cl_2 zum CO, wobei das Temp.-Optimum bei 115—120° liegt. Darst.-Verss. mit AuCl, $AuCl_3$, CsCl oder Bromiden des Au waren ergebnislos oder hatten keinen guten Erfolg. AuCl,CO besteht aus farblosen tafelförmigen Krystallen von großem Lichtbrechungsvermögen, sehr W.- u. lichtempfindlich. Die Zus. des

Prod. wurde durch Best. des Atomverhältnisses Au : Cl : CO ermittelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2175—78. 1925.) Schuster.

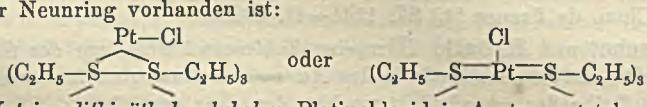
W. Manchot und **J. König**, *Über eine Kohlenoxydverbindung des Rhodiums.* Aus $RhCl_3 + H_2O$ u. CO bei 140° als Temp.-Optimum wurde eine *Verb.* $Rh_4Cl_9O \cdot 3CO$ erhalten. Rubinrote Nadeln mit starkem bläulichem Dichroismus. Ziemlich schwer l. in k. W., beim Erwärmen mit orangeroter Farbe. Beim Erhitzen oder Stehen der Lsg. Abscheidung von metall. Rh. F. 125,5° (nach teilweiser Verflüchtigung mit blauer Fluorescenz). Lichtempfindlich. Ll. in CCl_4, l. in Eg. u. Bzl., unsublimierbar im CO- oder CO_2-Strom. Heftige Rk. mit konz. HNO_3. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2173—74. 1925. München, Techn. Hochsch.) Schuster.

L. Tschugajew, **M. Skanawy-Grigorjewa** und **A. Posnjak**, *Über die Hydrazincarbylaminkomplexe des Platins.* Vff. beschreiben eine Reihe von zweikernigen Komplexverbb. des Pt, in denen die Pt-Atome durch Hydrazin verbunden sind. Diese Verbb. sind verhältnismäßig recht stabil u. das Hydrazin hat in ihnen seine Reduktionskraft vollkommen eingebüßt. Das zweiwertige Pt tritt hier mit der Koordinationszahl 6 auf, das Hydrazin nimmt offenbar nur eine Koordinationsstelle ein.

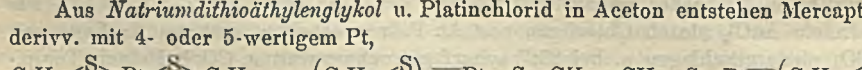


Versuche. K-Chloroplatinat liefert mit wss. Methylcarbylaminlsg. u. Hydrazinhydrat die *Verb.* $8CNCH_3 \cdot Pt_2 \cdot 2N_2H_3 \cdot Cl_2 \cdot 8H_2O$, rote Prismen, ll. in W., wl. in verd. A., in erhitztem Zustand smaragdgrün. Das Cl ist ionogen gebunden. *Jodid*, $[4CH_3NC \cdot Pt \cdot 2N_2H_3 \cdot Pt \cdot 4CH_3NC]J_2 \cdot 4H_2O$, smaragdgrüne Krystalle, ll. in W. *Perchlorat*, himbeerrote Nadeln, aus W. mit $2H_2O$, *Azid*, dunkelblaue Nädelchen. Mit konz. HCl entsteht aus dem Chlorid *Verb.* $4CH_3CN \cdot Pt_2 \cdot 2N_2H_3 \cdot 2HCl \cdot Cl_2$, aus W. lange, quergestreifte, fast farblose Nadeln, wl. in W., l. in Alkalien. Mit Isonitril u. Lauge bilden sich die Verbb. der roten Reihe (s. o.) zurück. K-Chloroplatinid liefert mit Äthylcarbylamin u. Hydrazinhydrat u. mit $NaNO_3$ gefällt *Verb.* $[8C_2H_5 \cdot NC \cdot Pt_2 \cdot 2N_2H_3] \cdot 2NO_2 \cdot H_2O$, rote Prismen, ll. in W., *Perchlorat*, grellrote Nadeln, wl. in W., *Jodid*, gelbe Nadeln, *Chloroplatinat*, rote Krystalle, *Chlorid*, orangegelbe Nädelchen, sll. in W. Mit konz. HCl entsteht aus dem Nitrat eine *Verb.* $4C_2H_5 \cdot NC \cdot Pt_2 \cdot 2N_2H_3 \cdot Cl_2 \cdot 2HCl$, weißer in W. wl. Nd. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 37—42. 1925. Leningrad, Chem. Inst. der Univ.) Taube.

Sir Prafulla Chandra Rây und **Kshitish Chandra Bose Rây**, *Über die verschiedene Wertigkeit des Platins gegenüber Mercaptanradikalen.* II. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **123**. 133; C. **1923**. I. 893.) Das Prod. der Einw. von *Diäthyldisulfid* auf Platinchlorid, die Verb. $(C_2H_5)_2S_2PtCl$ muß nach der Mol.-Gew.-Best. in Chlf. 3-fache Molekulargröße haben, worin Pt als 3- oder 5-wertig in einem Sechs- oder Neunring vorhanden ist:



Aus *Natriumdithioäthylenglykol* u. Platinchlorid in Aceton entstehen Mercaptanderivv. mit 4- oder 5-wertigem Pt,



Um eine systemat. Unters. zu ermöglichen, sind $(C_2H_5)_2S, PtCl$ (I); $[(C_2H_5)_2S]_2, PtCl_2$ (II); $[(C_2H_5)_2S]_2, PtCl_3$ (III); $[(C_2H_5)_2S]_2, PtCl_4$ (IV) u. $[(C_2H_5)_2S]_2, PtCl_5$ (V) isoliert worden. II existiert in sechs verschiedenen isomeren Modifikationen: 1. F. 77° (Rây, l. c.), 2. F. 81° u. 3. F. 106° (vgl. Blomstrand, Journ. f. prakt. Ch. **38**. 352

[88]), 4. F. 108°, 5. F. 104° u. 6. F. 96°. Sie sind durch Farbe, Krystallform, F. u. Löslichkeit unterschieden. Die Ausbeute der einzelnen Isomeren hängt von der Temp. u. den Mengenverhältnissen der Ausgangsmaterialien ab. In den Verbb. I—IV kann die Wertigkeit des Pt 3, 6, 7 u. 9 betragen. Besser sind die Konstitutionen nach der Wernertheorie zu formulieren. Drei Isomere von II lassen sich dann folgendermaßen erklären, Blomstrands cis- u. trans-Verb., u. $\{Pt[(C_2H_5)_2S]_4\}PtCl_2$. III wäre als Molekularverb. von II u. IV aufzufassen, da es tatsächlich in sd. A. in II u. IV zerfällt, $\{[(C_2H_5)_2S]_2PtCl_2\}\{[(C_2H_5)_2S]_2PtCl_4\}$ oder $\{Pt[(C_2H_5)_2S]_4\}PtCl_6$. V wäre folgendermaßen zu schreiben: $H\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\OH\end{matrix}\right]\cdot[(C_2H_5)_2S]_2\cdot H_2O$. Es färbt blauen Lackmus rot, u. die NH_3-substituierte Verb. fällt in wss. Lsg. beide Cl-Atome mit $AgNO_3$. Analoge Verhältnisse ergeben sich bei III. Doch sind die Cl-Atome dieser Verbb. nicht gleichmäßig ionisiert, was die Leitfähigkeitsmessungen zeigen.

Versuche. *Verb.* $Pt[Cl_2:Pt(C_2H_4S_2)]$, $(C_2H_5)_2O$ oder $Pt(C_2H_4S_2)_2$, $PtCl_2$, $(C_2H_5)_2O$, aus Dinatriumdithioäthylenglykol u. Platinchlorid in Ä. — *Verbb.* $2Pt(C_2H_4S_2)_2$, $C_2H_4S_2$ u. $(C_2H_4S_2)\overline{=}Pt\overline{=}(C_2H_4S_2)$, wie oben aus wasserfreiem Aceton, Reinigung mit sd. A. — *Verb.* $(C_2H_5)_2SPtCl$, aus Diäthylsulfid (VI) u. Platinchlorid (VII) im Überschuß in wss. Lsg. 15 Stdn. im Bombenrohr bei 160—170°; aus Aceton u. A. ziegelrotes Prod., F. über 250°. — *Verb.* $[(C_2H_5)_2S]_2PtCl_2$, aus VI im Überschuß u. VII im Bombenrohr 5 Stdn. bei 100°; aus sd. A. goldgelbe Tafeln, F. 108°. — *Verb.* $[(C_2H_5)_2S]_2PtCl_3$ aus VI im Überschuß u. VII 1 Stde. schütteln, orangerote Krystalle vom F. 109°. *Verb.* $[(C_2H_5)_2S]_2PtCl_4$, aus VI u. VII im Überschuß in wss. Lsg. im Bombenrohr 9 Stdn. bei 100° gelbe u. farblose Krystalle. Gelbes Prod. aus h. A., F. 198°. Farbloses Prod., F. 104°, ist das 5. Isomere von II. Aus der alkoh. Mutterlauge fallen beim Eindampfen citronengelbe, monokline Tafeln, u. orangegelbe Nadeln; letztere, nach mechan. Trennung 2 Mal umkrystallisiert aus A., sind das 6-Isomere von II, F. 96°. — *Verb.* $[(C_2H_5)_2S]_2PtCl_6, 2H_2O$, aus der wss. Lsg. letztgenannter Rk. durch langsames Eindampfen über konz. H_2SO_4, Entfernen der HCl über Kalk, orangefarbene Nadeln, F. 90°. — Mol.-Gew.-Best. des $(C_2H_5)_2S_2$, PtCl, ebullioskop. in Chlf. Mol.-Gew. 942, theor. 1093,5. — Ferner wurden bestimmt die Leitfähigkeit von $[(C_2H_5)_2S_2]PtCl_4$ in Aceton bei 23 u. 30°, u. die krystallograph. u. opt. Eigenschaften von $[(C_2H_5)_2S]_2PtCl_4$ u. von $[(C_2H_5)_2S]_2PtCl_2$, F. 96°. (Quarterly Journ. Indian. Chem. Soc. 2. 178—90. 1925. Univ. Calcutta.) Haevecker.

F. Krauss und **H. Gerlach**, *Über die Halogenide des Iridiums.* Ein Weg für die Darst. der Ir-4-Halogenide konnte nicht gefunden werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit des $Ir(OH)_4$ mit den Halogenwasserstoffsäuren wächst vom Cl zum J, ebenso vergrößert sich in derselben Richtung die Neigung zur Hydrolyse der Aquoverbb., während die Beständigkeit der 3,2,1-Halogenide beim Erhitzen u. gegenüber sd. Ätzalkalien sich entgegengesetzt verhält.

Versuche. *Aquohydroxodichloroiridium* + 2 aq. $[IrCl_2\cdot OH\cdot OH_2]\cdot 2H_2O$ (I), aus $Ir(OH)_4$ durch Lösen in HCl. Dunkelgrüne, sehr hygroskop., in A. u. W. ll. M. — *Aquohydroxodichloroiridium*, $[IrCl_2\cdot OH\cdot OH_2]$ (II), aus I durch Erhitzen im HCl-Strom bei 110° (1/2 Stde. lang, tief grün). — *Dihydroxodichloroiridisäure*, $[IrCl_2\cdot OH\cdot OH]H$, bildet sich wahrscheinlich beim Lösen von II in W., wie aus der Leitfähigkeit hervorgeht. — *Aquotrichloroiridium*, $[IrCl_3OH_2]$ (IIa), wird in Form eines swl. tief dunkelgrün gefärbten Pulvers beim Erhitzen von II im HCl-Strom auf 250° erhalten. — *Iridium-3-chlorid*, $IrCl_3$, wurde durch Behandeln von metall. Ir bei 240° mit CO-haltigem Cl unter Belichten als sammetschwarze Verb. erhalten. Auch durch 2-std. Erhitzen von IIa im Cl-Strom bei 450—600°. — *Aquohydroxodibromoiridium* + *2 aq.*, $[IrBr_2OH\cdot OH_2]\cdot 2H_2O$ (III), durch Überleiten von HBr über $Ir(OH)_4$ bei Zimmertemp. als blaßgrüne sehr hygroskop. Verb. vgl. I. — *Aquohydroxodibromoiridium*, $[IrBr_2OH\cdot OH_2]$, durch Erhitzen von III auf 110°, braun-

grün, swl. — *Dihydroxodibromoiridisäure*, $[IrBr_2OH \cdot OH]H$. Aus der Leitfähigkeitsmessung der Lsg. von III in W. ergibt sich das Vorliegen obiger Säure, die jedoch in freiem Zustand nicht zu gewinnen war. — *Aquotribromiridium*, $[IrBr_3OH_2]$, III geht beim Erhitzen auf 100° in eine metall. glänzende, in W. mit braungrüner Farbe swl. Verb. über. — *Iridium-3-bromid*, $IrBr_3$, aus feinst verteiltem $IrBr_2$ durch Erhitzen mit Br in einer Bombenröhre im Wasserbad 6 Stdn. Rötlichbraunes in Säuren u. W. unl. Pulver. — *Iridium-2-bromid*, $IrBr_2$, durch Behandlung des $Ir(OH)_4$ mit HBr u. Steigerung der Temp. auf 440° als graphitähnliches, tief braunrotes, in W. u. Säuren prakt. unl., in Alkalien swl. Pulver. — *Iridium-1-bromid*, IrBr, aus $IrBr_2$ durch Erhitzen auf 485°, als dunkelrotbraunes, ebenfalls swl. Pulver. — *Aquotrijodoiridium* + 2 aq. $[IrJ_3OH_2]$ + $2H_2O$ (IV). Entsteht in energ. Rk. aus $Ir(OH)_4$ als rötlich gelbes, sehr hygroskop. Pulver. — *Aquotrijodoiridium*, $[IrJ_3OH_2]$ (V), aus IV durch Erhitzen auf 120° als braunes Pulver. — *Hydroxotrijodoiridisäure*, $[IrJ_3OH]H$, erhalten aus IV mit W., als schokoladebrauner swl. Nd. — *Iridium-3-jodid*, IrJ_3, aus V durch Erhitzen im Vakuum zwischen 200—250°, schwarzbraun, swl. in W. u. Säuren, l. in Alkalien. — *Iridium-2-jodid*, IrJ_2 (VI), aus V beim Abbau in HJ-Atmosphäre zwischen 330—335° (dessen Existenzgebiet sehr klein ist, so daß sehr zuverlässige Werte nicht erhalten werden konnten). Die erhaltenen Prodd. waren braun. — *Iridium-1-jodid*, IrJ, konnte beim weiteren Erhitzen von VI auf 355° analysenrein erhalten werden. Braunes Pulver, das nur innerhalb weniger Grade beständig ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 265—87. 1925. Braunschweig, Techn. Hochschule.) Freitag.

Clara di Capua, *Die Härten ternärer Legierungen von Blei, Wismut und Zinn.* (Vgl. Gazz. chim. ital. **55**. 280; C. **1925**. II. 1594.) Anschließend an die Unterss. über die Härten der Legierungen von Pb-Bi (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] **33**. I. 28; C. **1924**. I. 2091), Bi-Sn (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] **33**. I. 141; C. **1924**. I. 2772) u. PbSn (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] **33**. I. 293; C. **1924**. II. 2237) untersucht Vf. folgende ternären Legierungen: Sn-(Bi 9%, Pb 91%), Sn-(Bi 22%, Pb 78%), Sn-(Bi 28%, Pb 72%), Sn-(Bi 40%, Pb 60%), Sn-(Bi 60%, Pb 40%), Sn-(Bi 63%, Pb 37%) u. Sn-(Bi 75%, Pb 25%). Die Unterss. zeigen, daß ebenso wie in dem ternären System Pb, Bi, Cd (vgl. vorst. Ref.), daß die binären u. ternären Eutektica Anomalien geben in den Diagrammen, die die Abhängigkeit der Härten von der Zus. wiedergeben. Und zwar tritt die Anomalie im ersten Fall im Auftreten einer größeren Härte, im zweiten dagegen im Auftreten einer geringeren Härte, als man sie erwarten sollte, zutage. Erneutes Erhitzen beseitigt diese Anomalien. Außerdem hat Vf. nachgewiesen, daß ein Wiedererhitzen die Konz. gesätt. fester Lsgg. von Pb u. Bi im Zinn erhöht. (Gazz. chim. ital. **55**. 582—94. 1925.) Gottfried.

Clara di Capua, *Die Härten von ternären Legierungen von Blei, Wismut und Cadmium.* Vf. untersucht die Härten von Legierungen von Pb-Bi-Cd verschiedener Zus. Untersucht wurden folgende Legierungen: Cd-(Pb 90%, Bi 10%), Cd-(Pb 70%, Bi 30%), Cd-(Pb 50%, Bi 50%), Cd-(Pb 45%, Bi 55%), Cd-(Pb 30%, Bi 70%), Cd-(Pb 10%, Bi 90), Bi-(Pb 75%, Cd 25%) (Cd konst.), Bi-(Pb 78%, Cd 13% konst.) u. Bi-(Pb 94%, Cd 6% konst.). Zahlreiche Tabellen u. Diagramme belegen die Versuchsergebnisse. Interessant ist, daß das ternäre Eutekticum der durch Guß erhaltenen Legierungen die geringste Härte besitzt, ganz im Gegensatz zu den Erfahrungen bei binären Eutektica. In diesen Fällen ging Hand in Hand mit dem Eutekticum ein Maximum der Härte. (Gazz. chim. ital. **55**. 594—604. 1925. Florenz.) Gottfried.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

John T. Norton, *Eine Röntgenstrahlenuntersuchung von Disthen und Andalusit.* (Vgl. Journ. Amer. Ceram. Soc. **8.** 401; C. **1925.** II. 1378.) Beide natürlich vorkommenden Mineralien zeigen abweichenden Aufbau, also verschiedene Atomanordnung, die aber nicht genau bestimmt werden konnte. Sie stimmt mit den Ergebnissen der opt.-krystallograph. Unters. überein. Beide Körper geben nach dem Erhitzen auf hohe Temp. Röntgenbilder, die mit denen von Sillimanit u. Mullit übereinstimmen. Disthen wandelt sich bei 1450°, Andalusit bei 1600° um. Zur analyt. Unterscheidung ist die Röntgenunters. wichtig, da die Größe der Krystalle nicht von Belang ist. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **8.** 636—39. 1925. Mass. Inst. of Technology.) SALMANG.

Louis Navias und **Wheeler P. Davey**, *Unterscheidung zwischen Mullit und Sillimanit durch Röntgenstrahlen-Beugungsbilder.* Natürlicher Sillimanit, Mullit aus geschmolzener Tonerde u. Kieselsäure, *gebrannte Kaoline* u. *Tone* wurden untersucht. Jeder photograph. Film enthielt auf einer Hälfte das Mullitbild als das der Vergleichsmasse u. auf der anderen Hälfte das der Prüfmasse. So ließen sich Vergleiche unmittelbar anstellen. Es konnte endgültig festgestellt werden, daß trotz der Ähnlichkeit der Bilder von Sillimanit u. Mullit ausgesprochene Unterschiede in der Lage gewisser Linien besonders in der Nähe von 2,12 bis 1,70 Å bestehen, die zur Unterscheidung u. analyt. Best. hinreichen. Die in gebrannten Tonen u. Kaolinen vorkommenden Krystalle bestehen aus Mullit u. nicht aus Sillimanit. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **8.** 640—47. 1925. Res. Labor. Gen. Elect. Co., Schenectady [N. J.].) SALMANG.

Alfred Schoep, *Über den Buttgenbachit ein neues Mineral.* Die Kristalle bedecken Kupferkies, sind azurblau, haben die D. 3,33. Sie bilden rechteckige Prismen mit schwacher Doppelbrechung (n. 1,747). Beim Erhitzen verliert das Mineral zwischen 290° u. 310° nitrose Dämpfe, W. u. Cu_2Cl_2. Die Zus. des Minerals ist $18\ CuO \cdot 3\ Cl \cdot N_2O_5 \cdot 19\ H_2O$. Es ist dem Konnellit sehr ähnlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 421—22. 1925.) ENSZLIN.

R. Weil, *Synthese des Cristobalits auf nassem Weg. Cristobalit* bildet sich beim Erhitzen von gefällter wasserfreier SiO_2 mit W. bei Tempp. unter 650°. Als Mineralisator wird Natriumsilicat hinzugefügt, je nach dessen Konz. sich verschiedene Mengen Quarz u. Cristobalit bilden. Bei Konzz. über 1 % NaOH entsteht nur Quarz, bei welchem das Prisma gewöhnlich fehlt. Der Cristobalit bildet Kombinationen von Würfel u. Octaeder. Mittlerer Brechungsindex 1,487. D. 2,32. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 423—24. 1925.) ENSZLIN.

Magda Luciano, *Krystallographische Untersuchungen über den Diopsid von Saulera (Val d'Ala).* (Memorie della R. Accad. nazionale dei Lincei [5.] **14.** 886 bis 898. 1924. Sep.) GOTTFRIED.

E. Onorato, *Über Epsomit aus dem tieferen Nordwest-Bergwerk von Idria.* Vf. bringt chem. Zus. D. u. krystallograph. Eigenschaften von *Epsomit* ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) aus den Gruben bei Idria. Einige gefundene Stücke waren eisenhaltig. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2.** 204—09. 1925.) GOTTFRIED.

E. Dittler, *Analytisch-synthetische Untersuchungen am Rotzinkerz. Zinkit* hat die Zus. ZnO mit mehr oder weniger Beimengungen von anderen Oxyden wie MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4, Fe_2O_3. Er ist rot gefärbt. Vf. führt nun diese Rotfärbung auf die Anwesenheit höherer Mn-Oxyde, welche in geringer Konz. diese Färbung hervorbringen, zurück. In allen untersuchten Proben mit Ausnahme derer, die FeO enthalten, wurden höhere Oxyde des Mn nachgewiesen. Das vorhandene $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert aber die höheren Stufen des Mn in Lsg. sofort, so daß sie nicht bestimmt werden können. Vf. hat den F. des Zinkits bestimmt u. erhielt 1670 ± 10°. Der

Wert fällt mit steigendem Gehalt an FeO u. MnO rasch auf 1550°. Zinkit verflüchtigt sich im Gegensatz zum künstlichen ZnO nicht. Beim Umschmelzen des Zinkits im Reduktionsstrom wechselte die Farbe infolge der Reduktion der höheren Mn-Oxyde nach smaragdgrün. Es bildete sich Manganosit. Verss. zur synthet. Darst. des Zinkits führten zu dem gleichen Ergebnisse, daß die Farbe durch die Anwesenheit höherer Oxyde des Mn hervorgerufen sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **148**. 332—44. 1925. Wien, Univ.) Enszlin.

Hans Stobbe und **Karl Franz Steinberger**, *Das geringe Jodvorkommen in den norddeutschen Salzlagerstätten.* In den Salzen der deutschen Zechsteinlagerstätten findet sich nur sehr wenig oder überhaupt kein J_2. Vff. konnten nun durch Verss. feststellen, daß sich dasselbe in den Salzen der Restlaugen anreichert infolge der hohen Löslichkeit der Jodide. Dort werden die Jodide beim vollständigen Eindunsten unter dem Einfluß der CO_2 der Luft u. einer Photooxydation zersetzt. Es bildet sich J_2, welches sich verflüchtigt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. B. **1925**. 337—40. Leipzig, Univ.) Enszlin.

J. Dautrebande, *Die Dolomiten und der Magnesit.* Zusammenfassende Besprechung der Lagerstätten, der Eigenschaften u. der Verwendungsarten. (Rev. chimie ind. **34**. 246—49. 276—77. 1925.) Rühle.

Gustavo Cumin, *Geologische und petrographische Studien über den Monte Calvario bei Manziana (Latium).* Nach kurzer Einleitung über das Tertiär, das die Basis bildet, beschreibt Vf. die hauptsächlichsten Eruptivgesteine, die verschiedenen Komponenten, ihre Veränderungen, die Einschlüsse u. die Morphologie der Gegend. Eine geolog. Karte u. Abbildungen von Dünnschliffen vervollständigen die Arbeit. Zahlreiche chem. Analysen ergänzen die Beschreibung dieses Gesteinstyps, der sehr verschieden ist von dem der fünf nördlichen Vulkane im benachbarten Toskana. (Memorie della R. Accad. nazionale dei Lincei [**5**.] **14**. 848—70. 1924. Sep.) Gottfried.

Leopold Jesser, *Raumänderungen beim Quellen von Gesteinen.* Beim Quellen von Gesteinen unter dem Einfluß des W. tritt Volumvergrößerung ein, welche mit steigendem Wassergehalt steigt. Ebenso ist der Gehalt an W. im Gestein von dem im Raum herrschenden Dampfdruck des W. abhängig. Der Gehalt an W. im Gestein ist dabei verschieden, je nachdem, ob das Gleichgewicht von der Seite der Entwässerung oder Wiederwässerung sich einstellt; d. h. ob der neue Dampfdruck größer oder kleiner ist als der, mit welchem das Gestein im Gleichgewicht ist. Vf. stellt an den Seifenschiefern, Mergelschiefern u. Lettencinlagen der Fohnsdorfer Kohlengruben die den Vorgang der Quellung beherrschenden Gesetzmäßigkeiten fest. (Berg- u. hüttenmänn. Jahrbuch d. montan. Hochschule in Leoben. **73**. 16 Seiten. 1925. Sep. Wien.) Enszlin.

K. Krejci, *Der Bau der rumänischen Ölgebiete.* (Geolog. Rundschau **1925**. 1—16 u. 99—127: (N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B. **1925**. II. 35—36. Ref. K. Krejci.) Enszlin.

E. Burkser und **A. Gornschtein**, *Versuch einer Erforschung der Zusammensetzung bindender Substanzen der Heilschlamme.* Schwarze Heilschlamme aus Kujalnik u. Berdjansk u. graue Heilschlamme aus Temrjukskaja u. Achtanisowskaja (Kubangebiet) wurden mit 5%ig. HCl ausgezogen u. im Auszug die Metalle u. Säuren bestimmt. Andere Proben wurden mit $CuSO_4$-haltiger HCl erschlossen, wodurch das Freiwerden der reduzierend wirkenden H_2S vermieden wurde; in diesen Auszügen wurden H_2S u. FeO bestimmt. Wieder andere Proben wurden mit NH_4Cl-Lsgg. gekocht oder mit Ammoniumtartrat bezw. Ammoniumoxalat behandelt; in der Lsg. bestimmte man $Fe(OH)_3$ u. $Al(OH)_3$. Die Säuremenge im Schlamm reicht nicht aus, um alle Metalle zu sättigen; die Auffindung von $Fe(OH)_3$ u. $Al(OH)_3$ in Tartrat u. Oxalatauszug zeigt, daß die Hydroxyde im Schlamm fertig

vorliegen. Sie bilden ein Gel, das das Zusammenhaften des Schlammes bedingt. (Journ. Chim. de l'Ukraine **1**. Techn. Teil. 491—97. 1925.) BIKERMAN.

A. Piutti und **E. Boggio-Lera**, *Über Edelgase in vulkanischen Ausdünstungen.* (Memorie della R. Accad. nazionale dei Lincei. [5] **14**. 871—84. 1925. Sep. — C. **1925**. II. 15.) GRIMME.

D. B. Deodhar, *Über atmosphärische Radioaktivität und die Witterung in Indien.* Vf. stellt fest, daß die atmospär. Radioaktivität in Lucknow (Indien) bedeutend höher als in Europa ist; sie ändert sich systemat. mit dem Barometerstand. Der Emanationsniederschlag auf dem Versuchsdraht ist zwischen 1500 u. 5000 Volt vom Potential unbeeinflußt. Nord- u. Ostwinde erhöhen, West- u. Südwinde erniedrigen die Aktivität. Wolken erniedrigen im allgemeinen die Aktivität: Cumuluswolken jedoch im höheren Grad als Cirruswolken. Diese Feststellungen lassen sich gut mit der Theorie von ELSTER u. GEITEL vereinbaren. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **109**. 280—86. 1925. Lucknow, Indien.) FRANKENBURGER.

D. Organische Chemie.

K. Krassuski, *Über die Einwirkung des Äthylamins auf Propylenoxyd.* (Vgl. KRASSUSKI u. KIPRIJANOW, Journ. chim. de l'Ukraine **1**. 68; C. **1925**. II. 1675.) 50 g Propylenoxyd werden mit 3—5 Moll. Äthylamin in W. erst unter Kühlung, dann bei Zimmertemp. ca. 24 Stdn. lang behandelt. Man dest. das übrig gebliebene Äthylamin ab u. salzt aus dem Rückstand *1-Äthylaminopropanol-(2)* mit Pottasche aus. Nach sechsmaliger Dest. werden 45 g erhalten: $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, Kp. 159—159,5°, F. 13,5°, riecht nach Aminen, schmeckt brennend, hygroskop., ll. in W. Hydrochlorid, aus der Base u. HCl-Gas in Ä., hygroskop. Krystalle. Chloroplatinat, $C_{10}H_{26}O_2N_2 + H_2PtCl_6 + H_2O$, goldrote Prismen (aus A.), F. 109 bis 109,5°. Pikrat, $C_{11}H_{16}O_8N_4$, gelbe Prismen (aus A.), F. 126°. Neben dem Äthylaminodimethylcarbinol entsteht auch die Verb. $[CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2]_2N \cdot C_2H_5$, die noch nicht untersucht wurde. (Journ. Chim. de l'Ukraine **1**. 398—402. 1925.) BIKERMAN.

Erich Schmidt, **Alfons Ascherl** und **Ludwig Mayer**, *Zur Kenntnis aliphatischer Nitroalkohole.* A) Vff. haben die Bedingungen studiert, unter denen aliphat. Nitroalkohole durch katalyt. Red. mit H_2 in die entsprechenden Hydroxylaminverbb. übergeführt werden. Der Nitroäthylalkohol wurde nach WILKENDORF u. TRÉNEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 619; C. **1923**. I. 1151) die höheren Homologen nach verbesserten Vorschriften von L. HENRY u. BOUVEAULT u. A. WAHL dargestellt; das *1-Nitropentanol-(2)*, $C_5H_{11}O_3N$, Kp.$_3$ 87—88° — dargestellt aus n-Butyraldehyd, Nitromethan in eisgekühlter wss. Lsg. bei Ggw. von 33%ig. KOH-Lsg. — war bisher unbekannt. — Zu Hydroxylaminverbb. werden in Ausbeuten von 69—98% reduziert: in wss., oxalsaurer Lsg.: *Nitromethan*, *Nitroäthanol*, *1-Nitropropanol-(2)*; in 96%ig. alkoh., oxalsaurer Lsg.: *1-Nitrobutanol-(2)*, *1-Nitropentanol-(2)*; in 96%ig. alkoh., essigsaurer Lsg.: *5-Nitro-2-methylpentanol-(4)*; in wss. alkoh., essigsaurer Lsg.: *1-Nitrooctanol-(2)*; in wss. alkoh., oxalsaurer Lsg.: *4-Nitro-2-methylbutanol-(3)*. Als Ursache dieser charakterist. Reduktionsbedingungen nehmen Vff. die jeweils optimale [H'] des Mediums an, die auch von der Konz. des betreffenden Alkohols abhängt. — B) *Hydroxylaminomethanoxalat*, $C_4H_{12}O_6N_2$, F. 158° (Zers.). — *1-Hydroxylaminopropanol-(2)-oxalat*, $C_5H_{20}O_8N_2$, F. 111° (Zers.). — *1-Hydroxylaminobutanol-(2)-oxalat*, $C_{10}H_{24}O_8N_2$, F. 100—101° (Zers.). — *4-Hydroxylamino-2-methylbutanol-(3)-oxalat*, $C_{12}H_{28}O_8N_2$, F. 106—108° (Zers.). — *1-Hydroxylaminopentanol-(2)-oxalat*, $C_{12}H_{28}O_8N_2$, F. 99° (Zers.). — *5-Hydroxylamino-2-methylpentanol-(4)-oxalat*, $C_{14}H_{32}O_8N_2$, Zers.-Punkt 144—145°. — *1-Hydroxylaminooctanol-(2)-oxalat*, $C_{18}H_{40}O_8N_2$, Zers.-Punkt 142—143°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2430—34. 1925.) TRÉ.

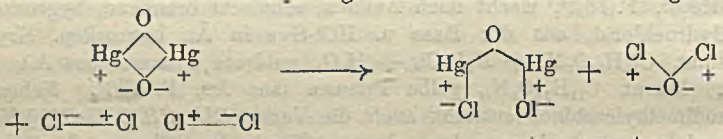
J. F. Durand und R. Naves, *Über die Ester der unterchlorigen Säure und das Problem der Polarität der Valenz.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **37.** 717; C. **1925.** II. 1596.) Das Verh. der *unterchlorigen Säure* u. ihrer *Ester* läßt sich ungezwungen nur mittels der Theorie der *Polarität der Atome* erklären. Vff. entwickeln, ausgehend von den Metallhydrüren, besonders CuH, u. den „Halogenacetaten", $C_2H_3O \cdot OHal$, von Schützenberger, in denen die n. Polaritäten des H bezw. der Halogene umgekehrt angenommen werden müssen, ihre Ansichten, die sich mit denen von Noyes (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35.** 425; C. **1924.** II. 269) decken u. in folgende Sätze zusammengefaßt werden: 1. Die Elemente lassen sich in eine Reihe ordnen, so daß jedes gegenüber den vorhergehenden positiv, gegenüber den folgenden negativ ist. 2. Auch die Moll. der Elemente sind polare Gebilde. 3. Die B. jeder neuen Bindung bei chem. Rkk. erfolgt durch Absättigung zweier verschieden polarer Valenzen. 4. Wird bei einer chem. Rk. eine binäre Verb. derartig eliminiert, daß die Polaritäten derselben dem Satz 1 widersprechen, so tritt im Entstehungszustand Umkehrung der Polaritäten ein. — Der Formel $H^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}O^{-}\!\!-\!\!-\!\!^{+}H$ des W. entspricht die Formel $Cl^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}O^{-}\!\!-\!\!-\!\!^{+}H$ der unterchlorigen Säure. Dieselbe wird gestützt durch: 1. die Hydrolyse des Chlors nach:

$$Cl^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}Cl + H^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}OH \longrightarrow H^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}Cl + Cl^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}OH;$$

2. die B. von Chlorazid nach:

$$N_3^{-}\!\!-\!\!-\!\!^{+}Na + Cl^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}OH \longrightarrow N_3^{-}\!\!-\!\!-\!\!^{+}Cl + Na^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}OH;$$

3. die Elektrolyse der HOCl, die sich wie ein amphoterer Elektrolyt verhält (vgl. Noyes u. Wilson, Journ. Americ. Chem. Soc. **44.** 1630; C. **1923.** I. 16), was auf Cl^{+} schließen läßt. Auch das Cl_2O fügt sich nach seiner B. dem obigen Typus ein:



Daß dem *Äthylhypochlorit* die analoge Formel $C_2H_5^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}O^{-}\!\!-\!\!-\!\!^{+}Cl$ zugeschrieben werden darf, beweist sein Verh. gegen HHal u. Halogene, das dem der HOCl analog ist. Mit HCl entstehen unter heftiger Rk. Cl u. C_2H_5OH:

$$C_2H_5O^{-}\!\!-\!\!-\!\!^{+}Cl + H^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}Cl \longrightarrow C_2H_5O^{-}\!\!-\!\!-\!\!^{+}H + Cl^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}Cl.$$

HF wirkt nicht ein, da offenbar keine Neigung zur B. des zu erwartenden $Cl^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}F$ besteht. Auch HBr wirkt weniger energ. als HCl, die B. von BrCl wurde mittels Äthylen in Form von C_2H_4BrCl nachgewiesen. Die Rk. mit HJ ist sehr heftig, mit C_2H_4 entstehen danach $C_2H_4Cl_2$ u. C_2H_4JCl. Wahrscheinlich zers. sich primär gebildetes JCl nach $3JCl \longrightarrow JCl_3 + J_2$, u. JCl_3 reagiert mit C_2H_4 wie $JCl + Cl_2$. — Die Einw. von Br auf C_2H_5OCl ist explosionsartig, doch ist anzunehmen, daß sich C_2H_5OBr bildet. Mittels JCl dürfte sich C_2H_5OJ darstellen lassen. — Bei der langsamen Selbstzers. des C_2H_5OCl bilden sich *Cl*, *Acetaldehyd* u. *Essigsäureäthylester.* Die B. des letzteren haben schon Taylor, Mac Mullin u. Gammal (Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 395; C. **1925.** I. 1698) beobachtet u. richtig gedeutet. Acetaldehyd u. Cl entstehen wie folgt:

$$CH_3 \cdot CH \cdot H^{-}\!\!-\!\!-\!\!O^{-}\!\!-\!\!-\!\!^{+}Cl \longrightarrow CH_3 \cdot CHO + H^{-}\!\!-\!\!-\!\!^{+}Cl \text{ bezw. } H^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}Cl,$$

$$C_2H_5O^{-}\!\!-\!\!-\!\!^{+}Cl + H^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}Cl \longrightarrow C_2H_5O^{-}\!\!-\!\!-\!\!^{+}H + Cl^{+}\!\!-\!\!-\!\!^{-}Cl.$$

Im C_2H_5OCl ist demnach das Cl zweifellos positiv, die Bindung C—O ist stabil, die Bindung O—Cl labil, die Verb. verhält sich viel mehr als *Chloräthylat* wie als Unterchlorigsäureester u. entspricht ganz dem Chloracetat von Schützenberger. — Auch in Verbb. wie Bromtrinitromethan u. Bromnitromalonester ist O—Br-Bindung anzunehmen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37.** 1147—55. 1925. Toulouse, Univ.) Lindenbaum.

Hugh Chester Bell und **Charles Stanley Gibson**, *β,β'-Dichlor- und β,β'-Dibromdiäthylselenide und ihre einfachen Halogenderivate.* (Vgl. Bausor, Gibson u. Pope, Journ. Chem. Soc. London **117.** 1453; C. **1921.** I. 762, u. Boord u. Cope, Journ. Americ. Chem. Soc. **44.** 395; C. **1922.** III. 663.) *β,β'-Dichlordiäthylselendichlorid* kann, außer nach den gewöhnlichen Verf. (l. c.) auch aus $SeCl_4$ nach Gleichung: $2C_2H_4 + SeCl_4 = (CH_2Cl \cdot CH_2)_2 \cdot SeCl_2$ hergestellt werden. Man chloriert zu diesem Zwecke Se in Bzl. oder anderen passenden Lösungsmm. u. leitet in die erhaltene Lsg. des Tetrachlorids *Äthylen* ein. Auf dieselbe Weise kann man auch *β,β'-Dibromdiäthylselendibromid* herstellen. Durch Red. mit K-Metabisulfit erhält man die entsprechenden Selenide, welche wieder Halogen aufzunehmen imstande sind, so daß man auf diesem Wege zu gemischten Verbb. gelangen kann.

Versuche. *β,β'-Dichlordiäthylselendichlorid*, $C_4H_8Cl_4Se$, aus Chlf., F. 122,5°, wird aus wss. Lsg. mit HCl gefällt. Mit HBr fällt aus wss. Lsg. das *Dibromid* (s. u.). Analog entsteht aus $SeBr_4$ in Tetrachlorkohlenstoff mit Äthylen *β,β'-Dibromdiäthylselendibromid*, $C_4H_8Br_4Se$, aus Chlf., F. 118°. β,β'-Dichlordiäthylselendichlorid liefert in wss. Lsg. mit K-Metabisulfit *β,β'-Dichlordiäthylselenid*, $C_4H_8Cl_2Se$, aus W., F. 24,2°. Das Selenid gibt mit Br_2 *β,β'-Dichlordiäthylselendibromid*, $(C_2H_4Cl)_2SeBr_2$, aus Chlf., F. 117° (Zers.). Selenmonochlorid u. β,β'-Dichlordiäthylselenid reagieren in Chlf. nach: $Se_2Cl_2 + (C_2H_4Cl)_2 \cdot Se = (C_2H_4Cl)_2 \cdot SeCl_2 + 2Se$. β,β'-Dibromdiäthylselendibromid liefert, mit K-Metabisulfit reduziert, *β,β'-Dibromdiäthylselenid*, $C_4H_8Br_2Se$, aus A., F. 44,2°. Mit Cl_2 daraus *β,β'-Dibromdiäthylselendichlorid*, $(C_2H_4Br)_2 \cdot SeCl_2$, aus Chlf., F. 98—99°. β,β'-Dichlordipropylselendichlorid, F. 76,5° (vgl. Boorp u. Cope, l. c.), liefert mit K-Metabisulfit *β,β'-Dichlordipropylselenid*, doch konnte die Verb. noch nicht krystallin. erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London **127.** 1877—84. 1925. London, Guys's Hosp. Med. School.) Taube.

A. Stepanow, N. Preobrashenski und **M. Schtschukina**, *Über die Bromierungsprodukte des Paraldehyds.* (Journ. Chim. de l'Ukraine **1.** 388—97. 1925. — C. **1925.** II. 2311.) Bikerman.

C. Neuberg und **O. Dalmer**, *Notiz über das Aldehydacetal des Methylglyoxals.* Zur Darst. von *Methylglyoxal* (I) über das Aldehydacetal (vgl. Meisenheimer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 2635; C. **1912.** II. 1427) verwenden Vff. die billigere, mit Mono- (Kp. 188,5°) u. Trichloressigsäure (Kp. 195°) verunreinigte techn. *Dichloressigsäure* (Kp. der reinen Verb. 189°). — Nach sorgfältigem Herausdest. der Trichloressigsäure kann der als Zwischenprod. gebildete Diäthoxyessigester (Kp. 199°) vom Äthoxyessigester (Kp. 152°) getrennt werden. — Nach der vereinfachten Darst. von I nach Fischer u. Taube (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 1502; C. **1924.** II. 2242) bleibt noch die Darst. des Aldehydacetals selbst von Bedeutung. (Biochem. Ztschr. **162.** 488—89. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) Lohmann.

Ad. Grün und **Franz Wittka**, *Über die oxydative Aufspaltung ungesättigter Säuren.* Allgemeine Diskussion des wahrscheinlichen Reaktionsverlaufes, der meist zu vielen Nebenprodd. führt. Zur Vereinfachung der Umsetzungsverhältnisse untersuchten Vff. die oxydative Sprengung einer dreifachen Bindung. *Stearolsäure* (aus Ölsäure über 9,10-Dibrom-stearinsäure) wurde in alkal. Lsg. mittels $KMnO_4$ oxydiert. Die anfangs träge verlaufende Rk. beschleunigt sich allmählich u. wird schließlich auf dem Wasserbad beendet. Im Ätherextrakt wurde die berechnete Menge *Azelainsäure* gefunden, in der Mutterlauge verblieb *Pelargonsäure.* Korksäure wurde nicht gefunden. Die Oxydation mittels Chromsäure führte zu denselben Prodd., neben denen noch *Korksäure* nachgewiesen wurde. Die Permanganatoxydation ist also schonender u. für Identifizierungszwecke vorzuziehen. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **32.** 257—59. 1925. Außig a. E.) Heller.

Knut Parck, *Eine neue Methode zur Herstellung von l-Weinsäure aus Traubensäure.* Die l-drehende Form von *N-Benzyl-α-phenetylamin* (vgl. Journ. f. prakt.

Ch. [2] **86**. 284 [1912]) bildet nach Beobachtungen des Vfs. ein ziemlich schwer l. Salz mit *d-Weinsäure*, umgekehrt geht die Salzb. zwischen d-Base u. l-Säure leicht vonstatten. Auf diese Erscheinung gründet Vf. ein Verf. zur *Trennung* der *Traubensäure* in ihre aktiven Komponenten in Analogie zu der Methode von MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 43 [1896]). Beim Versetzen von einer Lsg. von 0,1 Mol. Traubensäure in 150 ccm W. mit 0,1 Mol. d-Benzylphenetylamin entstehen Krystallnadeln von *l-weinsaurem-d-Benzyl-α-phenetylamin*, $C_{19}H_{23}O_6N + 3H_2O$, F. 72°, Ausbeute 85—90%. Durch N_2- u. H_2O-Best. wird die Identität des Prod. nachgewiesen. Es stimmt in Zus., F., Löslichkeit usw. vollkommen mit dem d-weinsaurem-l-Benzylphenetylamin überein. Aus dem erstgenannten Salz stellt Vf. durch Ausfällen der Aminbase mittels NH_3, Ausäthern, Neutralisieren der wss. Lsg. mit Essigsäure, Zusatz von Pb-Acetat, Einleiten von H_2S u. Filtration eine Lsg. von *l-Weinsäure* dar. F. 168—169°, $[\alpha]_D^{20} = -14,0°$, die Lsg. von d-Weinsäure, die zum Vergleich gemessen wurde, zeigt eine spezif. Drehung von $[\alpha]_D^{18} = +13,8°$. — Wegen der einfachen Technik des Verf. glaubt Vf. trotz der verhältnismäßig schwierigen Beschaffung der aktiven Aminbase, daß es der Methode, die mit den giftigen Alkaloiden arbeitet, vorzuziehen sei. (Svensk Kem. Tidskr. **37**. 249—51. 1925. Lund, Katedralskolans kem. lab.) HANTKE.

G. Muchin und **T. Ass**, *Einwirkung der Salze auf die Geschwindigkeit der Mutarotation der Glucose.* Die Geschwindigkeit der Mutarotation der Glucose in W. wird durch Zusatz von NaCl oder KCl herabgesetzt, durch Zusatz von Na_2SO_4 (alle in 0,1-n. bis 1,5-n. Lsg.) oder $HgCl_2$ (in 0,01- bis 0,1-n. Lsg.) erhöht. Die Konz. der Glucose war 0,2-n. Bei 25° beträgt die Abnahme der Geschwindigkeit in 0,5-n. NaCl-Lsg. 3,4%, in 0,5-n. KCl-Lsg. 6,1%, die Zunahme in 1-n. Na_2SO_4 bei 12° 14,2%, bei 35° 2,0%, in 0,1-molarer $HgCl_2$-Lsg. bei 25° 49,7%, bei 35° 38,5%. Da die Wrkg. der Beschleuniger, wie H_2SO_4 u. $HgCl_2$, durch die Temperaturerhöhung nicht erhöht wird, so kann die Beschleunigung auf der Hydrolyse der Salze nicht beruhen. Es muß vielmehr eine Komplexbildung der Glucose mit den Salzen angenommen werden, wobei die Komplexverbb. höhere Umwandlungsgeschwindigkeit aufweisen, als die Glucose allein. (Journ. Chim. de l'Ukraine **1**. 458—75. 1925. Charkow.) BIKERMAN.

S. Sabetay und **L. Rosenfeld**, *Über Glucosephosphorsäure. Glucosemonophosphorsäure* (I) wird am besten durch kurzes Erhitzen von Ca-Saccharosephosphat mit 1%ig. Oxalsäure erhalten. Nach Filtration des Ca-Oxalats wird nach Zusatz von Ba-Carbonat mit -Hydroxyd überneutralisiert, CO_2 eingeleitet u. mit A. glucosemonophosphorsaures Ba niedergeschlagen u. durch Umfällen gereinigt. ($C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot PO_3 \cdot Ba \cdot 2^1/_2 H_2O$; $[\alpha]_D^{23} = +7,44°$; $[\alpha]_D^{25}$ eines viermal mit A. umgefällten Prod. $= +8,53°$; l. in W., unl. in organ. Lösungsmm.). Die Aldehydgruppe u. das Vergärungsvermögen des Traubenzuckerrestes sind intakt. Daß der Glucoserest vorliegt, wurde durch die opt. Drehung nach der Hydrolyse u. durch die Darst. des *Glucosazons*, $C_{18}H_{22}P_4N_4$, F. 205° (unkorr.) bewiesen. I-*Cinchonidinsalz* $(C_{19}H_{22}ON_2)_2H_2PO_4 \cdot C_6H_{11}O_5$; aus A. Drusen; F. gegen 164° u. Zers.; $[\alpha]_D^{15} = -108,7°$; l. in w. A., W., Methylalkohol u. Eg.; unl. in Aceton, Essigester u. Ä. — I-*Brucinsalz*, $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2 \cdot H_2PO_4 \cdot C_6H_{11}O_5 \cdot 9H_2O$; $[\alpha]_D^{18} = -16,81°$; aus A. u. W. Platten. — Glucosephosphorsaures K vergärt mit frischer Unterhefe u. Trockenhefe. Wahrscheinlich tritt die Gärung erst nach Loslösung der Glucose ein, da Zusatz von Takadiastase die Gärung beschleunigt. (Biochem. Ztschr. **162**. 469—78. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Biochemie.) LOHMANN.

Carl Neuberg und **Sebastian Sabetay**, *Die enzymatische Spaltung der Saccharosephosphorsäure in Fruchtzucker und Glucosephosphorsäure.* Nach WILLSTÄTTER u. RACKE (LIEBIGS Ann. **425**. 1; C. **1922**. I. 200) dargestellte Invertinlsg. (aus Hefe) ermöglicht die enzymat. Zerlegung der Saccharosephosphorsäure in Frucht-

zucker u. Glucosephosphorsäure. Die Invertinlsg. zeigt keine Phosphatasewrkg. Sie ist in neutraler wie in saurer Lsg. (p_H 7,0—4,7) aktiv u. spaltet das verwendete Ca-Saccharophosphat bis zu 30%. — Kochen zerstört das Enzym. (Biochem. Ztschr. **162**. 479—83. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Biochemie.) LOHM.

C. Neuberg und **M. Kobel**, *Über eine Reaktion der Fructose mit Alanin.* Bei Mischen einer *Fructose*lsg. mit einer Lsg. von *d,l-Alanin* bei Zimmertemp. tritt augenblicklich eine Erhöhung der Linksdrehung ein. Auch bei wochenlangem Stehen hatte weder Melaninbildung noch CO_2-Entwicklung statt. — Glucose zeigt die Erscheinung nicht. (Biochem. Ztschr. **162**. 496—501. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Biochemie.) LOHMANN.

Fritz Wrede und **Walter Zimmermann**, *Über Versuche zur künstlichen Darstellung von Disacchariden aus schwefel- und selenhaltigen Zuckerderivaten und über deren Oxydationsprodukte.* Bei den S- oder Se-haltigen 1,1-Polysacchariden (Ztschr. f. physiol. Ch. **119**. 46; C. **1922**. III. 26) oder ihren Acetylderivv. ließ sich das S- oder Se-Atom nicht durch O austauschen. Mit HgO erfolgte in wss. Lsg. Abspaltung von Glucose. In alkoh. Lsg. entstand neben wenig Glucose *β-Äthylglucosid.* Beim Erhitzen der Acetylprodd. in Bzl. oder Toluol mit HgO blieb die Umsetzung aus oder es erfolgte Zers. Der Austausch mißlang auch an den S- u. Se-haltigen 6-Disacchariden (WREDE, Ztschr. f. physiol. Ch. **115**. 284; C. **1921**. 111. 1408). Bei der Oxydation des *1,1-Octaacetyldiglucosylsulfids* in 60%ig. Essigsäure mit $KMnO_4$ entsteht in guter Ausbeute das *1,1-Octaacetylsulfon*, welches sich mit methylalkoh. NH_3 in das *Diglucosylsulfon* selbst verwandelt. In analoger Weise wurde die Oxydation des *1,1-Digalactosylsulfids* u. die des *Dicellosylsulfids* durchgeführt. Beim Vers. die *Heptacetylbrommaltose* u. die *Heptacetylbromlactose* in die S-haltigen Derivv. zu verwandeln, trat Zers. ein. Die Zuckersulfone werden leichter gespalten als die Zuckersulfide. Beim Erhitzen der alkal. Lsg. wird Fehlingsche Lsg. sowohl als auch Indigocarmin reduziert. Mit $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ entsteht Phenylglucosazon. Eine Spaltung durch Fermente — Emulsin, Hefe — ließ sich jedoch nicht durchführen. Bei Einw. von Emulsin auf das Tetraglucosid Dicellosylsulfon erfolgte Abspaltung von 2 Moll. Glucose, ohne daß nach Vergärung derselben das gleichzeitig entstandene 1,1-Diglucosylsulfon sich in Form der Octaacetylverb. nachweisen ließ. Bei dem Octaacetat des Digalactosylsulfons ließen sich zwei verschiedene, ineinander überführbare Formen gewinnen, bei denen es sich möglicherweise um eine Keto-Enoltautomerie handelt. Die Isomerie ist bei den freien Sulfonen nicht zu beobachten. Auch das Acetat des Digalactosylsulfons zeigt zwei verschiedene Formen. Bei den freien 1,1-Diseleniden u. Disulfiden wird auch bei vorsichtiger Oxydation das Se bezw. S abgespalten. Dagegen ließen sich die Sulfide u. Selenide, bei denen S u. Se an das C_6-Atom gebunden ist, leicht oxydieren.

1,1-Octaacetyldiglucosylsulfon, $C_{28}H_{38}O_{22}S$. Nadeln aus CH_3OH. F. 189°, ll. in Chlf. u. Eg., wl. in k. CH_3OH-A. u. Bzl. $[\alpha]_D^{20} = -45,5°$ (0,1592 g in Essigester zu 5 ccm), $[\alpha]_D^{20}$ in $C_2Cl_4 = -20,8°$, keine Mutarotation. — *1,1-Diglucosylsulfon*, $C_{12}H_{22}O_{12}S$. Krystalle aus W. + A. Krystallwasser entweicht bei 80°, F. 118°, Aufschäumen bei 128°, F. des krystallwasserfreien Prod. 129°, ll. in W., wl. in A. $[\alpha]_D^{20} = -38,1°$ (0,1870 g in W. zu 5 ccm), keine Mutarotation. — *Octaacetyl-1,1-digalactosylsulfon*, $C_{28}H_{38}O_{20}S$. Aus CH_3OH Nadeln, F. 175°. $[\alpha]_D^{20} = -5,32°$ (0,2051 g mit Bzl. zu 20 ccm). Aus Bzl. derbe Blättchen vom F. 149°. $[\alpha]_D^{20} = -8,70°$ (0,1150 g mit Bzl. zu 5 ccm). Aus der äthylalkoh. Lsg. Gemisch beider Formen oder je nach dem Animpfen die eine oder andere Form. In methylalkoh. Lsg. zeigt sich Mutarotation Form I Anfangswert $[\alpha]_D^{20} = +2,83°$, nach 18 Stdn. +5,20°. Form II Anfangswert $[\alpha]_D^{20} = +3,56°$, nach 18 Stdn. +5,94°. In A. u. Bzl. wl., ll. in Eg. — *1,1-Digalactosylsulfon*, $C_{12}H_{22}O_{12}S$. Krystalle aus W. + A. Zers. bei 182° unter Aufschäumen. Ll. in W., wl. in A. $[\alpha]_D^{20} = -2,16°$ (0,0578 g

mit W. zu 5 ccm.). — *Tetradekaacetyl-1,1 dicellosylsulfon*, $C_{52}H_{70}O_{36}S$. Lange Nadeln aus CH_3OH, Sintern vorübergehend bei 162°, F. 238° unter Zers. Die rasch erstarrte Schmelze schm. ohne Sintern bei 238°. Nach Umkrystallisieren aus A. sintert die Substanz wieder bei 162°. Wl. in k. A., ll. in h. A., Eg. u. Chlf. $[\alpha]_D^{20} = -19,9°$ (0,2011 g in Chlf. zu 5 ccm). — *1,1-Dicellosylsulfon*, $C_{24}H_{42}O_{22}S$, aus W. + A. verwitternde Krystalle. Krystallwasser entweicht bei 78°, F. unscharf bei 100°, Zers. bei 150°. $[\alpha]_D^{20} = -35,4°$ (0,1201 g in W. zu 5 ccm). — *Hexaacetat des Dimethylglykosids des Bis-(glucosyl-6)-sulfons*:

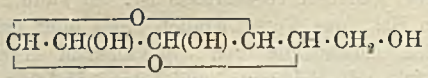
$$[(OCH_3)\cdot CH\cdot CHO\,ac\cdot CHO\,ac\cdot CH\cdot CHO\,ac\cdot CH_2]SO_2 = C_{20}H_{38}O_{18}S\,,$$

Kryställchen aus CH_3OH, F. 232—233°, wl. in k. A., unl. in W., ll. in Eg. — *Hexaacetat des Dimethylglucosids des Bis-(glucosyl-6)-selenoxyds*, $C_{26}H_{38}O_{17}Se$. Nadeln aus CH_3OH, F. 231°, ll. in Chlf., Eg. u. h. A., wl. in k. A. u. k. Bzl $[\alpha]_D^{20} = -19,1°$ (0,0498 g mit Chlf. zu 5 ccm). Mit methylalkoh. NH_3 entsteht ein nicht krystallisierbares Spaltprod. (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 65—82. 1925. Greifswald, Univ.) Guggenheim.

J. D'Ans und **A. Jäger**, *Ätznatron und Zellstoff*. Vff. untersuchen die Absorption von NaOH an *Cellulose* bei verschiedenen Tempp., Konzz. der NaOH u. Cellulose, bei Ggw. von Salzen, sowie die Löslichkeit der Cellulose in den genannten Lsgg. Die gefundenen Resultate stimmen mit den Arbeiten von Vieweg (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3876 [1907]. **41**. 3269 [1908]) in den wesentlichen Befunden überein. Für Zellstoff u. Watte ist die Absorptionsfähigkeit von 16—24% NaOH nahezu konstant, bei 36% tritt ein zweiter, horizontaler Ast der Kurve in Erscheinung. Diese Konstanz ist auf eine Cellulosealkaliverb. zurückgeführt worden, doch lehnen Vff. diese Erklärung ab. Temperaturerniedrigung erhöht die Absorptionskraft über das ganze Gebiet, die beiden horizontalen Äste bleiben deutlich erhalten. Salzzusatz ($NaCl, Na_2CO_3$) beeinflußt die Absorptionskurve bei 12% NaOH kaum, weiterhin steigt mit der Salzmenge auch die Menge der absorbierten NaOH. Die Löslichkeit der Zellstoffe in NaOH steigt mit steigender NaOH-Konz. bis zu einem Maximum bei 12% NaOH, um von da an in scharfem Knick abzufallen. Bei Tempp. von 2° liegt das Löslichkeitsmaximum wenig unter 11% NaOH. Der Löslichkeitsabfall ist bei der Na-β-Cellulose größer als bei der Na-γ-Cellulose, aus welcher Tatsache Vff. eine Bestimmungsmethode für *γ-Cellulose* anregen. Unterss. über das System Cellulose-NaOH-H_2O bei Ggw. von A. ergaben, daß die Absorption durch A.-Zusatz wächst. Verss. mit verschiedenen Zellstoffen derselben Herkunft (fester, ungebleichter, bleichfähiger, gebleichter Zellstoff u. n. Kunstseide) zeigen, daß die Löslichkeit mit der chem. Beanspruchung des Materiales stark wächst. Die maximale Löslichkeit liegt bei niederen Tempp. bei kleineren NaOH-Konzz., als bei höheren Tempp. Vff. untersuchen, auf die angeführten Befunde gestützt, das ternäre System Cellulose-NaOH-H_2O phasentheoret. mit besonderer Berücksichtigung der Quellungserscheinungen. (Cellulosechemie **6**. 137—51. Beil. zu Papierfabr. **23**. 1925. Berlin, Lab. der Auer-Ges.) Taube.

Hans Pringsheim, Werner Knoll und **Erich Kasten**, *Über die Konstitution des Lichenins und der Cellulose*. (Vgl. Pringsheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1581; C. **1924**. II. 2243.) Vff. erhielten durch Erhitzen von *Lichenin* in Glycerin auf 240° den Elementarkörper dieses Polysaccharids, das *Lichosan*, in Ausbeuten von 30%. Das Mol.-Gew. der Verb. stimmt auf Glucoseanhydrid, was auch durch die kryoskop. Best. des Acetats bestätigt wird. Das Lichosan assoziiert sich in wss. Lsg. schon nach einigen Stunden zu einer in k. W. unl. Verb., für welche die röntgenoskop. Unters. Identität mit dem ursprünglichen Lichenin wahrscheinlich macht. Lichenin u. Lichosan sind opt.-inakt. Das Lichosan liefert bei der Acetolyse *Octacetylcellobiose*, bei der Methylierung nach vier Arbeitsgängen die Dimethyl-

verb., Malzauszug spaltet das Lichosan fermentativ in Glucose. Vff. schlagen für das Lichosan die Formel eines ⟨1,4⟩⟨1,5⟩- Glucoseanhydrids vor (nebenst. Formel). Der Abbau des Lichenins mit 37% HCl liefert nach 4 Stdn. eine Biose A von $[\alpha]_D^{20} = +36^0$, nach 4 Tagen eine Biose B. $[\alpha]_D^{20} = +110,0^0$. *Cellulose* gibt mit Willstättersäure vorbehandelt u. weiter mit 37% Säure digeriert Biose B, Cellulose aus Kupferamminlsg. mit 37% HCl Biose A u. bei längerer Einw. Biose B.



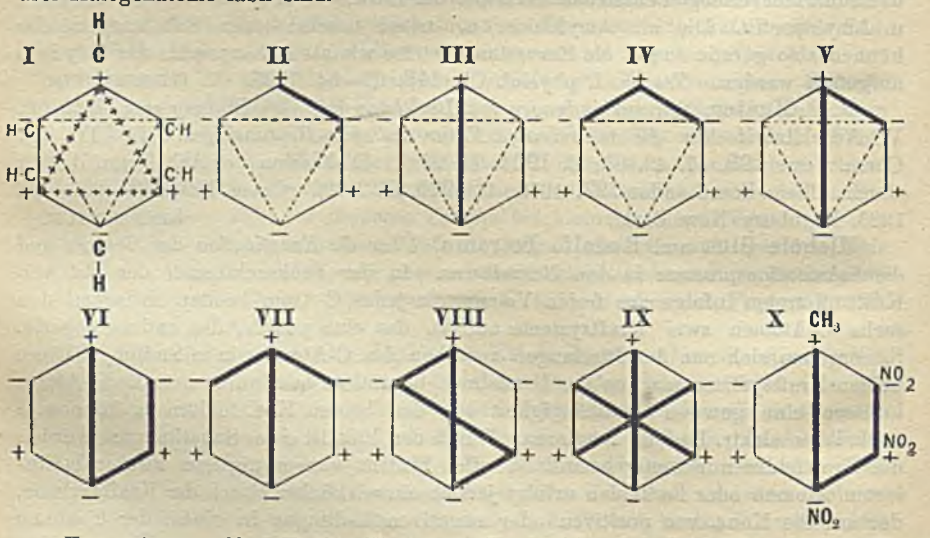
Versuche. Lichenin liefert $1^1/_2$ Stdn. in Glycerin aus 240° erhitzt u. aus W. mit A. gefällt *Lichosan*, $C_6H_{10}O_5$, l. in W. Mit Essigsäureanhydrid u. $ZnCl_2$ acetyliert, liefert die Verb. *Lichosanacetat*, $C_{12}H_{16}O_8$, aus A. flockiges Pulver. $[\alpha]_D^{20} = +32,70^0$. Die Acetolyse des Lichosans liefert *Octacetylcellobiose*, $C_{28}H_{38}O_{19}$, aus A., F. 224°, $[\alpha]_D^{20} = +40,0$. Mit 37% HCl liefert Lichenin eine *Biose A*, l. in W., unl. in A. $[\alpha]_D^{20} = +36,35^0$. *Acetat*, ll. in Bzl., Chlf. u. Eg. $[\alpha]_D^{20} = +43,5^0$. Die längere Einw. von 37% HCl auf Lichenin liefert *Biose B*, $[\alpha]_D^{20} = +112,0^0$, *Acetat*, $C_{28}H_{38}O_{19}$, $[\alpha]_D^{20} = +114,6^0$. Die mit HCl (spez. Gew. 1,23) vorbehandelte Cellulose gibt mit 37% HCl *Biose B*, $[\alpha]_D^{20} = +102^0$, Cellulose aus Kupferamminlsg. liefert analog nach $2^1/_2$ Stdn. *Biose A*, $[\alpha]_D^{20} = +36,4^0$, nach 24 Stdn. *Biose B*, $[\alpha]_D^{20} = +104,4^0$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2135—43. 1925. Berlin, Chem. Inst. der Univ.) TAUBE.

P. Karrer, *Bemerkungen betreffend i-Lichenin und Stärkeabbau.* Aus dem Hydrolysat von 50 g nach PRINGSHEIM (Ztschr. f. physiol. Ch. **144**. 241; C. **1925**. II. 913) dargestellten *i-Lichenin* ließ sich 5% Mannosephenylhydrazon isolieren, aus einem von PRINGSHEIM dargestellten Präparat 6%. Das i-Lichenin kann also keine reine, aus Maltose aufgebaute Polyamylose sein. Auch die Angabe über das Vork. von *Amylobiose* u. *-triose* in der Stärke ließ sich nicht bestätigen, indem die nach dem beschriebenen Verf. gewonnenen amorphen Substanzen ihr Drehungs- u. Reduktionsvermögen beim Umfällen dauernd änderten. Prodd. mit ähnlichem Drehungs- u. Reduktionsvermögen entstehen auch bei der Einw. von HCl auf Maltose, Amylose u. Amylopectin. Die als Amylobiose u. -triose beschriebenen Substanzgemische können also gerade so gut als Reversionsdextrine wie als Abbauprodd. der Polyosen aufgefaßt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 62—64. 1925.) GUGGENHEIM.

R. F. Hunter, *Spiroverbindungen mit Beziehung auf ihre Bildung und Stabilität. V. Neue Arbeit über die mehrebenige Natur des cyclo-Heptanringes.* (II.—IV. vgl. Chem. News **129**. 17. 49. 66; C. **1924**. II. 2397.) Diskussion der Arbeit von BAKER (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1678; C. **1925**. II. 2139). (Chem. News **131**. 257—58. 1925. Highbury New Park.) LINDENBAUM.

Michele Giua und **Rodolfo Petronio**, *Über die Konstitution des Benzols und die Substitutionsprozesse in dem Benzolkerne.* In der Sechseckformel des *Bzl.* von KEKULÉ treten infolge der freien Valenz, die jedes C-Atom besitzt, zwischen den sechs C-Atomen zwei Kraftsysteme auf (I), das eine positiv, das andere negativ. Sie ergeben sich aus den Bindungen zwischen den C-Atomen in m-Stellung. Diese beiden Kraftsysteme machen das Benzolmol. besonders beständig; nur die H-Atome besitzen eine gewisse Unabhängigkeit von den beiden Kraftfeldern u. können je nach ihrer elektr. Ladung reagieren. Durch den Eintritt eines Substituenten werden die Kraftfelder nur wenig beeinflußt. Bei Eintritt von wenigstens zwei substituierten Atomen oder Radikalen erfolgt jedoch ein wirklicher Bruch der Kraftsysteme, der auf die Konz. von positiven oder negativen Ladungen in einem der C-Atome zurückzuführen ist; das betreffende C-Atom tauscht vermöge dieses Überschusses an Ladungen Valenzlinien mit den C-Atomen entgegengesetzten Zeichens aus. Diese entgegengesetzt geladenen C-Atome befinden sich stets in o- oder p-Stellung, nie

in m-Stellung. Auf diese Weise entsteht das charakterist. o-p-Verh. einiger Derivv. des Bzl., das von dem Verh. der m-Derivv. gänzlich verschieden ist. So kann man, je nach der Zahl der Substituenten im Bzl., das Verschwinden eines oder beider m-Kraftsysteme erreichen, während sich Austausche von o-p-Valenzen ergeben müssen. Diese Verbb. können durch folgende Schemata (auf Nitro-, Halogen- u. Halogennitrobenzole angewandt) dargestellt werden: II erklärt ohne weiteres das Verh. des o-Dinitrobenzols, in dem eine der beiden Nitrogruppen leicht ersetzbar ist. III stellt das Verh. des p-Dinitrobenzols dar (vgl. Laubenbeiner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9.** 1828 [1876] **11.** 1155 [1878], sowie de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **2.** 236 [1883] **13.** 124 [1894] **18.** 41 [1899] **20.** 124 [1901] **23.** 26 [1904]). III erklärt für die p-Derivv., ebenso wie II für die o-Derivv., die zwischen 1 u. 4 bestehende Bindung, daß die elektr. Ladungen entgegengesetzten Zeichens dieser Atome die von Angeli (Memorie della R. Academia nac. dei Lincei [5] **14.** 627; C. **1925.** I. 221) angeführte „Leitfähigkeit gegenüber den Substituenten" erzeugen können. IV erklärt das Verh. vieler Derivv. des Bzl., z. B. des vic. Trinitrobenzols. In diesem ist die in Stellung 2 befindliche Nitrogruppe leicht beweglich. V gilt für alle a. Trinitro-, Dinitrochlor- (oder brom)- u. Dinitrooxyalkylderivv. des Bzl., welche zwei Nitrogruppen in m-Stellung u. den dritten Substituierten in o- bezw. p-Stellung zu den beiden Nitrogruppen enthalten. Dem Schema VI entspricht unter anderen Verbb. das 2,3,4-Trinitrotoluol (X), in dem die mittlere der drei Nitrogruppen leicht ersetzbar ist. VII entspricht dem Pikrylchlorid (vgl. Pisani, C. r. d. l'Acad. des sciences **39.** 852 [1854]). VIII erklärt das Verh. von s. substituierten Tetraderivv. des Bzl.; so ist im γ-Trinitrotoluol die in der 3-Stellung befindliche Nitrogruppe labil; die Methylgruppe, die gleichfalls labil sein müßte, ist für Substitutionen nicht so geeignet wie die Nitrogruppe. Im Bromtrinitrobenzol-1,3,4,6 (vgl. Giua, Gazz. chim. ital. **51.** I. 307. **52.** I. 316. 346; C. **1921.** III. 1274. **1923.** I. 748. 758) ist sowohl das Bromatom als auch die Nitrogruppe in 3 labil; beide können gegen die Reste von NH_3, NH_2OH, Hydrazin u. Semicarbazid ausgetauscht werden. IX findet Anwendung beim 1,3,5-Trinitro-2,4,6-trichlorbenzol, in dem die drei Halogenatome labil sind.



Experimenteller Teil. *Einw. von Cyanamid auf aromat. Nitroderivv.*: Die Einw. von Cyanamid wurde bei solchen Polynitroderivv., die eine labile Nitrogruppe enthalten, sowie bei Halogennitroverbb. mit labilem Halogen untersucht.

Neben der Bedeutung dieser Rkk. für die oben angegebenen Benzolschemata bestand die Möglichkeit, zu entscheiden, in welcher Form Cyanamid in Rk. tritt. In Lsg. sind wahrscheinlich beide vorgeschlagene Formen: $H_2N—CN$ u. $HN=C=NH$ vorhanden, die Aminform ist jedoch vorherrschend. — *1-Chlor-2,4-dinitrobenzol* in alkoh. Lsg. ergibt mit Cyanamid in äth. oder wss. Lsg. unter HCl-Abspaltung (einige Stdn. stehen lassen) *2,4-Dinitrophenylcyanamid*, $C_7H_4O_4N_4 = (NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot CN$, hellgelbe Krystalle aus A., F. 168—169°; rauchende HNO_3 u. konz. H_2SO_4 lösen rotviolett; aus der nach einigem Stehen gelbrot gewordenen HNO_3-Lsg. krystallisiert beim Verd. mit W. *2,4-Dinitrophenylnitroharnstoff*, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2$, gelblichrote Lamellen aus Aceton + A., F. 146—147° (Zers.). — *2,4-Dinitrophenylharnstoff*, $C_7H_6O_5N_4$, aus einer konz. alkoh. Lsg. des 2,4-Dinitrophenylcyanamids (+ konz. HCl), kleine, gelbe Nadeln, F. 178°, gibt mit rauchender HNO_3 keine Färbung. — Die Rk. zwischen Cyanamid u. *γ-Trinitrotoluol* (2,4,5-Trinitrotoluol) (1/4 Stde. auf 50—55° erhitzen) führt unter Abspaltung von HNO_2 u. Cyansäure zum *3 Methyl-4,6-dinitrophenylcyanamid*, $C_8H_6O_4N_4 = (CH_3)^3(NO_2)_2^{4,6}C_6H_3 \cdot (NHCN)^1$, kleine, goldgelbe Nadeln aus A. oder Bzl., F. 161—162°; rauchende HNO_3 u. konz. H_2SO_4 lösen carminrot. Die entstandene Cyansäure wird durch die HNO_2 teilweise zu H_2O, CO_2 u. N_2 oxydiert. — *3-Methyl-4,6-dinitrophenylharnstoff*, $C_8H_8O_5N_4$, aus vorigem durch Erhitzen in alkoh. Lsg. (+ konz. HCl), lichtgelbe Nadeln aus A. oder verd. Aceton, F. 205—206° (Zers.). — *3-Methyl-4,6-dinitrophenylnitroharnstoff*, $C_8H_7O_7N_5$, aus 3-Methyl-4,6-dinitrophenylcyanamid durch Eintragen in rauchende HNO_3 u. Stehenlassen bis zum Verschwinden der intensiven carminroten Färbung, gelbe, fleischfarbene Nadeln aus Bzl., F. 168—169° (Zers.). — Das gleiche Verh. wie das γ-Deriv. zeigt das *β-Trinitrotoluol* (2,3,4-Trinitrotoluol); neben dem entsprechenden Harnstoff entstand eine Verb., die sich bei ca. 300° zers., Prismen, nicht näher untersucht. — *3-Methyl-2,6-dinitrophenylharnstoff*, $C_8H_8O_5N_4$, aus der aus Cyanamid u. β-Trinitrotoluol erhaltenen Verb. durch 1/2-std. Erhitzen mit konz. HCl auf dem Wasserbad, lichtgelbe Nadeln aus A., F. 224—225°. — *Einw. von Semicarbazid u. Semioxamazid auf Pikrylchlorid*: Es entstehen unter HCl-Abspaltung die entsprechenden Substitutionsprodd.: *2,4,6-Trinitrophenylsemicarbazid* (Pikrylsemicarbazid), $C_7H_6O_7N_6 = (NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, aus Pikrylchlorid in alkoh. Lsg. u. Semicarbazid in verd. alkoh. Lsg., kleine seidige Nadeln aus Aceton, F. 218—219° (Zers.). — *2,4,6-Trinitrophenylsemioxamazid* (Pikrylsemioxamazid), $C_8H_6O_8N_6 = (NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$, aus Pikrylchlorid u. Semioxamazid (Wasserbad kochen), citronengelbe Nadeln aus A. + Aceton, F. 249 bis 250° (Zers.). — *Einw. der Benzalalkylamine auf einige aromat. Polynitroderivv.*: Unter Elimination einer labilen Nitrogruppe entstehen die entsprechenden Amine (vgl. Giua, Gazz. chim. ital. **53**. 53; C. **1923**. III. 1483):

$$CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NO_2 + 2C_6H_5 \cdot CH : NR + H_2O =$$
$$CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot R + 2C_6H_5 \cdot CHO + ROH + N_2.$$

Benzaläthylamin, aus Benzaldehyd u. Äthylamin nach der Methode von Zaunschirm (Liebigs Ann. **245**. 281 [1888]), Kp. 195—197°. — *N-Äthyl-2,4-dinitro-m-toluidin*, $C_9H_{11}O_4N_3$, aus vorigem u. β-Trinitrotoluol in alkoh. Lsg. (kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmen), glänzende Nadeln aus A., F. 68—69°. — *N-Äthyl-4,6-dinitro-m-toluidin*, $C_9H_{11}O_4N_3$, aus γ-Trinitrotoluol u. Benzaläthylamin, kleine, gelbe Nadeln aus A., F. 125—126°. — *3,5-Dinitro-2-äthylamino-1,4-dimethylbenzol*, aus Trinitro-p-xylol u. Benzaläthylamin, F. 132—133°. — *2-Äthylamino-3,5-dinitro-p-toluylsäure*, $C_{10}H_{11}O_6N_3$, aus 2,3,5-Trinitro-p-toluylsäure u. Benzaläthylamin, lichtgelbe, glänzende Nadeln aus A., F. 190—191°. — *N-n-Propyl-2,4-dinitro-m-toluidin*, $C_{10}H_{13}O_4N_3$, aus Benzal-n-propylamin (Kp. 216—218°) u. β-Trinitrotoluol, lichtgelbe Lamellen aus 60%ig. A., F. 64—65°. — *N-n-Propyl-4,6-dinitro-m-toluidin*, $C_{10}H_{13}O_4N_3$, aus Benzal-n-propylamin u. γ-Trinitrotoluol, glänzende, gelbe Prismen aus A.,

F. 106—107°. — *Benzal-i-amylamin*, aus Benzaldehyd u. i-Amylamin nach Schiff (Liebigs Ann. **140.** 93 [1866]), Kp.$_{748}$ 244—245°. — *N-i-Amyl-4,6-dinitro-m-toluidin*, $C_{12}H_{17}O_4N_3$, aus vorigem u. γ-Trinitrotoluol, gelbe, glänzende Lamellen aus A., F. 87—88°. — *N-i-Amyl-2,4-dinitro-m-toluidin*, aus Benzal-i-amylamin u. β-Trinitrotoluol, ölig erhalten, nicht in reinem Zustande isoliert. (Journ. f. prakt. Ch. **110.** 289—308. 1925. Turin, Polytechn.) Zander.

G. Gabel, *Die Wechselwirkung zwischen i-Butylenoxyd und Anilin.* (Vgl. Journ. chim. de l'Ukraine **1.** 75; C. **1925.** II. 1675.) 1 Mol. i-Butylenoxyd wird mit 5 Moll. Anilin 6 Stdn. lang im Rohr bei 150—170° erhitzt; das Reaktionsprod. fraktioniert dest.: *Oxy-i-butyl-phenylamin*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$, F. 56—57°, Kp. 264 bis 272°, Krystalle rhomb. Systems (aus PAe.), bitter, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in k. W. Chloroplatinat, $C_{20}H_{32}O_2N_2Cl_6Pt$, orangefarbene Nadeln (aus A.), F. 163° (Zers.), l. in h. W. unter teilweiser Zers. Pikrat, $C_{10}H_{18}O_8N_4$, gelbe Nadeln rhomb. Systems, F. 144,5°. Hydrochlorid (in äth. Lsg. dargestellt), weiß, F. 172—173°, l. in W. — 1 Mol. Anilin wird mit 2 Moll. i-Butylenoxyd 8 Stdn. lang im Rohr bei 175° erhitzt: *Di-[oxy i-butyl]-phenylamin*, $[(CH_3)_2C(OH)CH_2]_2\cdot N\cdot C_6H_5$, Krystalle rhomb. Systems (aus A.), F. 121—122°, l. in A., Ä., Bzl., h. W. Chloroplatinat, $C_{28}H_{48}O_4N_2Cl_6Pt$, orangefarben, F. 152° (Zers.), l. in W. Pikrat, $C_{20}H_{26}O_8N_4$, gelbe Prismen, F. 117 bis 119°. — Daß den Verbb. wirklich die angeführten Formeln zukommen u. nicht etwa $(CH_3)_2C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot OH$ usw., wird auf Grund der allgemeinen Regelmäßigkeit behauptet (vgl. Krasuski, Unters. der Rk. von NH_3 u. von Aminen mit organ. Oxyden [russ.], Kijew, 1911), wonach die N-haltige Gruppe sich stets mit dem endständigen C verbindet. (Journ. Chim. de l'Ukraine **1.** 403—07. 1925.) Bikerman.

David Henry Peacock, *Die Benzylierungsgeschwindigkeit einiger Amine.* II. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **125.** 1975; C. **1925.** I. 42.) *m-Nitrobenzylchlorid* reagierte stets rascher als *p-Nitrobenzylchlorid.* Mit Basen wie *Anilin* u. *Dimethylanilin* reagierten die Nitrobenzylchloride langsamer als Benzylchlorid. Zur Erklärung wird angenommen, daß vor Beginn der Rk. Base u. Benzylchlorid eine lose Verb. eingehen u. der negative Substituent die Neigung des Stickstoffs, in einen Teil eines positiven Ions überzugehen, schwächt u. dadurch die Beteiligung an der Rk. zurückdrängt. Einführung einer Nitrogruppe in das Amin vermindert die Rk.-Geschwindigkeit. *m-Nitroanilin* reagiert rascher als *p-Nitroanilin*, *p-Toluidin* rascher als *m-Toluidin*, in Übereinstimmung mit der Hypothese der wechselnden Polarität. — Die Wrkg. der Konz. auf Geschwindigkeitskoeffizienten u. Aktivierungsenergien hängt von der Natur der angewandten Base ab. — Übereinstimmend mit der Theorie der wechselnden Polarität ist die Aktivierungsenergie für das *m-Nitrobenzylchlorid* geringer als für das *p-Nitrobenzylchlorid.* — Der Einfluß einer Nitrogruppe im Benzylchlorid ist dem einer Nitrogruppe im Amin ähnlich. Es liegt keine Andeutung für ein additives Verh. der Aktivierungsenergien vor.

Versuche. Die Beststs. wurden nach dem l. c. beschriebenen Verf. ausgeführt. Tertiäre Basen gaben viel konstantere Werte für die Geschwindigkeitskoeffizienten als primäre. Es war schwierig, mit p-Nitrobenzylchlorid übereinstimmende Werte zu bekommen. Bzgl. der Tabellen über $k_{35°}$, $k_{45°}$ u. Aktivierungsenergien der Rkk. zwischen *Benzylchlorid* u. *Anilin* (a), *o-Toluidin* (b), *p-Toluidin* (c), *Dimethylanilin* (d), *p-Chloranilin*, *Äthylanilin*, *Diäthylanilin*, *m-Toluidin*, *m-Nitroanilin*, *p-Nitroanilin*, *Benzylanilin*, *p-Bromdimethylanilin*, sowie zwischen *m-Nitrobenzylchlorid* u. (a), (b), (c), (d) u. *p-Nitrobenzylchlorid* u. (a), (b), (c), (d) wird auf das Original verwiesen. (Journ. Chem. Soc. London **127.** 2177—80. 1925. Rangoon [Birma], Univ. Coll.) Ost.

George Norman Burkhardt, Arthur Lapworth und **Edwin Brew Robinson**, *Die angebliche Bildung von 1,2,4-Oxadiiminringen aus Nitrosoverbindungen und Methylenarylaminen.* Vff. halten die Annahme von Farrow u. Ingold (Journ. Chem.

Soc. London **125**. 2543; C. **1925**. I. 1178), daß aus Nitrosobenzolen u. Methylenanilinen zunächst Ringverbb. (I) entstehen, die sich im Augenblick der B. in N-Oxyamidine $ArN(OH)\cdot CH : NAr'$ umlagern, nicht für erwiesen.

$$CH_2 : NAr + O : NAr' \longrightarrow ArN\left<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}\right>NAr' \text{ (I)} \longleftarrow CH_2 : NAr' + O : NAr.$$

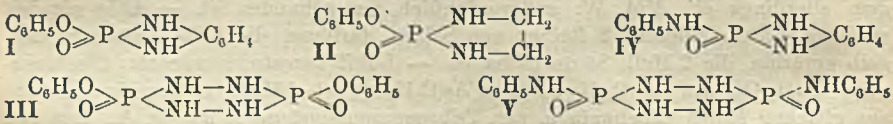
Es ist aus theoret. Gründen unwahrscheinlich, daß ein solcher Ring gebildet wird u. noch unwahrscheinlicher, daß die Spaltung ausschließlich in einer Richtung verläuft. — Das nach dem Verf. von INGOLD aus *p-Chlormethylenanilin* u. *p-Bromnitrosobenzol* hergestellte Prod. wurde mit wss. alkoh. NaOH hydrolysiert; das entstandene *p-Chloranilin* zeigte (aus Lg.) den F. 68,5—69°; es enthielt vielleicht nicht sicher nachweisbare Spuren Brom. — Das Ausgangsmaterial kann also nicht mit einer *Verb.* $Cl\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot CH : N\cdot C_6H_4Br$ ident. sein, die bei der Hydrolyse (FARROW u. INGOLD, l. c.) p-Bromanilin ohne eine Spur p-Chloranilin liefert. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2234—36. 1925. Manchester, Univ.) OSTERTAG.

Arthur Rosenheim und **Willi Plato**, *Über optisch aktive Tribrenzcatechinarsensäuren.* Weitere Unterss. über die *Dibrenzcatechinarsenigsäure*, $H[As(C_6H_4O_2)_2] + 4H_2O$ bestätigten (vgl. ROSENHEIM u. PLATO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 891; C. **1925**. II. 151), daß sie ein Deriv. der metaarsenigen Säure ist, in der das 3-wertige As die Koordinationszahl 4 hat u. das Brenzcatechinmolekül 2 Koordinationsstellen besitzt. — Bei den Arsinsäuren sind die an das As angelagerten O-Atome direkt durch je ein Brenzcatechinmolekül ersetzbar; aus der *Kakodylsäure* wurde eine sehr beständige Säure $H[As(CH_3)_2(C_6H_4O_2)_2] + 4H_2O$ erhalten, in der das 5-wertige As die Koordinationszahl 6 besitzt. — Die Unters. der *Tribrenzcatechinarsensäure* von WEINLAND u. HEINZLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1358; C. **1920**. III. 688) bestätigte die Ansicht von REIHLEN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **144**. 218; C. **1925**. II. 387), daß in den komplexen Anionen der Säure das metall. Zentralatom 6 Koordinationsstellen besitzt, von denen 4 durch 2 je zweizählige Brenzcatechinradikale, 1 durch ein einzähliges Brenzcatechinradikal u. das letzte durch ein komplex gebundenes W.-Mol. eingenommen ist. Dementsprechend ließen sich die Säuren mit Alkaloiden in opt. Antipoden spalten. — Die Ergebnisse beweisen, daß das Brenzcatechin zweizählig in dem Anion fungieren muß, da auf anderer Grundlage eine Asymmetrie des komplexen Tribrenzcatechinarsenatanions nicht erklärlich ist. Es bleibt allerdings wenig einleuchtend, daß in demselben Mol. 2 Brenzcatechinreste zweizählig u. eines einzählig auftreten sollten.

Versuche. *Tribrenzcatechinarsensäure*, das von WEINLAND u. HEINZLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1322; C. **1919**. III. 755) als Tetrahydrat angesehene Prod. ist nach der Formel $H[As(C_6H_4O_2)_3] + 5H_2O$ als Pentahydrat zu bezeichnen, in dem allerdings ein Mol. W. außerordentlich fest gebunden ist. — Gibt mit den mehrbas. Chinaalkaloiden 2 Reihen von Salzen, farblose, die 1 Mol. Säure u. tiefgelb gefärbte, die 2 Moll. Säure enthalten. — *l-Tribrenzcatechinarsenate*: *Cinchoninsalz*, $C_{37}H_{37}O_8N_2As = C_{19}H_{22}ON_2$, $H[As(C_6H_4O_2)_3] + 1H_2O$; sechsseitige Tafeln, aus gleichen Molen Cinchonin u. rac. Tribrenzcatechinsäure in 96%ig. A.; fast unl. in W., wl. in Ä., l. in w. A.; es wird nur das eine der beiden möglichen opt. Isomeren erhalten; $[\alpha]_D = -253,5°$ (in Aceton); $[\alpha]_D$ des Anions $= -2466,5°$. — $C_{18}H_{14}O_7AsK = K[As(C_6H_4O_2)_3] + 1H_2O$, aus dem Cinchoninsalz + KOH; Prismen, ll. in h. W., A., Aceton; $[\alpha]_D = -459,9°$ (in Aceton); $[M]_D = -2097,1°$. — $C_{18}H_{18}O_7NAs = NH_4[As(C_6H_4O_2)_3] + 1H_2O$, aus W., ll. in A., Aceton; $[\alpha]_D = -570,9°$ (in wss.-aceton. Lsg.); $[M]_D = -2483,4°$. — $C_{36}H_{44}O_{22}AsBa = Ba[As(C_6H_4O_2)_3]_2 + 10H_2O$, swl. in k. W., A., Aceton, l. in h. W.; $[\alpha]_D = -417,5°$ (in W.); $[M]_D = -2325,5°$. — *l-Säure*, $C_{18}H_{23}O_{11}As = H[As(C_6H_4O_2)_3] + 5H_2O$, aus dem Ba-Salz + H_2SO_4, Tafeln, ll. in W., A., Aceton; $[\alpha]_D = -446,4°$; $[M]_D = -2187,5°$. — Die Salze sind in wss. Lsg. recht beständig gegen Racemisierung, auch mit Alkali bei Siede-

temp., sehr empfindlich gegen H-Ionen; Mineralsäuren rufen sofort Racemisierung hervor. — *Chinidinsalz*, $C_{38}H_{39}O_9N_2As = C_{20}H_{24}O_2N_2$, $H[As(C_6H_4O_2)_3] + 1H_3O$, Tafeln, aus A.; $[\alpha]_D = -168^0$ (in Aceton); $[M]_D = -1246,7^0$: Drehungsvermögen des Anions $[M]_D = -2089,1^0$. — *d-Tribrenzcatechinarsenate*: *Chininsalz*, $C_{38}H_{39}O_9N_2As = C_{20}H_{24}O_2N_2$, $H[As(C_6H_4O_2)_3] + 1H_2O$; Nadeln, aus A., Prismen, aus Aceton; unl. in W., Bzl., wl. in CH_3OH, ll. in Aceton; $[\alpha]_D = +251,4^0$, $249,0^0$ (in Aceton); $[M]_D = +1875,0^0$; Drehung des Anions der Säure unter Berücksichtigung der molekularen l-Drehung des Chinins $[M]_D = +2404,6^0$. — *Cinchonidinsalz*, $C_{37}H_{37}O_8N_2As = C_{19}H_{22}ON_2$, $H[As(C_6H_4O_2)_3] + 1H_2O$; Nadeln, aus A. oder wss. Aceton; färbt sich feucht schwach rosarot; $[\alpha]_D = +287,2^0$ (in Aceton); $[M]_D = 2044,9^0$; $[M]_D$ des Anions der Säure $= +2368,3^0$. — $C_{18}H_{14}O_7AsK = K[As(C_6H_4O_2)_3] + 1H_2O$; wl. in k. W., l. in A., wss. Aceton; $[\alpha]_D = +413,4^0$ (in wss. Aceton); $[M]_D = +1885,0^0$. — $C_{36}H_{44}O_{23}AsBa = Ba[As(C_6H_4O_2)_3]_2 + 10H_3O$, wl. in k. W., A., Aceton; $[\alpha]_D = +418,7^0$ (in wss. Lsg.), $[M]_D = +2332,3^0$. — *d-Säure*, $C_{18}H_{23}O_{11}As = H[As(C_6H_4O_2)_3] + 5H_2O$; Tafeln, aus W., ll. in W., A., Aceton; $[\alpha]_D = +408,7^0$ (in wss. Aceton); $[M]_D = +2002,6^0$. — Mit Strychnin u. Brucin wurde nur rac. Säure erhalten, desgl., wenn von den Chinaalkaloiden die zweisäurigen Salze der gelben Reihe angewandt wurden. — *rac. Tribrenzcatechinarsenate*: *Strychninsalz*, $C_{39}H_{37}O_9N_2As$, aus A.-Aceton, Nadeln, unl. in W., Bzl., wl. in A., ll. in Aceton. — *Brucinsalz*, $C_{41}H_{41}O_{11}N_2As = C_{23}H_{26}O_4N_2$, $H[As(C_6H_4O_2)_3] + 1H_2O$, Nadeln, aus A.-Aceton. — *Gelbes Cinchoninsalz*, $C_{55}H_{52}O_{15}N_2As = C_{19}H_{22}ON_2$, $[HAs(C_6H_4O_2)_3]_2 + 2H_2O$, aus A. + Aceton, goldgelbe Nadeln, unl. in W., Bzl., swl. in A., Ä., l. in Aceton. — *Gelbes Cinchonidinsalz*, $C_{55}H_{52}O_{15}N_2As = C_{19}H_{22}ON_2$, $[HAs(C_6H_4O_2)_3]_2 + 2H_2O$, gelbe Nadeln, aus A.-Aceton. — *Gelbes Chininsalz*, $C_{56}H_{54}O_{16}N_2As = [HAs(C_6H_4O_2)_3]_2 + 2H_2O$, tiefgelbe Tafeln, aus A.-Aceton. — *Gelbes Chinidinsalz*, $C_{56}H_{54}O_{16}N_2As = C_{20}H_{24}O_2N_2$, $[HAs(C_6H_4O_2)_3]_2 + 2H_2O$, gelbe Tafeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2000—2009. 1925. Berlin N., Wissensch.-chem. Lab.) BUSCH.

W. Autenrieth und **Erich Bölli**, *Über P-Oxodiazphosphole und Versuche mit Trimethylendisulfochlorid.* (Vgl. AUTENRIETH u. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 848; C. **1925**. II. 567.) Das Phenoxyphosphoroxydichlorid von JACOBSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**. 1521) läßt sich mit zweiwertigen Basen zu Verbb. kondensieren, die P u. N im Ringsystem enthalten, desgleichen p-Tolyloxyphosphoroxydichlorid u. das Anilinophosphoroxydichlorid. Der 5- u. 6-gliedrige Ring der erhaltenen Diazphosphole u. Diazphosphine ist gegen verd. Säuren beständig, durch Alkalilaugen wird er aufgespalten. Im Vergleich zur Grundsubstanz $POCl_3$ sind die monosubstituierten Phosphoroxydichloride $OP(OR)Cl_2$ gegen W. ziemlich beständig; mit verd., wss.-alkal. Phenollsgg. werden beide Cl-Atome durch OC_6H_5 substituiert.



Versuche. *Phenoxyphosphoroxydichlorid*, $OP(OC_6H_5)Cl_2$, Kp.$_{14}$ 138—140°. — *p-Tolyloxyphosphoroxydichlorid*, $OP(OC_6H_4 \cdot CH_3)Cl_2$, aus p-Kresol u. $POCl_3$ bei 140°; Kp.$_{12}$ 145—150°; farblose, nicht unangenehm riechende Fl., raucht, frei von gel. HCl, nicht an der Luft; durch k. W. nur langsam hydrolysierbar. — *Anilinophosphoroxydichlorid*, $OP(NH \cdot C_6H_5)Cl_2$; farblose Nadeln, aus Bzl. + PAe., F. 84°; wird mit sd. W. in Anilin Phosphorsäure u. HCl gespalten. — *Phenoxy-P-oxodihydrobenzodiazphosphilium*, $C_{12}H_{11}O_2N_2P$ (I), aus 2 Moll. o-Phenylendiamin u. 1 Mol. Phenoxyphosphoroxydichlorid bei 170° oder beim Schütteln in Bzl.; farblose Krystalle, aus A. oder h. W., F. 185°; wl. in k. W., A., Ä., reichlich in sd. W. u. h. A. — *P, P'-Diphenoxy-P, P'-dioxotetrahydrotetrazdiphosphinium*, $C_{12}H_{14}O_4N_4P_2$ (III), aus

1 Mol. Phenoxyphosphoroxydichlorid mit 2 Moll. Hydrazinhydrat + W.; weiße Blättchen, aus h. A. oder W., F. 132°; wl. in W. u. k. A., unl. in Ä. Die alkoh. Lsg. gibt mit w. Benzaldehyd *Benzalazin*, Phenol u. Phosphorsäure. — *Phenoxy-P-oxotetrahydrodiazphospholium*, $C_8H_{11}O_2N_2P$ (II), aus 3 Moll. Äthylendiaminhydrat + W. u. 1 Mol. Phenoxyphosphoroxydichlorid; weißes Pulver, aus A., F. 196°, fast unl. in W. — Mit p-Tolyloxyphosphoroxydichlorid u. Anilinophosphoroxydichlorid entstehen ebenso: *p-Tolyloxy-P-oxodihydrobenzodiazphospholium* (*Phosphorsäure-p-tolylester-o-phenylendiamid*), $C_{15}H_{13}O_2N_2P$, F. 158°; ll. in A., Ä., fast unl. in W. — *P,P'-Di-p-tolyloxy-P,P'-dioxotetrahydrotetrazphosphinium*, $C_{14}H_{18}O_4N_4P_2$, Blättchen, aus A., F. 168°; zll. in Eg. — *p-Tolyloxy-P-oxotetrahydrodiazphospholium*, $C_9H_{13}O_2N_2P$, weißes Pulver, aus A., F. 204°, unl. in W. — *Anilino-P-oxodihydrobenzodiazphospholium*, $C_{12}H_{13}ON_3P$ (IV), Prismen, aus verd. A., F. 214°; wl. in k. W., ll. in A., Ä. — *P,P'-Dianilino-P,P'-dioxotetrahydrotetrazdiphosphinium*, $C_{12}H_{16}O_2N_6P_2$ (V), Prismen, aus h. A. + W., F. 208—210°; wl. in k. W., ll. in A. — *Anilino-P-oxotetrahydrodiazphospholium*, $C_8H_{12}ON_3P$, weißes Pulver, F. 232°; fast unl. in W. u. organ. Lösungsmm. — *Trimethylenbissulfochlorid*, aus 1 Mol. Trimethylenbromid u. sd. wss. Na_2SO_3 (2 Moll.) + 2 Moll. PCl_5; Nadeln, aus Bzl. + PAe., F. 48°; sll. in Ä., Bzl., fast unl. in PAe.; ziemlich beständig gegen k. W., wird durch sd. W. hydrolysiert. Gibt mit konz. wss. NH_3 *Trimethylenbissulfonamid*, $H_2N\cdot SO_2\cdot[CH_2]_3\cdot SO_2\cdot NH_2$; Blättchen, F. 165°; zwl. in k. W., ll. in sd. W., A., Ä., fast unl. in PAe. — *Trimethylenbissulfonhydrazid*, $C_3H_{12}O_4N_4S_2$, aus 1 Mol. Trimethylenbissulfochlorid u. 2 Moll. Hydrazinhydrat; weiße Blättchen, aus A., F. 168°; wl. in k. W., ll. in organ. Lösungsmm. — *Trimethylenbissulfonphenylhydrazid*, $C_{15}H_{20}O_4N_4S_2$, aus 1 Mol. Trimethylenbissulfochlorid u. 2 Moll. Phenylhydrazin in h. Bzl.; Blättchen, aus verd. A., F. 190°; wl. in W., ll. in A.; ll. in wss. Alkalilaugen, fällt beim Ansäuern wieder aus. — *Trimethylenbissulfon-o-aminoanilid*, $C_{15}H_{20}O_4N_4S_2$, aus 1 Mol. Trimethylenbissulfochlorid u. 2 Moll. o-Phenylendiamin in h. Bzl.; gelbliche Nadeln, aus verd. A., F. 152°; wl. in W., ll. in A.; l. in verd. Säuren, wird mit Na_2CO_3 wieder ausgefällt. — Die Darst. einer cycl. Verb. durch Wechselwrkg. von o-Phenylendiamin u. Trimethylenbissulfochlorid gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2144—50. 1925.) Busch.

W. Autenrieth und **Heinrich Hefner**, *Über Versuche mit Thiophosgen.* Das Thiophosgen tritt mit zweiwertigen Basen nur zum Teil so in Rk., wie die beiden P-haltigen Dichloride (vgl. vorst. Ref.). — Da Thiophosgen selbst gegen h. W. u. k. verd. Alkalien recht beständig ist, lassen sich mit Hilfe desselben allgemein Phenole nach Art der Benzoylierungsmethode in die entsprechenden Phenylester der Thiokohlensäure überführen. Ebenso glatt verlaufen die Verss. zwischen Lsgg. von Thiophenolen in verd. wss. NaOH mit Thiophosgen; andererseits gelang es nicht, Rkk. des Thiophosgens mit 2-wertigen Thioalkoholen unter Ringschluß zu verwirklichen. — Das Prinzip der Schotten-Baumannschen Benzoylierungsmethode läßt sich mit Vorteil auf Thiophosgen, Phenoxyphosphoroxydichlorid u. Diphenoxyphosphoroxymonochlorid übertragen.

$S:C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_4$ (—1,2) I

$S:C\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C_6H_4$ II

III

$S:C\langle{}^{NH}_{NH}\rangle(3,4)\,C_6H_3$ (I)·(I') C_6H_3 (3',4')$\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C:S$

Versuche. Das Verf. von Helfrich u. Reid (Journ. Americ. Chem. Soc. **43.** 591; C. **1921.** I. 932) zur Darst. von *Perchlormethylmercaptan* wurde abgeändert; es wird durch 30%ig. HCl u. $SnCl_2$ zu *Thiophosgen*, $SC\cdot Cl_2$, reduziert; Kp. 73—73,5°. — *Chlorthionameisensäureäthylester*, $S:C(OC_2H_5)Cl$, aus k. Thiophosgen u. A. u. Zusatz von Eiswasser; Kp. 136°. — *Diphenylthiocarbonat*, $C_{13}H_{10}O_2S = S:C(OC_6H_5)_2$, aus dem Phenol (2 Moll.) in 10%ig. NaOH + W. + 1 Mol. Thiophosgen; weiße

Blättchen, aus A., F. 106°. — *Di-β-naphthylthiocarbonat*, $C_{21}H_{14}O_2S$, weiße Blättchen, aus Bzl. oder Aceton, F. 212°. — *Brenzcatechinthiocarbonat* (*Thiokohlensäure-o-phenylenester*), $C_7H_4O_2S$ (I), B. unter Anwendung von 25%ig. Na_2CO_3-Lsg. anstatt NaOH; schwach rosa gefärbte Nadeln, aus A., F. 154°. — *Diphenyltrithiocarbonat*, $C_{13}H_{10}S_3 = S : C(SC_6H_5)_2$, aus Thiophenol (2 Moll.) + Thiophosgen (1 Mol.) in wss. NaOH, gelbrote Nadeln, aus A., F. 95°; ll. in A., Ä. Ist identisch mit dem von Rivier (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1.** 733; C. **1907.** II. 1159) aus Chlordithiophenylcarbonat u. Thiophenol-Na oder -Pb erhaltenen Deriv. — *Di-p-tolyltrithiocarbonat*, $C_{15}H_{14}S_3 = SC(SC_6H_4 \cdot CH_3)_2$, aus p-Tolylmercaptan u. Thiophosgen in verd. NaOH; gelbe Nadeln, aus verd. A., F. 115°; ll. in A., Ä. — *Thiocarbodihydrazid*, $CS(NH \cdot NH_2)_2$, aus Hydrazinhydratlsg. + Thiophosgen; Nadeln, aus W., F. 168°. — *Thiocarbanilid*, $SC(NH \cdot C_6H_5)_2$, aus 4 Moll. Anilin + 1 Mol. Thiophosgen; Blättchen, aus A., F. 153—154°. — *o-Phenylenthioharnstoff*, $C_7H_6N_2S$ (II), aus 2 Moll. o-Phenylendiamin + 1 Mol. Thiophosgen; schwach gelb gefärbte Blättchen, aus sd. A. + W., F. 295—298° (Zers.); von 270° starke Braunfärbung; fast unl. in W., sll. in A. — *Diphenylendithioharnstoff*, $C_{14}H_{10}N_4S_2$ (III) aus 2 Moll. Tetraminodiphenyl mit Thiophosgen in W., F. 233°, unl. in W. u. organ. Lösungsmm. — *Phenoxyphosphoroxydichlorid*, Kp.$_{14}$ 135—138°. — *Diphenoxyphosphoroxymonochlorid*, Kp.$_{14}$ 135—138°. Beides sind wasserhelle, stark lichtbrechende Fll., die durch k. W. langsam, durch sd. leicht gespalten werden. — *Phosphorsäurephenylesterdianilid*, $OP(OC_6H_5)(NH \cdot C_6H_5)_2$, aus wss. Anilinlsg. + Phenoxyoxyphosphordichlorid; Blättchen, aus A., F. 125°. — *Phosphorsäurediphenylestermonoanilid*, $OP(OC_6H_5)_2(NH \cdot C_6H_5)$, aus wss. Anilinlsg. u. Diphenoxyphosphoroxymonochlorid; Blättchen, F. 129°. — *Triphenylphosphat*, $OP(OC_6H_5)_3$, aus Phenol mit Phenoxyphosphoroxydichlorid in verd. wss. NaOH; desgleichen aber langsamer mit dem Monochlorid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2151—56. 1925. Freiburg i. B., Univ.) Busch.

Eric Leighton Holmes und **Christopher Kelk Ingold**, *Die Natur der alternierenden Wirkung von Kohlenstoffketten.* III. *Eine vergleichende Untersuchung der dirigierenden Eigenschaften von Sauerstoff- und Stickstoffatomen in aromatischer Substitution.* (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127.** 870; C. **1925.** II. 396.) Die Flürscheimsche Theorie der Affinitäten (vgl. Journ. f. prakt. Ch. **76.** 197 [1907]) verlangt, daß bei der Substitution in der Methylgruppe des *Toluols* (I), welche für sich nach o,p dirigiert, durch ein schwach ungesätt. Atom X (II), dieses weitere Substituenten ebenfalls nach o,p dirigiert, daß aber bei Einführung eines stark ungesätt. Atoms Y (III), dieses den ungesätt. Charakter des Phenylkernes ausgleicht u. deshalb nach m dirigiert. O ist ein schwach ungesätt. Atom, N dagegen ein stark ungesätt., daraus folgt, daß *Benzylalkohole* (IV) weniger Neigung zur m-Direktion zeigen sollten, als *Benzylamine* (V), woran auch eventuelle Oxonium- oder Ammoniumsalzbildung nichts ändert. Andererseits verlangt die Polaritätstheorie für das Toluol (VI), daß Einführung eines schwach negativen Atoms P (VII) die Direktion nach o,p noch nicht aufhebt, wohl aber die Einführung eines stärker negativen Atoms Q (VIII), u. zwar nach m. Daraus folgt, daß Benzylamine eine geringere Neigung zur m-Direktion zeigen sollten, als Benzylalkohole, indem N schwächer negativ ist als O. Diese Verhältnisse werden auch durch B. von Oxonium- oder Ammoniumsalzen nicht geändert. Es folgt aus diesen Überlegungen, daß die Direktionskraft von Benzylalkoholen u. Benzylaminen geeignet ist, zwischen den beiden genannten Theorien zu entscheiden. Vff. stellen die experimentellen Resultate der Substitution an Benzylalkoholen des Typus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OA$ wie folgt zusammen:

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OA$	A·OH	Resultat
A — Alkyl	s-Tribromphenol	p
	m,m-Dinitro-p-kresol	p

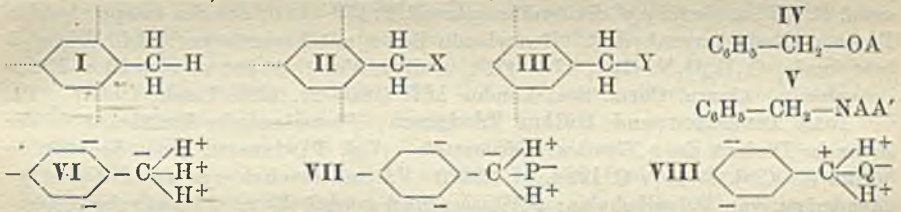
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OA$	$A \cdot OH$	Resultat
A — Acyl	Essigsäure	p
$A \cdot OH$ — schwache Säure . .		
$A \cdot OH$ — starke Säure . . .	Pikrinsäure	p
	Salpetersäure	p

woraus folgt, daß bei den genannten Verbb. o,p-Substitution überwiegt u. daß Oxoniumsalzbildung keine Erklärung für die Tatsachen ist. (Die Oxoniumsalzbildung wird durch Einführung starker Säuren $A = NO_2$ unterdrückt.) Die Verss. an Benzylaminen führen zu folgender Tabelle:

Substanz	Hauptprod.	Nebenprod.
Benzylamin	m	p*
Methylbenzylamin	m	p*
Dibenzylamin	m	p*
Methyldibenzylamin	p(o)	—
Acetylbenzylamid	p	m?
Acetylmethylbenzylamid	p	m?
Acetyldibenzylamid	p(o)	m
Diacetylbenzylamin	m	—

* Nur bei tiefen Tempp. wahrnehmbar.

woraus folgt, daß diese Verbb. vorwiegend nach m dirigieren, vorausgesetzt, daß Substitution über ein Salz der Base unter H_2O-Verlust ausgeschlossen wird. (Die Acetylverbb. dirigieren nach p, weil bei ihnen Substitution hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, über das Salz stattfindet.)

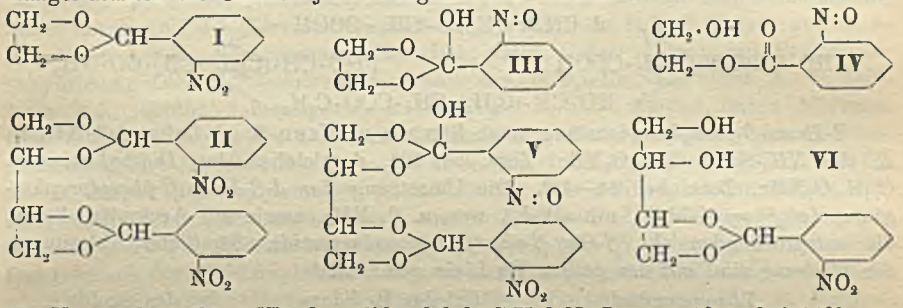


Versuche. *s-Tribromphenylbenzyläther*, aus A., F. 86—87°, liefert nitriert *s-Tribromphenyl-p-nitrobenzyläther*, $C_{13}H_8O_3NBr_3$, aus A., F. 145° (Vergleichspräparat aus p-Nitrobenzylchlorid u. s-Tribromphenolnatrium), o,p-Dinitrophenylbenzyläther liefert nitriert *o,p-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther*, aus Bzl., F. 198°. Benzylnitrat (aus Benzylchlorid u. $AgNO_3$) liefert nitriert *p-Nitrobenzylnitrat*, aus verd. A., F. 71°. Phthalbenzylimid liefert $^1/_2$ Stde. mit KOH gekocht *Phthalbenzylamidsäure*, $C_{15}H_{13}O_3N$, aus A., F. 155°, u. durch Hydrolyse mit HCl daraus Benzylamin. (Die Verb. läßt sich auch aus Hexamethylentetramin mit Benzylchlorid u. Verseifen mit HCl herstellen.) Benzylamin liefert bei der Nitrierung bei —10° *m-Nitrobenzylnitrat*, F. 210° (rein F. 214°), u. wenig *p-Nitrobenzylamin*, als *Acetylderiv.* isoliert, bei 100° quantitativ *m-Nitrobenzylamin*. o-Nitrobenzylchlorid liefert mit alkoh. NH_3 *o-Nitrobenzylamin*, als *Hydrochlorid*, $C_7H_9O_2N_2Cl$, aus W., F. 248°, isoliert, *Nitrat*, F. 173 bis 174° (Zers.). Analog auch *m-Nitrobenzylamin*, als *Hydrochlorid*, F. 250°, *Nitrat*, $C_7H_9O_5N_3$, F. 214° (Zers.), u. *p-Nitrobenzylamin*, *Hydrochlorid*, $C_7H_9O_2N_2Cl$, aus A., F. 224°, *Nitrat*, aus W., F. 180—181°, Aus Benzylamin u. p-Toluolsulfochlorid entsteht *p-Toluolsulfobenzylamid*, $C_{14}H_{15}O_2NS$, aus A., F. 114°, u. daraus mit Jodmethyl *p-Toluolsulfobenzylmethylamid*, $C_{15}H_{17}O_2NS$, aus A., F. 95°. Die Verseifung liefert *Methylbenzylamin*, Kp. 184—186°, *Hydrochlorid*, $C_8H_{12}NCl$, aus A., F. 195° (auch aus Methylamin u. Benzylchlorid). Die Nitrierung von Methylbenzylamin liefert *Methyl-p-nitrobenzylamin*, *Hydrochlorid*, $C_8H_{11}O_2N_2Cl$, F. 226°, u. *Methyl-m-nitrobenzylamin*, *Hydrochlorid*, $C_8H_{11}O_2N_2Cl$, aus A., F. 182°, *Nitrat*, F. 150°. Die

angeführten Verbb., sowie *Methyl-o-nitrobenzylamin*, *Hydrochlorid*, F. 175°, entstehen auch aus dem entsprechenden Nitrobenzylchlorid u. Methylamin. Die Nitrierung von Dibenzylamin bei —5° bis 0° liefert *m,m'-Dinitrodibenzylamin*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$, aus A., F. 83,5°, *Hydrochlorid*, F. 253°, *Nitrat*, F. 235° (Zers.), u. *p,p'-Dinitrodibenzylamin*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$, aus A., F. 93° (wl. in Ä. im Gegensatz zum m,m'-Deriv.). *Hydrochlorid*, F. 217—218°, *Nitrat*, F. 210—211° (Zers.). Ferner noch *o,o'-Dinitrodibenzylamin*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$, F. 101°, *Nitrat*, F. 200—203° (Zers.). Die angeführten Verbb. entstehen auch aus dem entsprechenden Nitrobenzylchlorid u. NH_3. *Methyldibenzylamin* (aus Benzylchlorid u. Methylamin) vom Kp. 290°, *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{16}NCl$, F. 200—201°, liefert nitriert *p,p'-Dinitrodibenzylmethylamin*, $C_{15}H_{15}O_4N_3$, *Hydrochlorid*, aus A., F. 204—205°, *Nitrat*, F. 146°, u. *o,o'-Dinitrodibenzylmethylamin*, $C_{15}H_{15}O_4N_3$, aus A., F. 63°, *Hydrochlorid*, F. 216°, *Nitrat*, F. 125° (Zers.). Die angeführten Verbb., sowie *m,m'-Dinitrodibenzylmethylamin*, $C_{15}H_{15}O_4N_3$, aus A., F. 83 bis 84°, *Hydrochlorid*, F. 223—224°, *Nitrat*, F. 163° (Zers.), entstehen auch aus dem entsprechenden Nitrobenzylchlorid u. Methylamin. Methylbenzylamin liefert mit Essigsäureanhydrid gekocht *Acetylmethylbenzylamid*, $C_{10}H_{13}ON$, aus Ä. + Lg., F. 41 bis 43°, Kp.$_{16}$ 155°. Die Nitrierung liefert das p-Nitroderiv. Ferner wurden hergestellt: *Acetyl-o-nitrobenzylmethylamid*, *Acetyl-m-nitrobenzylmethylamid*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, aus Bzl. + Lg., F. 56—57°, u. *Acetyl-p-nitrobenzylmethylamid*, aus Bzl. + Lg., F. 80 bis 81°. Dibenzylamin liefert mit Essigsäureanhydrid *Acetyldibenzylamid*, $C_{16}H_{17}ON$, Kp.$_3$ 194—195°. Die Nitrierung dieser Verb. liefert bei —5° 45% p, 20% m, 3% o; bei 30—50° 30% p, 40% m, Spur o; mit HNO_3 gekocht 20% p, 55% m. — *Acetyl-o,o'-dinitrodibenzylamid*, $C_{14}H_{15}O_5N_3$, aus Eg., F. 154°, *Acetyl-m,m'-dinitrodibenzylamid*, F. 146°, u. *Acetyl-p,p'-dinitrodibenzylamid*, F. 183—184°, aus den entsprechenden Basen u. Essigsäureanhydrid. Benzylamin liefert mit Essigsäureanhydrid *Diacetylbenzylamin*, $C_{11}H_{13}O_2N$, Kp.$_{30}$ 176—178°, u. diese Verb. nitriert u. verseift m-Nitrobenzylamin. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1800—21. 1925. Leeds, Univ.) Ta.

Ioan Tănăsescu und **Hélène Tănăsescu**, *Photochemische Reaktionen in der Reihe der Derivate des o-Nitrobenzylidenacetals.* (Vgl. Tănăsescu, Bulet. Societăţ. de Ştiinte din Cluj. **2**. 111; C. **1924**. II. 2827.) Vff. untersuchen weitere o-Nitrobenzylidenderivv. von Polyalkoholen: *o-Nitrobenzylidenglykol* (I) u. *Di-o-nitrobenzylidenerythrit* (II). I wurde durch Einw. von o-Nitrobenzaldehyd auf Glykol erhalten, schwach gelbliches Öl, Kp.$_{12}$ 174°. Die Kondensation fand erst bei 30-std. Erhitzen des Gemisches der Komponenten im geschlossenen Rohr auf 130—140° statt. Unter der Einw. des Lichtes färbt sich I grün; nach mehreren Stdn. beginnt Krystallisation; nach mehreren Tagen ist die ganze Fl. zu einer ziegelgelben krystallisierten M. erstarrt. Durch Umkrystallisation aus Bzl. oder Essigester wurde daraus III isoliert, weiße Krystalle, F. 128°, geschm. oder in Lsg. smaragdgrün. Die Ggw. einer Oxygruppe wurde durch das Benzoylderiv. bestätigt. Die Methylierung mit Dimethylsulfat ergab ein öliges Prod., aus dem keine definierte Verb. gewonnen werden konnte. Die außer III für das Umwandlungsprod. in Frage kommende Konst. IV wurde durch folgenden Konstitutionsbeweis für III unwahrscheinlich gemacht. Die Hydrolyse durch Kochen mit Säuren oder Basen ergab o-Nitrosobenzoesäure u. Glykol. Indirekt wurde die Konst. dadurch bestätigt, daß das Umwandlungsprod. keine der den primären Alkoholen eigentümlichen Rkk. gab. — Von den beiden stereoisomeren Formen von II (vgl. Rădulescu u. Tănăsescu, Bulet. Societăţ. Ştiinte din Cluj **2**. 216; C. **1924**. II. 2828) ist die *amphi-Form* (F. 193°) sogar in festem Zustande sehr empfindlich gegen diffuses Tageslicht; im Verlaufe von $^1/_2$ Stde. nimmt sie intensiv grüne Färbung an. Unter den gleichen Bedingungen ist die *anti-Form* (F. 238°) dagegen fast lichtunempfindlich; erst längere Einw. von diffusem Tageslicht (oder direkte Sonnenbestrahlung) verursacht Grünfärbung. Dieser Unterschied im Verh. der beiden Stereoisomeren ist in Lsg. noch größer. Beide

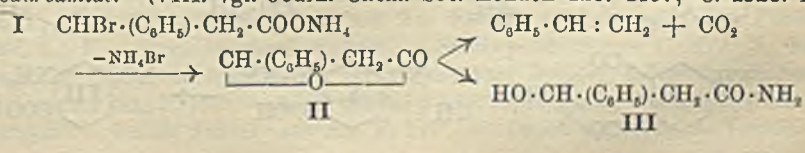
Isomere ergaben dasselbe Nitrosoderiv. V, welches in geschm. Zustande oder in Lsg. grün gefärbt ist. Offenbar muß die anti-Form zwei Umlagerungen durchmachen; zuerst erfolgt Stereoisomerisation zur amphi-Form, danach Strukturisomerisation zu V. Die Ggw. von nur einer Oxygruppe wurde durch die B. eines Monobenzoylderiv. bewiesen. Die Hdyrolyse von V ergab ein wasserlösliches Prod., F. 114°, dem die Konst. VI zuzuteilen ist. Dieses muß auch photochem. akt. sein, da es noch eine o-Nitrobenzylidengruppe enthält (vgl. die Regel von SACHS u. HILPERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3425; C. **1904**. II. 1213); wegen Materialmangel mußten die Unterss. jedoch abgebrochen werden.



Versuchsteil. *o-Nitrobenzylidenglykol*, $C_9H_9O_4N$ (I), aus 10 g (bei 140° entwässertem) Glykol u. 10 g o-Nitrobenzaldehyd durch 30-std. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf ca. 150°; beim Abkühlen bilden sich im Rohrinneren zwei Schichten, die obere enthält unverändertes Glykol u. W., die untere enthält das Reaktionsprod., Kp.$_{12}$ 174°, l. in allen gewöhnlichen Lösungsmm., außer W., unl. in Bisulfitlsg.; dem Reaktionsprod. beigemischter Nitrobenzaldehyd wird vor der Dest. durch Behandlung mit Bisulfit entfernt. — *Verb.* **III**, $C_9H_9O_4N$, aus I durch Sonnenbestrahlung, farblos, krystallisiert aus Bzl. oder Essigester, F. 128°. — *Benzoylderiv.*, $C_{16}H_{13}O_5N$, farblos aus Methylalkohol, F. 103—104°. — Beide Formen des *Di-o-nitrobenzylidenerythrits* für sich oder im Gemisch ergeben bei der Bestrahlung in gesätt. Chlf.-Lsg. dasselbe Umwandlungsprod. V, $C_{18}H_{16}O_8N_2$, das nach dem Verdampfen des Chlf. aus wenig Bzl. umkrystallisiert wird, amorphes Pulver, F. 120°; der in der benzol. Mutterlauge verbleibende Rest wird durch PAe gefällt. — *Benzoylderiv.*, $C_{25}H_{20}O_9N_2$, schwach gelblich, F. 92—93°, aus A. — *o-Nitrobenzylidenerythrit*, $C_{11}H_{13}O_6N$ (VI), aus V durch Hydrolyse mit alkoh.-wss. NaOH, farblose Krystalle aus Bzl., F. 114°. (Bulet. Societăţ. de Ştiinte din Cluj. **2**. 369—82. 1925.) ZANDER.

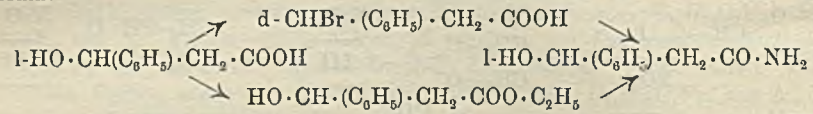
Yukichi Osaka und **Kinji Ando**, *Über die Verbindungen zwischen Benzoesäure und Harnstoff.* DESSAIGNES hat eine Verb. von Harnstoff u. Benzoesäure der Zus. $2\,CO(NH_2)_2 \cdot C_6H_5 \cdot COOH$ beschrieben (Jahrb. der Fortschritte der Chemie **1857**. 545), welche aus der alkoh. Lsg. der Komponenten ausfällt. Genauere Unterss. lassen die Existenz dieser Verb. zweifelhaft erscheinen, indem Harnstoff u. Benzoesäure in absol. A. gel. bei 0, 25 u. 40° nicht miteinander reagieren. (Memoirs Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ. **5**. 169—72. 1921. Sep.) TAUBE.

George Senter und **Allan Miles Ward**, *Untersuchungen über die Waldensche Umkehrung.* IX. *Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Vorzeichen des Reaktionsproduktes der Umwandlung von β-Brom-β-phenylpropionsäuren in β-Oxy-β-phenylpropionsäureamide.* (VIII. vgl. Journ. Chem. Soc. London **125**. 2137; C. **1925**. I.



47.) β-Brom-β-phenylpropionsäure liefert mit konz. NH_3 β-Oxy-β-phenylpropionsäureamid, Styrol, NH_4Br u. $(NH_4)_2CO_3$. Die Rk. verläuft wahrscheinlich wie oben.

Vff. haben *rac. β-Brom-β-phenylpropionsäure* mit alkoh. NH_3, Acetonitril u. fl. NH_3 zur Rk. gebracht u. in allen Fällen III erhalten, ohne jedoch das Lacton II fassen zu können. Wurde als Ausgangsmaterial eine aktive Säure verwandt, so zeigte das resultierende Säureamid entgegengesetztes Vorzeichen, jedoch dasselbe Vorzeichen wie die ursprüngliche Oxysäure (vgl. MC KENZIE, RULE u. MARTIN, Journ. Chem. Soc. London **105**. 1588; C. **1914**. II. 626), somit ergibt sich folgendes Schema:

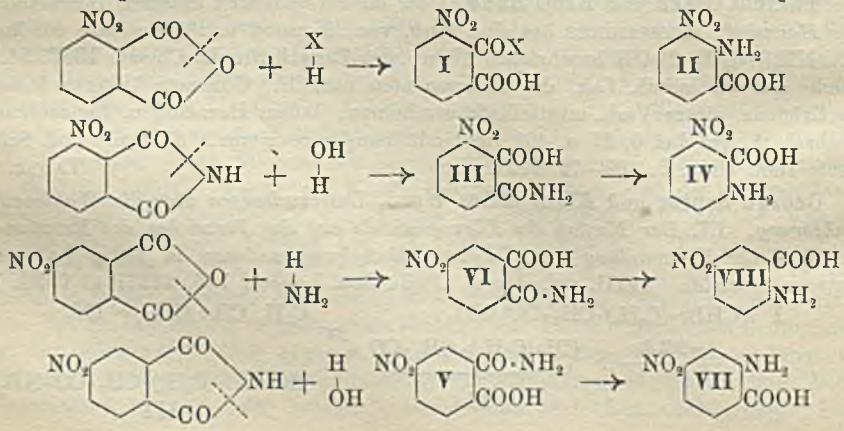


β-Brom-β-phenylpropionsäure (nach SENTER u. WARD [l. c.]) liefert mit NH_3 in Ä. das *NH_4-Salz*, $C_9H_{12}O_2NBr$, Zers. bei 60°, desgleichen das *Diäthylaminsalz*, $C_{13}H_{20}O_2NBr$, Zers. bei 44—45°. Die Umsetzung der *d-β-Brom-β-phenylpropionsäure*, $[\alpha]_D^{18} = +74,6°$, mit alkoh., wss. u. fl. NH_3, sowie mit Acetonitril liefert die entsprechenden akt. *β-Oxy-β-phenylpropionsäureamide*. Sämtliche Ablesungen der Drehung sind mit der gelben Hg-Linie gemacht.

Lösungsmittel	[α] der Br-Säure	[α] des Amids
Flüssiges NH_3	+74,6°	—27,5°
Alkoholisches NH_3	—75,1°	+24,3°
Acetonitril	+81,7°	—28,2°
Wässriges NH_3	—85,0°	+27,8°

(Journ. Chem. Soc. London **127**. 1847—51. 1925. London, BIRKBECK Coll.) TAUBE.

Ernest Chapman und **Henry Stephen**, *Die Herstellung von Phthalamidsäuren und ihre Umwandlung in Anthranilsäuren.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 885; C. **1925**. II. 397.) Phthalamidsäuren entstehen aus W. u. Phthalimiden oder aus Phthalsäureanhydriden u. NH_3, wobei a.-Phthalsäureanhydride ein oder zwei isomere Phthalamidsäuren liefern können. Vff. untersuchen diese Verhältnisse bei den 3- u. 4-Nitrophthalsäureanhydriden u. vergleichen die Resultate mit den entsprechenden Reaktionsprodd. der Phthalimide mit W. 3-Nitrophthalsäureanhydrid liefert ausschließlich 3-Nitrophthalamidsäure (I) (X = NH_2) u. aus dieser mit NaOCl Nitroanthranilsäure (II), während 3-Nitrophthalimid 6-Nitrophthalamidsäure (III) liefert. 4-Nitrophthalsäureanhydrid gibt ein nicht zu trennendes Gemisch von 4- u. 5-Nitrophthalamidsäuren (V u. VI). Aus diesen entstehen die 4- u. 5-Nitro-



anthranilsäuren VII u. VIII in einem Verhältnis von 2 : 3, während 4-Nitrophthalimid dieselben Säuren in einem Verhältnis 4 : 1 liefert.

Phthalsäureanhydrid liefert mit wss. NH_3 in der Wärme *phthalamidsaures NH_4*, $C_8H_{10}O_3N_2$, daraus mit HCl *Phthalamidsäure*, F. 149° unter H_2O-Verlust, Wiedererstarren bei 155° u. F. (Phthalimid) 231°. Mit NaOCl entsteht aus der Säure leicht Anthranilsäure vom F. 145°. 4,5-Dibromphthalsäureanhydrid, F. 204 bis 208°, liefert wie oben *4,5-Dibromphthalamidsäure*, $C_8H_5O_3NBr_2$, F. 215—216°, *NH_4-Salz*, F. 227°, Wiedererstarren wenige Grade höher, F. (4,5-Dibromphthalimid) 242—245°. *4,5-Dibromphthalimid*, aus A. F. 242—243°. 4,5-Dibromphthalamidsäure liefert mit NaOCl *4,5-Dibromanthranilsäure*, aus verd. A. F. 244° (Zers.), unl. in k. W., ll. in organ. Lösungsmm. außer Bzl., Chlf. u. Lg. Daraus mit Essigsäureanhydrid *4,5-Dibrom-2-acetylaminobenzoesäure*, $C_9H_7O_3NBr_2$, aus verd. A. F. 240°. 3- u. 4-Nitrophthalsäureanhydride F. 163—164° u. 115° werden durch Nitrieren von Phthalsäureanhydrid u. Dest. (22 mm) der Nitrophthalsäuren gewonnen. *3-Nitrophthalamidsäure* (I), F. 168—174°, wl. in k. W., l. in h. W., *NH_4-Salz*, F. 172° (Zers.), daraus 3-Nitrophthalimid, F. 217—218°. Aus 3-Nitrophthalamidsäure entsteht mit NaOCl *3-Nitroanthranilsäure*, aus W. F. 208—209°, mit Essigsäureanhydrid daraus *3-Nitro-2-acetylaminobenzoesäure*, $C_9H_8O_5N_2$, aus W. oder Eg. F. 180—181°. Das Gemisch der 4,5-Nitrophthalamidsäuren (s. o.) liefert mit NaOCl *4-Nitroanthranilsäure*, F. 269°, *Hydrochlorid*, *4-Nitro-2-acetylaminobenzoesäure*, F. 217° u. *5-Nitroanthranilsäure*, aus verd. A. F. 280°, *5-Nitro-2-acetylaminobenzoesäure*, F. 216—217°. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1791—97. Manchester, Univ.) Taube.

Oscar L. Brady, William G. E. Quick und **Walter F. Welling**, *Nitrierung von Phthal- und Succin-p-tolil.* Vff. nitrierten die *Succinyl-*, *Phthalyl-*, *3-Nitrophthalyl-* u. *Tetrachlorphthalylverbb. des p-Toluidins*, sowie *Phthalanil* u. *Succinanil* mit rauchender HNO_3. Die Anile gaben fast ausschließlich *p-Nitroanilin*, die Tolile als Hauptprod. *2-Nitro-p-toluidin*. Die zweibas. Acylgruppe scheint die Aminogruppe nicht genügend zu beeinflussen, um m-Substitution zu ermöglichen, aber ihren richtenden Einfluß beim p-Toluidin so herabzusetzen, daß der Einfluß der verhältnismäßig schwach dirigierenden Methylgruppe in den Vordergrund rückt. Die Natur des zweibas. Säurerests beeinflußt das Mengenverhältnis der entstehenden Isomeren nicht erheblich.

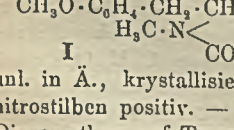
Experimentelles. Für das System *2-Nitro-p-toluidin* (F. 74,8°) - *3-Nitro-p-toluidin* (F. 116,7°) wird das Schmelzdiagramm gegeben. Eutekt. Punkt 56,1—56,2°. In der Nähe des eutekt. Punktes war die Krystallisation sehr langsam, der Erstarrungspunkt (E.) wurde leicht übersehen.

Versuche. *Phthal-p-tolil*, aus p-Toluidin u. Phthalsäureanhydrid (2 Stdn., Wasserbad). Das Phthal-p-tolil wurde in kleinen Anteilen in die 10fache Menge eisgekühlte HNO_3 (D. 1,5) eingetragen, das Gemisch nach 10 Min. auf Eis gegossen u. mit 2-n. NaOH verseift. Das Gemisch von Nitrotoluidinen zeigte E. 59,9°, entsprechend 76% *2-Nitrotoluidin*. Das Nitrierungsprod. zeigte infolge Ggw. geringer Mengen von Dinitrotoluidinen den E. 55,1°. — Das Gemisch gab beim Acetylieren u. Umkrystallisieren aus 50%ig. A. 2-Nitroacettoluid, beim Verseifen der Krystallisationsmutterlaugen wenig *3-Nitro-p-toluidin*. — Die unverseifte Phthalylverb gab, aus Bzl. umkrystallisiert, *Phthal-2-nitro-p-tolil*. — *Succin-p-tolil*, aus Bernsteinsäureanhydrid u. p-Toluidin bei 150°, gab, wie oben behandelt, wenig Amin; das Prod. zeigte E. 65,2°, entsprechend 84% 2-Nitro-p-toluidin. — *Phthal-2-nitro-p-toluidsäure*, $C_{15}H_{12}O_5N_2$, aus Phthal-2-nitro-p-tolil mit 2-n. NaOH; schwach gelbliches Pulver aus verd. A.; F. u. Zers. unscharf ca. 160°. — *Succin-p-toluidsäure*, $C_{11}H_{12}O_5N_2$, bei der Darst. ist Erwärmen über 50° zu vermeiden. Fast farblose, federartige Nadeln aus A. + wenig Bzl., F. 163°. — *3-Nitrophthal-p-tolil*, $C_{15}H_{10}O_4N_2$, aus 3-Nitrophthalsäureanhydrid. Gelbes Pulver aus A., F. 149°. — Durch Nitrieren u. Verseifen

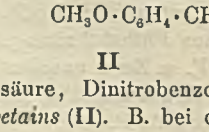
entsteht ein Prod. vom E. 65,1°, entsprechend 84,5% 2-Nitro-p-toluidin. — Bei der Nitrierung von *Succinanil* u. *Phthalanil* wurde nach Verseifung des Prod. reines p-Nitroanilin gewonnen; m-Nitroanilin war in der Mutterlauge nicht nachzuweisen. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2264—67. 1925. London, Univ. Coll.) Ostertag.

Leonard H. Cretcher und **W. H. Pittenger**, *Glykolester gewisser aromatischer Säuren.* Zweck der vorliegenden Unterss. ist die Aufklärung der Beziehungen zwischen Konst. u. pharmakolog. Wrkg., besonders der Ersatz von H oder Alkyl durch die β-Oxyäthylgruppe. Hierzu wurden einige β-Oxyäthylester nach folgendem Schema dargestellt: 1 Mol. des sorgfältig getrockneten Na-Salzes der betreffenden Säure wurde mit 3 Moll. Äthylenchlorhydrin vermischt u. nach Zusatz von Diäthylamin im Gewichte von 1% der angewandten Na-Salzmenge unter Rühren im Ölbad erhitzt. Bei den meisten Säuren wurde 4 Stdn. auf 130°, bei der Phenylcinchoninsäure 2 Stdn. auf 160° erhitzt. — *Benzoesäure-β-oxyäthylester*, $C_9H_{10}O_3$, Kp.$_{21}$ 173°, D.$_{15}^{15}$ 1,0937, Ausbeute 85%. — *Phenylurethan*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCO \cdot C_6H_5$, F. 115°, aus A. — *Salicylsäure-β-oxyäthylester*, $C_9H_{10}O_4$, Kp.$_{12}$ 172°, D.$_{15}^{15}$ 1,2537, Ausbeute 75%. — *Phenylcinchoninsäure-β-oxyäthylester*, $C_{18}H_{15}O_3N$, F. 90°, Ausbeute 70%. — *p-Nitrobenzoesäure-β-oxyäthylester*, $C_9H_9O_5N$, F. 77°, Ausbeute 83%. — *p-Aminobenzoesäure-β-oxyäthylester*, F. 132°, Ausbeute 80%, aus vorigem durch Red. mit Eisenpulver in wss. Lsg. (+ etwas konz. HCl) (bei 50—60°). — *Hydrochlorid*, $C_9H_{11}O_3N \cdot HCl$, F. 162—163° (Zers.). — *Glykoldibenzoat*, $C_{16}H_{14}O_4$, aus dem Monoglykolester durch Dest. unter Atmosphärendruck, Kp. 335°, F. 73°, aus Methylalkohol; der niedrigsd. Anteil des Reaktionsprod. erwies sich als Äthylenglykol. Diese Rk. scheint den Monoglykolestern gemeinsam zu sein. *Glykoldi-p-nitrobenzoat*, $C_{16}H_{12}O_8N_2$, F. 140°, u. *Glykoldisalicylat*, $C_{16}H_{14}O_6$, F. 78,5°, wurden analog aus den Monoestern gewonnen (einige Min. auf ca. 300° erhitzen). Die Ausbeuten sind prakt. quantitativ. Der Mono-p-aminoester zers. sich beim Erhitzen, bevor die zur B. des Diesters erforderliche Temp. erreicht ist. — Physiolog. Verh. des p-Aminobenzoesäure-β-oxyäthylesters: Giftigkeit = $^1/_{11}$ der Giftigkeit des Novocains. Weder die freie Base noch das Hydrochlorid wirkt beim Kaninchenauge anästhet. Subcutan injiziert, ist das Hydrochlorid dem Novocain in der anästhet. Wrkg. annähernd gleichwertig, wirkt jedoch langsamer. Wegen der lokalen Nebenwrkgg. (Ödeme, Transsudate u. Nekrose) ist es als Lokalanästheticum nicht geeignet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2560—63. 1925. Pittsburgh [Penn.], Mellon Inst. of Indust. Research u. Univ. of Pittsburgh.) Zander.

Emil Abderhalden und **Ernst Schwab**, *Methylierung von Tyrosin. O-Methyläther des Tyrosinmethylesters*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COO \cdot CH_3$. B. bei der Einw. von Diazomethan auf Tyrosin in alkoh. äth. Suspension neben der N-Methylverb. (vgl. weiter unten). Das nach dem Abdampfen des Lösungsm. zurückbleibende Öl wird mit Ä. aufgenommen, wodurch ein Teil ungel. zurückbleibt u. unter vermindertem Druck destilliert. Kp.$_{12}$ 158°, gelblich gefärbtes Öl, Ausbeute 0,4 g aus 4 g Tyrosin. Millonsche Rk. beim Erwärmen, Ninhydrinrk. nach längerem Kochen positiv. HCl-Salz, $C_{11}H_{16}O_3NCl$, voluminöse M., ll. in W., Ä. u. Chlf., unl. in Ä., sehr hygroskop. Kugelige Krystalle aus A. + Ä., F. unterhalb 100°. — *O-Methyläther des N-Methyltyrosinmethylesters.* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH(CH_3)COO \cdot CH_3$. Der in Ä. unl. Anteil der Tyrosinmethylierung (vgl. weiter oben). Wird aus A. umgelöst. Beim Erhitzen sublimiert das *Anhydrid* (I). L. in A. u. Chlf., unl. in Ä., krystallisiert nicht. Rkk. mit Pikrinsäure, Dinitrobenzoesäure u. Dinitrostilben positiv. — *O-Methyläther des Tyrosinbetains* (II). B. bei der Einw. von Diazomethan auf Tyrosin bei Ggw. von W. neben geringen Mengen O-Methyläther



I



II

des Tyrosinesters. Feine Nädelchen aus A. + Ä., sll. in W., ll. in A., Chlf., unl. in Ä., F. 222° (Zers.). HCl-Salz, $C_{13}H_{20}O_3NCl$, rosettenförmige Nadeln. F. 107°. Pt-Salz, $C_{13}H_{29}O_3N \cdot PtCl_4$, quadrat. Tafeln, Zers. bei 232°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 17—22. 1925. Halle a. S., Univ.) GUGGENHEIM.

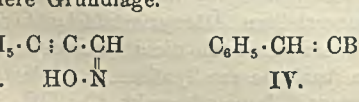
E. Puxeddu, *Chlorierung von Tetramethylenpolymeren.* (Vgl. Gazz. chim. ital. **50**. I. 149; C. **1920**. III. 279.) Fortsetzung der Unterss. über die Konst. der Polymeren von olefin. Phenolen u. Phenoläthern. Die Abwesenheit von doppelten Bindungen im Mol. der polymeren Prodd. ergibt sich aus dem Umstande, daß die Polymeren mit Cl keine Additionsprodd., sondern nur Substitutionsprodd. bilden. Letztere gestatteten jedoch keine weiteren Unterss. über ihre Konst., da sie nur als pulverige, amorphe Verbb. erhalten wurden, deren FF. nicht konstant waren. Die Chlorierung wurde bei folgenden Verbb. untersucht: *Di-i-eugenol* (aus i-Eugenol durch Einw. von konz. HCl, prismat. Nadeln aus A., F. 180°) u. seinem *Dimethyl-* u. *Diäthyläther* (aus Di-i-eugenol mit Methyl- bezw. Äthylsulfat, farblose Nadeln aus verd. A., F. 106°, bezw. prismat. Nadeln, F. 130°), sowie *Di-i-safrol*, F. 92° (aus i-Safrol in äth. Lsg. durch Einw. von gasförmigem HCl in Ggw. von sublimiertem $FeCl_3$). Die Chlorierungen wurden bei verschiedenen Tempp. (bei Zimmertemp. mit Chlf., bei 76° mit CCl_4 oder bei 140° mit Xylol als Lösungsm.) ausgeführt. — Den Polymeren kommt offenbar die Konst. von Tetramethylenverbb. (cyclo-Butanderivv.) zu, die durch Verknüpfung zweier Äthylenbindungen entstanden sind:

$$\begin{matrix} HRC{=}CRH \\ HRC{=}CRH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HRC{-}CRH \\ | \qquad | \\ HRC{-}CRH \end{matrix}.$$

Hexachlordi-i-eugenol, $C_{20}H_{18}O_4Cl_6$, aus Di-i-eugenol durch Chlorierung bei Zimmertemp., 76° oder 140°, gelbrote, amorphe M., zers. sich bei 105°, ohne zu schmelzen. — *Hexachlordi-i-eugenoldimethyläther*, $C_{22}H_{22}O_4Cl_6$, aus Di-i-eugenoldimethyläther durch Chlorierung bei Zimmertemp., wurde nicht rein erhalten, enthielt geringe Beimengungen eines Tetrachlorderiv. — *Tetrachlordi-i-eugenoldiäthyläther*, $C_{24}H_{26}O_4Cl_4$, aus Di-i-eugenoldiäthyläther bei Zimmertemp., amorph, zers. sich bei 85°, ohne zu schmelzen. — *Hexachlordi-i-safrol*, $C_{20}H_{14}O_4Cl_6$, aus Di-i-safrol in Chlf. bei gewöhnlicher Temp., orangegelbes Pulver, F. 100—123° (Zers.). (Gazz. chim. ital. **55**. 604—10. 1925. Cagliari, Univ.) ZANDER.

K. v. Auwers und **B. Ottens**, *Über einige Derivate des Phenylpropiolaldehyds und des α-Bromzimtaldehyds.* Vff. haben untersucht, ob sich die Semicarbazone, Phenylhydrazone u. Oxime der genannten Aldehyde in die entsprechenden heterocycl. Verbb. umlagern lassen. — Aus *Phenylpropiolaldehyd* (I) u. Semicarbazidacetat erhielten MOUREU u. DELANGE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 1338 [1904]) eine Verb. vom F. 137—138°, die sie als 5-Phenylpyrazol-1-carbonamid auffaßten. Dies hat sich als Irrtum erwiesen, denn es entstehen die beiden *raumisomeren Semicarbazone*, FF. 193—194° u. 132—134°. Ersteres ist die labile Form u. wird von Säuren, am besten Eg., in die andere übergeführt. Von sd. 2-n. H_2SO_4 werden sie n. verseift, u. bei der $KMnO_4$-Oxydation liefern sie reichlich Benzoesäure, die stabile Form leichter als die andere. Alle Verss., sowohl mit alkal. wie mit sauren Agenzien, eine der beiden Formen in das Pyrazol umzulagern, waren erfolglos. Infolgedessen bleibt die Konfigurationsfrage noch offen. — Vff. versuchten nun, mittels des von CLAISEN u. LIESKE (Dissert., Kiel [1908]) dargestellten *Äthoxyzimtaldehyddiäthylacetals* zum Ziel zu gelangen, dessen Konst. allerdings noch nicht feststand. Lag die β-Äthoxyverb. vor, so mußte sie sich — in Analogie zur Synthese des 5-Methylpyrazol-1-carbonamids (vgl. v. AUWERS u. DANIEL, Journ. f. prakt. Ch. **110**. 244; C. **1925**. II. 1759) — in 5-Phenylpyrazol-1-carbonamid überführen lassen. Indessen widersteht das aus dem Acetal erhaltene Semicarbazon, ident. mit dem des freien Aldehyds (LIESKE), allen Ringschlußverss. Der Mißerfolg beruht darauf, daß in dem

Acetal die *α-Äthoxyverb.*, $C_6H_5 \cdot CH : C(OC_2H_5) \cdot CH(OC_2H_5)_2$, vorliegt. Dafür sprechen nicht nur die hohen $E\Sigma$-Werte, sondern es ließ sich auch auf chem. Wege beweisen. Das Semicarbazon liefert nämlich nach Verseifung der OC_2H_5-Gruppe mit einem weiteren Mol. Semicarbazid ein mit *Benzylglyoxaldisemicarbazon* ident. Prod. Ebenso ist das direkt aus dem Acetal gewonnene *p,p'-Dinitrophenylosazon* (F. 275—276°) ident. mit dem Präparat aus Benzylglyoxal (vgl. Dakin u. Dudley, Journ. Biol. Chem. **18**. 42; C. **1914**. II. 578). Die Anlagerung von A. an das Acetal von I führt also zur *α*-Äthoxyverb., die an Phenylpropiolsäureester zur *β*-Äthoxyverb. Das ist im Sinne der Claisenschen Regel, nach welcher das negativere Radikal (im ersten Falle C_6H_5, im zweiten $CO_2C_2H_5$) das OC_2H_5 von sich abdrängt. — Auch das *Semicarbazon des α-Bromzimtaldehyds* (II) gibt kein heterocycl. Prod., es ist gegen sd. Eg. beständig u. geht mit h. alkoh. Alkali in das labile Semicarbazon von I über. — Ebenfalls negativ verliefen Verss. mit den *Phenylhydrazonen von* I (Lieske) *u.* II (Zincke u. v. Hagen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 1815 [1884]). Letzteres geht mit alkoh. Lauge — wie das Semicarbazon — in das labile Phenylhydrazon von I über. Übrigens widersetzen sich auch die *Phenylhydrazone des α-Äthoxy- u. α-Methylzimtaldehyds* der Umlagerung durch sd. Eg., nicht jedoch das des *α-Methylbenzalacetons* (Unterschied zwischen Aldehyden u. Ketonen). — Im Gegensatz zu diesen Mißerfolgen lagert sich das *Methylhydrazon von* I so leicht in *1-Methyl-5-phenylpyrazol* (v. Auwers u. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 539; C. **1925**. I. 1989) um, daß es nicht faßbar ist. Dieselben Autoren haben gezeigt, daß dieses Pyrazol auch aus II u. Methylhydrazin leicht erhältlich ist. Die Natur der hierbei vorübergehend gebildeten Krystalle wurde inzwischen ebenfalls aufgeklärt, es handelt sich um das *Hydrazonhydrat*, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$. Es zers. sich an der Luft schnell unter Verlust von H_2O (vor oder nach Ringschluß?) u. teilweiser Isomerisierung zum Pyrazolin. Bei der langsamen Zers. unter Ä. bilden sich hauptsächlich 1-Methyl-5-phenylpyrazol, daneben II u. Methylhydrazinbromhydrat. Aus der B. des Hydrazonhydrats folgt, daß die Umsetzung der Komponenten mit einer Verknüpfung der CHO- u. NH_2-Gruppen beginnt. — Das *Oxim von* I wird schon von einer Spur Alkali in *α-Phenylisoxazol* umgelagert u. geht mit Acetanhydrid in *Phenylpropiolsäurenitril* über (Claisen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3671 [1903]), was Vff. bestätigt haben. Man darf ihm die Raumformel III erteilen, da die Berührung mit Alkali kaum Umlagerung einer Oximform in die andere bewirken dürfte. Dagegen ist das *Oxim von* II unverändert l. in k. NaOH, liefert keine heterocycl. Verb., wohl aber ein *Acetylderiv.*, u. geht erst mit sd. Acetanhydrid in *α-Bromzimtsäurenitril* über. Man muß ihm daher die Raumformel IV geben. Nach Erwärmen mit NaOH fällt Säure III aus unter sofortiger Umlagerung des zu erwartenden syn-Oxims in die anti-Form. — Wenn die Raumformeln III u. IV richtig sind, würde — im Widerspruch mit der herrschenden Ansicht, aber entsprechend der Meisenheimerschen Auffassung von der Beckmannschen Umlagerung — das anti-Oxim leichter W. abspalten als das syn-Oxim. Demgemäß wären die Raumformeln vieler Aldoxime zu vertauschen (vgl. dazu Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 446; C. **1924**. I. 2351). Allerdings ist die hier für die Konfigurationsbest. benutzte relative Leichtigkeit des Ringschlusses keine unbedingt sichere Grundlage.



Versuche. *Phenylpropiolaldehyd*, C_9H_6O (I). Darst. nach Moureu u. Delange (l. c.). Kp.$_{10}$ 105 bis 108°, D.$^{15,8}_{4}$ 1,0639, $n_{He}^{15,8}$ = 1,60717, $E\Sigma$ für $\alpha = +2{,}95$, für $\gamma - \alpha = +120\%$. — *Semicarbazone*, $C_{10}H_9ON_3$. Trennung mit wenig sd. Bzl., wobei die labile Form zurückbleibt: Nadeln aus Bzl., F. 193 bis 194°, ll. in Eg., zwl. in Bzl., A., CH_3OH, unl. in PAe. Stabile Form: fein-

krystallin. Pulver aus Bzl. oder A., F. 132—134°, sonst dem anderen ähnlich. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{15}H_{11}O_2N_3$, gelbes Pulver, F. 133—135°, ll. in A., Eg., Bzl., unl. in Lg. — *α-Äthoxyzimtaldehyddiäthylacetal*, $C_{15}H_{22}O_3$. Aus dem Diäthylacetal von I u. $NaOC_2H_5$-Lsg. (Rohr, 140°, 5—6 Stdn.). Kp.$_{14}$ 158—160°, D.$^{18,1}_4$ 0,9937, $n_{He}^{18,1}$ = 1,51665, $E\Sigma$ für α = +1,44, für $\gamma-\alpha$ = +54%. — *Semicarbazon*, F. 151—152°. — *Benzylglyoxal-α-semicarbazon*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$. Aus dem vorigen in A. + konz. HCl (Wasserbad). Blättchen aus A., F. 168—169°, ll. in Aceton, zl. in A., CH_3OH, wl. in Chlf., Bzl., l. in NaOH (gelb). — *Disemicarbazon*, $C_{11}H_{14}O_2N_6$. Aus dem vorigen oder aus Benzylglyoxal. Krystallin. Pulver aus A., F. 238°, unl. in Ä., Bzl., wl. in Aceton, zl. in A., CH_3OH, ll. in Eg. — *α-Bromzimtaldehydsemicarbazon*, $C_{10}H_{10}ON_3Br$, gelbliche Flitter, F. 206—207°, ll. in Eg., zl. in A., wl. in Bzl. — *Methylhydrazonhydrat*, $C_{10}H_{13}ON_2Br$. Aus II u. freiem Methylhydrazin in Ä. bei —15°, mit PAe. waschen. Krystallin. Pulver, F. 45—50°, in Kältemischung beständig. Säuren spalten in die Komponenten. — *4-Brom-1-methyl-5-phenylpyrazolinbromhydrat*, $C_{10}H_{11}N_2Br,HBr$. Aus den Zers.-Prodd. des vorigen. F. 129 bis 130°. — *α-Bromzimtaldoxim*, aus A., F. 144°. Gibt mit HCl-Gas in Ä. ein gelbes Pulver, ist aus diesem regenerierbar. — *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{10}O_2NBr$. Mit schwach w. Acetanhydrid. Seidige Nadeln aus PAe., F. 81—82°, ll. in A., Ä., Aceton, wl. in PAe. Mit k. alkoh. NaOH n. verseifbar. — *α-Bromzimtsäurenitril*, C_9H_6NBr, gelbes Öl, Kp.$_{15}$ 144—145°, D.$^{19,0}_4$ 1,4640, $n_{He}^{19,9}$ = 1,63134, $E\Sigma$ für α = +1,54, für $\beta-\alpha$ = +103%. — *Zimtsäurenitril*, C_9H_7N, Kp. 254—255°, Kp.$_{18}$ 135°, D.$^{20,2}_4$ 1.0304, $n_{He}^{20,2}$ = 1,59467, $E\Sigma$ für α = +2,16, für $\beta-\alpha$ = +98%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2060—71. 1925. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

Michele Giua, *Über die Polymerisation einiger Derivate des Cinnamylidenacetophenons.* Durch Kondensation des *m-Nitroacetophenons* mit *Zimtaldehyd* u. *p-Methoxyzimtaldehyd* wurden *Cinnamyliden-m-nitroacetophenon* bezw. (*p-Methoxycinnamyliden*)-*m-nitroacetophenon* dargestellt. Das erste Kondensationsprodukt bildet unter dem Einfluß von Sonnenstrahlen oder ultraviolettem Licht kein dimeres Produkt, sondern verharzt. Die Nitrogruppe gehört hiernach ebenso wie die Acetylaminogruppe (vgl. GIUA u. BAGIELLA, Gazz. chim. ital. **51.** II. 116; C. **1921.** III. 1413) zu den harzbildenden Gruppen (vgl. EIBNER, Ztschr. f. angew. Ch. **36.** 33; C. **1923.** II. 752). — Außerdem gelangten die binären Systeme des *Cinnamylidenacetophenons* mit o- u. p-Chlornitrobenzol, p-Bromnitrobenzol, m-Dinitrobenzol, 1,2,4-Bromdinitrobenzol, p-Aminoacetophenon u. Thymochinon zur Unters.

Versuchsteil. *Cinnamyliden-m-nitroacetophenon*, $C_{17}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus m-Nitroacetophenon in alkoh. Lsg. u. Zimtaldehyd (+ wss. NaOH), gelbe, leuchtende Prismen aus Bzl., F. 135—136°; gibt mit konz. H_2SO_4 himbeerrote Färbung; bildet in Chlf.-Lsg. unter dem Einfluß von Sonnenlicht oder ultravioletten Strahlen ein kolophoniumähnliches Harz, F. 65—70°, ll. in Chlf., Bzl., Aceton u. CS_2, wl. in A. u. PAe. — *Tetrabromid*, $C_{17}H_{13}O_3NBr_4$, aus dem Keton u. Br in Chlf.-Lsg., weiße Lamellen, F. 203—204° (Zers.). — (*p-Methoxycinnamyliden*)-*m-nitroacetophenon*, $C_{18}H_{15}O_4N$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus m-Nitroacetophenon in alkoh. Lsg. u. p-Methoxyzimtaldehyd (+ wss. NaOH), gelbe Nadeln aus A., F. 157—158°, gibt mit konz. H_2SO_4 rotviolette Färbung. — Binäre Systeme des *Cinnamylidenacetophenons*: a) mit *o-Chlornitrobenzol*: Eutekticum bei 24% Keton, E. 25,8°; b) mit *p-Chlornitrobenzol*: Eutekticum bei 43% Keton, E. 54,8°; c) mit *p-Bromnitrobenzol*: Eutekticum bei 60% Keton, E. 74°; d) mit *m-Dinitrobenzol*: Additionsverb. aus 2 Moll. Keton u. 3 Moll. m-Dinitrobenzol, im Schmelzfluß stark dissoziiert, E. ca. 59°, 48,15% Keton; e) mit *1,2,4-Bromdinitrobenzol*: Additionsverb. aus äquimol. Mengen

beider Komponenten, E. ca. 90°; das Eutekticum aus der Additionsverb. u. Bromdinitrobenzol erstarrt bei 61,2°, das Eutekticum aus der Additionsverb. u. dem Keton erstarrt bei 84,7°; f) mit *p Aminoacetophenon*: Eutekticum bei 47% p-Aminoacetophenon, E. 72,5°; g) mit *Thymochinon*: Eutekticum bei 25% Keton, E. 37,4°. — Aus der Unters. der Systeme ergibt sich, daß Cinnamylidenacetophenon nur mit Polynitroverbb. Additionsverbb. bildet. (Gazz. chim. ital. **55**. 567—76. 1925. Turin, Politecnico.) Zander.

Samuel Sugden und **Henry Whittaker**, *Parachor und chemische Konstitution. II. Geometrische Isomere.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 1525; C. **1925**. II. 1742.) Vff. bestimmen den *Parachor* (eine Zahl, in die die Oberflächenspannung u. D. eingehen u. die eine additive Funktion gewisser Atom- u. Strukturkonstanten ist) von 5 Paaren geometr. Isomeren, wobei sich zeigt, daß alle diese Verbb. eine nicht polare Doppelbindung enthalten, welche den molekularen Parachor um 23,2 Einheiten erhöht (vgl. l. c.). Die *cis*-Verbb., in welchen zwei schwere Gruppen aneinander grenzen, haben ein wenig höhere Parachoren als die entsprechenden *trans*-Verbb. Die Resultate der Unterss. sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

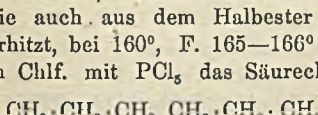
Methylester	Konfiguration	Gef.	Ber.
Zimtsäure	*trans*	373,9	377,9
allo-Zimtsäure	*cis*	376,1	377,9
α-Bromzimtsäure	*trans*	426,6	428,8
α-Brom-allo-zimtsäure . . .	*cis*	427,9	428,8
β-Bromzimtsäure	*trans*	424,8	428,8
β-Brom-allo-zimtsäure . . .	*cis*	427,5	428,8
Mesaconsäure	*trans*	341,9	347,8
Citraconsäure	*cis*	346,1	347,8
Fumarsäure	*trans*	308,5	308,8
Maleinsäure	*cis*	309,6	308,8

(Journ. Chem. Soc. London **127**. 1868—74. 1925. London, Univ. Birkbeck-Coll.) Taube.

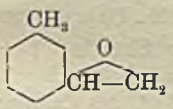
B. Moldawski, *Über Inosit aus Phytin und einige seiner Ester.* Darst. des Inosits: 1 Teil Phytin wird mit 4 Teilen 10%ig. H_2SO_4 5—6 Stdn. lang bei 150 bis 160° im Autoklav behandelt, die überschüssige Säure mit $Ca(OH)_2$ neutralisiert, der überschüssige Kalk mit CO_2 gefällt, die übriggebliebene H_2SO_4 mit $Ba(OH)_2$ entfernt, dessen Rest wiederum durch CO_2 abgeschieden wird. Die eingedampfte Lsg. wird mit A. u. wenig Ä. gefällt, der Nd. aus 50%ig. Essigsäure umkrystallisiert: farblose wasserfreie Krystalle vom F. 218°. Mit Hilfe der Säurechloride u. Pyridin wurden aus dem Inosit folgende Ester dargestellt: *Hexa-i-valerianester*, $(C_4H_9COO)_6C_6H_6$, Krystalle (aus A.), F. 137°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in PAe.; die Krystalle sind monoklin, deutlich spaltbar nach Pinakoid {100}. *Hexapalmitinester*, $(C_{15}H_{31}COO)_6C_6H_6$, Krystalle (aus PAe.), F. 75°, ll. in Chlf., wl. in k. Ä. u. Bzl. *Hexaäthylcarbonsäureester*, $(C_2H_5 \cdot OCO \cdot O)_6C_6H_6$, monokline Krystalle (aus CH_3OH), F. 131—135°, ll. in Chl., Bzl., wl. in Ä., PAe. (Journ. Chim. de l'Ukraine **1**. 408 bis 416. 1925.) Bikerman.

Hermann Leuchs und **Paul Sander**, *Über die Darstellung des [Benzo-Δ⁶-suberen-1-on]-2,2'-spirans. Über Spirane.* XII. (XI. vgl. Leuchs u. Reinhart, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1208; C. **1924**. II. 987.) Die spiranartige Verknüpfung zweier Siebenringe scheint die Neigung zu ihrer B. nicht zu erhöhen. — *Mono-γ-phenpropylmalonester*, aus Malonester, Na in absol. A., u. γ-Phenpropylbromid bei Siedetemp.; Kp.$_{13}$ 190—192°. — *Di-γ-phenpropylmalonester*, $C_{25}H_{32}O_4$, aus dem Monoester in A. mit Na u. Phenpropylbromid u. sd. Toluol; Kp.$_{13}$ 262°; Prismen, aus 10 Tln. A., F. 56—57°; zll. in Eg., ll. in h., wl. in w. A. — *γ-Phenpropylbromid*,

aus γ-Phenpropylphenyläther mit Eg.-HBr bei 100°; Kp.$_{14}$ 115°. — *γ-Phenpropylphenyläther*, $C_{15}H_{16}O$, aus Bromphenetol u. Benzylmagnesiumchlorid in sd. Xylol; Kp.$_{14}$ 180—185°; erstarrt bei —15° zu Nadeln, die bei —10° in PAe. wl. sind u. bei 10—15° wieder fl. werden. — Der Di-γ-phenpropylmalonester gibt mit sd. A. u. KOH den *Halbester der Diphenpropylmalonsäure*, $C_{23}H_{28}O_4$, Nadeln, aus h. Lg., F. 86—87°, verliert bei 160° CO_2, sll. u. die *Di-γ-phenpropylmalonsäure*, $C_{21}H_{24}O_4$, die auch aus dem Halbester durch völlige Verseifung entsteht; sintert, schnell erhitzt, bei 160°, F. 165—166° (CO_2-Abgabe); ll. in Ä., A., wl. in h. Bzl. — Gibt in Chlf. mit PCl_5 das Säurechlorid, das mit sublimiertem $FeCl_3$ erhitzt, HCl abspaltet u. *Bisbenzo-Δ^6-suberen-1-on-2,2'-spiran*, $C_{21}H_{20}O_2$ (wahrscheinlich entsprechend nebenstehender Formel) gibt; gelbliche Nadeln, aus absol. A., F. 142—144°; wl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2200—2202. 1925. Berlin, Univ.) Busch.



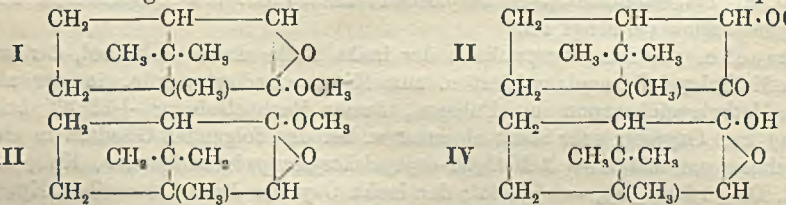
Julius v. Braun und **Wilhelm Teuffert**, *Geruch und molekulare Asymmetrie.* II. (I. vgl. v. Braun u. Kaiser, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2268; C. **1924**. I. 638). Der vom reinen d,l- u. reinen d-m-Methylcyclohexanon durchgeführte Aufbau des inakt. u. akt. m-Methylcyclohexyläthylenoxyds (nebenst.) führte zu dem Ergebnis, daß das inakt. u. akt. (linksdrehende) Oxyd sich von einander deutlich im Geruch unterscheiden; das inakt. zeichnet sich durch eine intensivere u. schärfere Nuance gegenüber dem milder riechenden linksdrehenden Oxyd aus. Die zwei Oxyde unterscheiden sich lediglich in der Konfiguration des die CH_3-Gruppe tragenden Ring-C-Atoms voneinander; zwar wird das C-Atom der ursprünglichen Carbonylgruppe im Laufe der Synthese a., tritt aber, wie aus der völligen Inaktivität der einen Reihe hervorgeht, bei beiden Oxyden natürlich in der d,l-Form auf, so daß kein neuer Differenzpunkt zu dem einen schon vorhandenen hinzutritt. — In einer Anm. wenden sich Vff. gegen die Vermutung von Rupe u. Rinderknecht (Helv. chim. Acta **7**. 541; C. **1924**. II. 169), daß das von ihnen früher (l. c.) hergestellte *d-3,7-Dimethyloctanol* mit Prodd. des Ringschlusses oder der Polymerisation vermengt sei.



Versuche. Als Ausgangspunkt in der inakt. Reihe diente m-Kresol, das zum inakt. m-Methylcyclohexanol hydriert u. zum Keton oxydiert wurde, in der akt. Reihe m-Methylcyclohexanon aus Pulegon, dessen Rechtsdrehung +13° 43' beim Übergang zum Oxyester sehr stark abnimmt u. bei den folgenden Gliedern in eine Linksdrehung umschlägt. — *3-Methyl-1-oxycyclohexylessigsäureäthylester*, Kp.$_{15}$ 126 bis 128°, D.$^{15}_4$ 1,004; $[\alpha]_D$ = +1° 44'; der inakt. Oxyester besitzt denselben Kp. u. dieselbe D. — *3-Methylcyclohexen-1-ylessigester*, $C_{11}H_{18}O_2$, aus den beiden Oxyestern mit $KHSO_4$ bei 160°; Kp.$_{15}$ 107—109°; D.$^{14}_4$ 0,9644 für den Ester; Kp.$_{15}$ 146°; D.$^{14}_4$ 1,0253 für die Säure. In der inakt. Reihe ergab sich fast völlige Übereinstimmung der Eigenschaften: Ester $C_{11}H_{18}O_2$, Kp.$_{15}$ 107—110°; D.$^{16}_4$ 0,9626. — Säure $C_9H_{14}O_2$, Kp.$_{15}$ 146°; D.$^{16}_4$ 1,023. — Beide ungesätt. Ester geben in CH_3OH mit H in Ggw. von Pd die gesätt. Ester. — Der *inakt. m-Methylcyclohexylessigester*, $C_{11}H_{20}O_2$, zeigt Kp.$_{18}$ 107—110°; D.$^{14}_4$ 0,9338; n_D^{14} = 1,4434; Mol.-Refr. ber. 52,50, gef. 52,34. — *inakt. m-Methylcyclohexylessigsäure*, $C_9H_{16}O_2$, Kp.$_{18}$ 148°; riecht schwach; D.$^{15}_4$ 0,9911; n_D^{15} = 1,4607; Mol.-Refr. ber. 43,13; gef. 43,21. — *akt. m-Methylcyclohexylessigester*, $C_{11}H_{20}O_2$, derselbe Kp. wie der inakt. Ester; D.$^{15}_4$ 0,9322; n_D^{15} = 1,4442; Mol.-Refr. ber. 52,50, gef. 52,51; $[\alpha]_D$ = —7° 25'. — Beide Ester besitzen starken, fruchtähnlichen Geruch. — Die *akt. m-Methylcyclohexylessigsäure*, $C_9H_{16}O_2$, Kp. wie der der inakt. Säure; D.$^{20}_4$ 0,9847; n_D^{20} = 1,4595; Mol.-Refr. ber. 43,13, gef. 43,35; $[\alpha]_D$ = —9° 26'. — *m-Methylcyclohexylbromessigester*, $C_{11}H_{19}O_2Br$,

aus den gesätt. Säuren mit Br u. P u. Eingießen in absol. A.; Kp.$_{18}$ 139—140°; schwach gelblich gefärbt; riechen angenehm. Inakt. Ester: D.$^{15}_{4}$ 1,255; n_D^{15} = 1,4771. Akt. Ester: D.$^{18}_{4}$ 1,2528; n_D^{18} = 1,4775; $[\alpha]_D$ = —6° 3′. — *m-Methylcyclohexyldimethylaminoessigester*, $C_{13}H_{25}O_2N$, aus den beiden gebromten Estern mit Dimethylamin; Kp.$_{18}$ 127°; beide riechen stark bas. — Inakt. Ester: D.$^{16}_{4}$ 0,943; n_D^{16} = 1,4544. Akt. Ester: D.$^{20}_{4}$ 0,9398; n_D^{20} = 1,4553; $[\alpha]_D$ = —5° 13′. Chlorhydrat der inakt. Verb., F. 189°, der akt., F. 187°; Jodmethylat der inakt., F. 177°, der akt. F. 161°. — *β-m-Methylcyclohexyl-β-dimethylaminoäthylalkohol*, $C_{11}H_{23}ON$, aus beiden bas. Estern mit A. u. Na; Kp.$_{16}$ 128°. Inakt. Verb., D.$^{18}_{4}$ 0,9351; n_D^{18} = 1,4742; Jodmethylat, $C_{12}H_{26}ONJ$, F. 173—174°. Akt. Verb., D.$^{18}_{4}$ 0,9351; n_D^{18} = 1,4742; $[\alpha]_D$ = —6° 10′. Jodmethylat, $C_{12}H_{26}ONJ$, F. 160—161°. — *m-Methylcyclohexyläthylenoxyd*, $C_9H_{16}O$, aus den Jodmethylaten mit Ag_2O; Kp. 72—73° (im Vakuum). Inakt. Oxyd: D.$^{18}_{4}$ 0,9165; n_D^{18} = 1,4527; Mol. Refr.: ber. für $C_9H_{16}O$ < 41,01, für $C_9H_{16}O''$ 41,62; gef. 41,27; gibt mit fuchsin-schwefliger Säure schwache Rosafärbung. Akt. Oxyd: D.$^{18}_{4}$ 0,9165; n_D^{18} = 1,4527; Mol. Refr.: gef. 41,27; $[\alpha]_D$ = —10° 54′. — Beide Oxyde geben mit W. im Rohr bei 160—170° die entsprechenden *Glykole* $C_9H_{18}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$; Kp.$_{16}$ 138 bis 140°. — Geben mit verd. H_2SO_4 die entsprechenden *m-Methylcyclohexylacetaldehyde*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2210—15. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) Busch.

Martin Onslow Forster und **Prajaram Prabhashanker Shukla**, *Untersuchungen in der Campherreihe. 40. Die Konstitution von Manasses Oxycampher.* Manasse (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3811 [1902]) hat bei der Red. des Campherchinons zwei Modifikationen des Oxycamphers, die α-Modifikation vom F. 203—205° u. die β-Modifikation vom F. 212—213° erhalten. Karrer u. Takashima (Helv. chim. Acta **8**. 242; C. **1925**. II. 177) haben kürzlich für den Methyläther die Formel I eines *cyclo*-Acetals, anstatt der Formel II von Manasse vorgeschlagen. Vff. bestätigen die Konst. des Methyläthers als *cyclo*-Acetal, schließen jedoch aus ihren Verss. auf Formel III u. folgern weiter für Manasses *β-Oxycampher* Formel IV, während sie den *α-Oxycampher* als ein Gemisch der Verb. IV mit verschiedenen Mengen der stereoisomeren Verb. assoziiert auffassen. *Campherchinon*



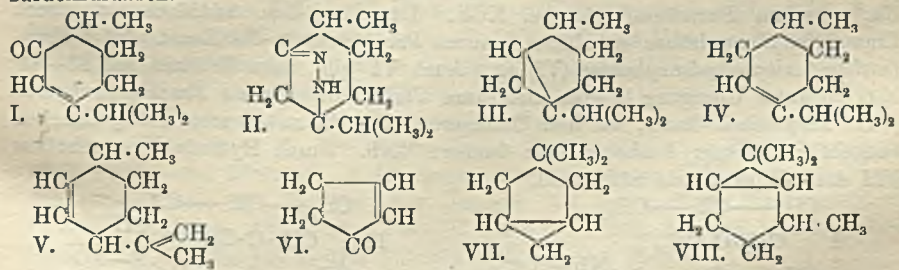
liefert mit Zn in Eg. oder mit amalgamiertem Al reduziert *Oxycampher*, aus PAe., F. 203—205°, *Melhyläther* aus Methylalkohol F. 149—150°. Die Verseifung des Methyläthers liefert *Oxycampher* vom F. 215°. Beide Oxycampher geben bei der Hydroxylbest. mit Methyl-MgJ Methanwerte für 1·OH, während der Methyläther mit der Grignardlsg. nicht reagiert. Oxycampher vom F. 215° liefert mit Phthalsäureanhydrid 8 Stdn. auf 110—120° erhitzt den *sauren Camphorylphthalsäureester*, $C_{18}H_{20}O_5$, aus Bzl. + PAe., F. 164—165° $[\alpha]_D$ = 53,7° (in verd. A.) Oxycampher vom F. 203—205° liefert einen *sauren Camphorylphthalsäureester*, $C_{18}H_{20}O_5$, F. 147°, $[\alpha]_D$ = 42,2° (in verd. A.) Verss. die beiden isomeren Phthalester zu verseifen, verliefen ohne eindeutige Resultate. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1855—60. 1925. Bangalore, Indien, Ind. Inst. für Wiss.) Taube.

B. Mereshkowski, *Über gegenseitige Beziehungen organischer Ringgebilde und über das Wesen des Ungesättigtseins. II. Versuche zur Synthese bicyclischer Kohlenwasserstoffe.* (I. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 97; C. **1914**. I. 2160.) Vf. gibt

zunächst eine Übersicht über eine bestimmte Gruppe von Synthesen bicycl. Verbb., um an ihnen die Möglichkeit der B. *bicycl. KW-stoffe*, besonders solcher der bicyclo-Pentanreihe, auf dem Wege der inneren Ringbildung in einem bereits vorliegenden Ringsystem zu untersuchen. — Seine eigenen Arbeiten beschäftigen sich mit der von Kishner (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**. 165 [1912]) entdeckten Rk., nach welcher Pyrazoline aus α,β-ungesätt. Ketonen beim Erhitzen mit KOH (+ Pt) in N_2 u. Trimethylenderivv. zerfallen:

$$R_2C:CH\cdot CO\cdot R + N_2H_4 \longrightarrow \underset{\underset{NH}{|}}{R_2C}\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{N}{\|}}{C}\cdot R \longrightarrow N_2 + R_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot R.$$

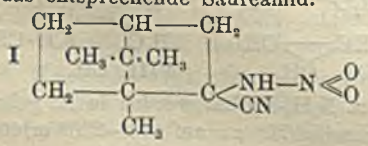
Mittels dieser Rk. haben Kishner u. Mitarbeiter mehrere Synthesen bicycl. KW-stoffe verwirklichen können, z. B. Caran aus Pulegon, Trimethyl-bicyclo-hexan (VIII.) aus Campherphoron. In anderen Fällen versagte indessen die Rk., z. B. lieferten i-Thujon u. Carvon nur die betreffenden monocycl. KW-stoffe, letzteres also Limonen. Vf., den besonders der Übergang von der Limonen- zur Thujangruppe interessierte, hat die Kishnersche Rk. zuerst auf *Carvenon* (I.) angewandt, aus dem über das *Pyrazolin* (II.) das *Thujan* (III.) zu erwarten war. Es wurde jedoch nur *Menthen-(3)* (IV.) erhalten. Darauf wurden die Kishnerschen Verss. mit *Carvon* wiederholt. Die B. eines bicycl. Prod. (Thujen) wurde auch hier nicht beobachtet; im übrigen wichen die Resultate etwas ab, indem Vf. nicht Limonen, sondern *i-Limonen* (V.) u. *Dipenten* erhielt. — Auch *cyclo-Pentenon* (VI.) lieferte kein bicyclo-Pentan, sondern nur *cyclo-Penten*. — Zusammenfassend ergeben sich folgende Schlüsse bzgl. der Synthese bicycl. Verbb.: Synthesen, die so verlaufen, daß die Zahl der C-Atome des Ringsystem vergrößert wird, treten leicht ein; Synthesen, die unter Erhaltung der Zahl der C-Atome durch neuen Ringschluß innerhalb des schon bestehenden Ringes zustande kommen sollen, treten nicht oder, wenn sie erzwungen werden, fast stets unter Isomerisierung des primär gebildeten bicycl. Systems ein. Ein Ring widersetzt sich demnach neuer innerer Ringbildung, solange nicht äußere Energie in Form neuer C-Atome zugeführt wird. — Mit diesen Regeln unvereinbar ist, daß Zelinsky u. Uspensky (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1466 [1913]) durch Red. von 1,1-Dimethyl-3,5-dibrom-cyclo-hexan mit Zn-Staub ein Dimethyl-bicyclo-hexan (VII.) erhalten haben wollen. Dieses würde konstitutionell dem von Kishner aus Campherphoron erhaltenen Trimethyl-bicyclohexan (VIII.) weitgehend entsprechen, hat aber ganz abweichende physikal. Eigenschaften. Die hohe Exaltation der Mol.-Refr. (+ 1,23) spricht gegen einen Trimethylenring (Inkrement 0,67). Zweifellos handelt es sich um ein Gemisch von Dimethyl-cyclo-hexen mit Dimethyl-cyclo-hexan bezw. um die isomeren cyclo-Pentanderivv., gebildet durch Isomerisation des primären bicycl. Prod. u. weitere Red. durch Zn-Staub. — Die B. von V. an Stelle von Limonen aus Carvon (vgl. oben) ist ebenfalls auf Isomerisation des intermediär entstandenen bicycl. KW-stoffs zurückzuführen.



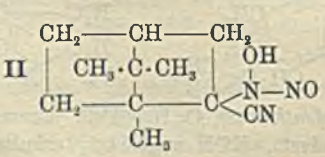
Menthen-(3), $C_{10}H_{18}$ (IV.). *Carvenon* (I.) u. N_2H_4-Hydrat werden in A. gekocht, A. abdest., KOH zugesetzt, erhaltenes *Pyrazolin* (II.) zu auf 210—220° erhitztem

festen KOH (+ etwas Pt-Schwarz) tropfen gelassen. Kp.$_{754,4}$ 168,5°, D.$^{20}_{4}$ 0,8129, n_D^{20} = 1,45397, M_D = 46,01 statt 45,72, opt.-inakt. Nitrosochlorid, $C_{10}H_{18}ONCl$, aus Bzl.-PAe., F. 118,5°. — Das *Pyrazolin aus Carvon* wird ebenso behandelt, zunächst bei 240°. Dabei wird nur ein Teil der Base zerlegt, das Destillat liefert nach mehrfacher Fraktionierung *i-Limonen*, $C_{10}H_{16}$ (V.), Kp.$_{758,6}$ 171—173°, D.$^{20}_{4}$ 0,82296, n_D^{20} = 1,460647, M_D = 45,36 statt 45,25, $[\alpha]_D^{20}$ = —8° 62′ (vgl. Tschugaeff, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36**. 993 [1902]). Verändert sich bei 8-std. Kochen über K nicht. Gibt mit HBr in Eg. Limonendibromhydrat, F. 64°, bei der Hydrierung unter Druck (+ $PdCl_2$) p-Menthan. — Der bei 240° nicht zerlegte Teil des Pyrazolins liefert, mit KOH auf 300—350° erhitzt, *Dipenten*, F. 175—178°, D.$^{20}_{4}$ 0,839, n_D^{20} = 1,4724. Nitrosochlorid, aus Chlf.-CH_3OH, F. 105°. — Die Darst. des *cyclo-Pentenons* (VI.) aus Dihydromuconsäure wurde verbessert. Die rohe Säure wird mit Na-Amalgam reduziert, die Lsg. auf freier Flamme stark eingekocht u. angesäuert. Das Ca-Salz wird aus einem Quarzkolben dest. Die Ausbeute ist gering, da teilweise Zers. in CO u. Divinyl eintritt. Nach Reinigung über die Bisulfitverb. Kp. 135—137°; Semicarbazon, F. 214°. Die Zerlegung des *Pyrazolins* vollzieht sich leicht bei ca. 180°, die Ausbeute an *cyclo-Penten*, Kp. gegen 45°, ist gering. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1174—87. 1925. Paris, Lab. des Vfs.) Lindenbaum.

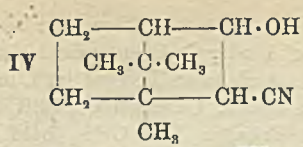
Mario Passerini, *Reaktionen des Kaliumcyanids mit Pernitrosoderivaten.* Das schon in einer vorläufigen Mitteilung (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33**. II. 110; C. **1924**. II. 2649) erwähnte Additionsprod. aus je 1 Mol. *Pernitrosocampher* u. *KCN* ist das K-Salz einer stark sauren Verb., die aus dem Additionsprod. durch Einw. von Mineralsäuren erhalten wird. Von den beiden für das saure Prod. in Frage kommenden Formeln (I u. II) erklärt besonders II die stark saure Rk.; außerdem steht II in Übereinstimmung mit der von Angeli (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. II. 7; C. **1916**. II. 795) für die Pernitrosoverbb. angegebenen Konst. Das Additionsprod. wäre demnach das K-Salz des *6-Cyancamphan-6-nitrosohydroxylamins*. II gibt jedoch weder die Rk. von Liebermann noch die Rk. von Thiele u. Lachmann. Die aus II darstellbaren Salze (Ag, Cu) sind ziemlich stabil, während II selbst leichter zersetzlich ist, unter Abspaltung von N_2O entsteht eine Verb., die nicht mehr sauer reagiert; dieselbe Verb. entsteht auch beim Erhitzen von II auf 85°. Möglicherweise handelt es sich um das *Camphercyanhydrin* (III), das bisher aus Campher u. HCN nicht erhältlich ist; daneben kommen wegen der leichten Umlagerung von Gruppen im Campher noch die Formeln IV u. V in Frage. Die Einw. von HCl auf die CN-Gruppe in III führt zum Säureamid u. schließlich zu einem Gemisch von zwei isomeren *Säuren* $C_{11}H_{18}O_2$. Wird die Hydrolyse mit H_2SO_4 vorgenommen, entstehen ebenfalls zwei *isomere Säuren* $C_{11}H_{18}O_2$, die aber von den beiden ersten verschieden sind. — Um diesen komplizierten Isomerieverhältnissen aus dem Wege zu gehen, untersucht Vf. schließlich noch die Rk. zwischen *Pernitrosofenchon* u. KCN. Dem aus dem Additionsprod. durch Einw. von Mineralsäure erhaltenen sauren Prod. kommt die Konst. des *6-Cyanfenchan-6-nitrosohydroxylamins* (VI) zu. Auch VI gibt beim Erhitzen auf 83—84° N_2O ab unter Übergang in eine nichtsaure Verb., die man als *Fenchoncyanhydrin* (VII) ansprechen kann, da hier Umlagerungen nicht zu erwarten sind; daneben entsteht in geringer Ausbeute eine isomere Verb. Durch Hydrolyse entsteht aus VII das entsprechende Säureamid.



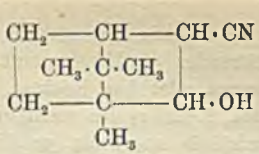
I



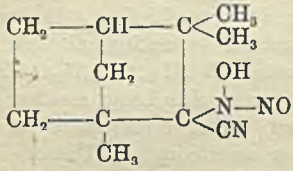
II



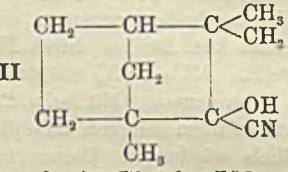
IV



V



VI



VII

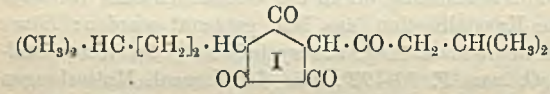
Versuchsteil. *6-Cyancamphan-6-nitrosohydroxylamin* [II (oder I?)], aus Pernitrosocampher in alkoh. Lsg. u. KCN in wss. Lsg. durch Kochen (20 Min.); das durch Verdampfen der Hauptmenge des Lösungsm. erhaltene K-Salz wird mit wss. Schwefelsäure zerlegt, wobei II als farblose, krystallin. M. erhalten wird, F. 85° (Zers.), reagiert stark sauer. — *Ag-Salz*, $C_{11}H_{16}O_2N_3Ag$, mit Ag-Nitrat aus der mit NH_3 neutralisierten Lsg. von II, wl. in W. — *Camphercyanhydrin*(?), $C_{11}H_{17}ON$ [III (oder IV oder V?)], aus II durch Erhitzen auf 85°, farblose Schuppen aus A., F. 209—210°. — *Säureamid* $C_{11}H_{19}O_2N$, aus III durch Hydrolyse mit konz. HCl (nach der schnell eintretenden Lsg. erfolgt sofort Abscheidung von Krystallen), farblose, flache Nadeln aus W., F. 198°. Weitere Behandlung mit sd. konz. HCl (80 Stdn.), Verdünnung mit W. u. Ausätherung ergab ein Gemisch zweier isomerer Säuren, die durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. getrennt wurden: *Säure* $C_{11}H_{16}O_2$ *vom F. 157—158°*, aus der benzol. Lsg. auskrystallisiert, farblose, tafelförmige Krystalle; *Säure* $C_{11}H_{16}O_2$ *vom F. 90—92°*, aus den benzol. Mutterlaugen durch Eindampfen u. Aufnehmen mit PAe. — Die Hydrolyse von III mit sd. 40%ig. H_2SO_4 (6—7 Stdn.) ergab ein Gemisch zweier anderer isomerer Säuren: *Säure* $C_{11}H_{16}O_2$ *vom F. 137—138°*, aus dem Rohprod. durch Extraktion mit Ä., Verdampfen des Ä. u. Aufnehmen mit PAe., farblose, krystallin. M.; *Säure* $C_{11}H_{16}O_2$ *vom F. 108—110°*, aus den PAe.-Mutterlaugen der vorigen Krystallisation durch Verdampfen u. fünfmalige Dampfdest., krystallin. Die 4 isomeren Säuren sind gegen $KMnO_4$ beständig, enthalten demnach keine Doppelbindung im Mol. — *6-Cyanfenchan-6-nitrosohydroxylamin* (VI), aus Pernitrosofenchon in. alkoh. Lsg. u. KCN in wss. Lsg. (20 Min. Kochen) u. Zerlegung des K-Salzes mit verd. H_2SO_4, weiße, krystallin. M., F. 83—84° (Zers.), zeigt saure Rk., l. in Alkali, durch Säure wieder fällbar. — *Ag-Salz*, $C_{11}H_{16}O_2N_3Ag$, weißer, flockiger Nd. — *Fenchoncyanhydrin*, $C_{11}H_{17}ON$ (VII), aus VI durch Zers. bei 83—84°, farblose, längliche Krystalle aus PAe., F. 166—168°, $[\alpha]_D^{10,5} = +15,12°$. Daneben entsteht in geringer Ausbeute eine isomere *Verb.* $C_{11}H_{17}ON$, F. 100—102°, mikrokrystallin. Pulver, aus den PAe.-Mutterlaugen der vorigen Krystallisation, $[\alpha]_D^{10} = +50,49°$. — *Säureamid* $C_{11}H_{19}O_2N$, aus VII durch Einw. von mit gasförmigem HCl gesätt. Ä. bei Zimmertemp. (einige Tage Stehenlassen), F. 170—172°, aus PAe. — *Isomeres Säureamid* $C_{11}H_{19}O_2N$, aus dem isomeren Cyanhydrin (vom F. 100—102°), F. 116—117°, aus PAe. (Gazz. chim. ital. **55**. 559—67. 1925. Florenz, Univ.) Zander.

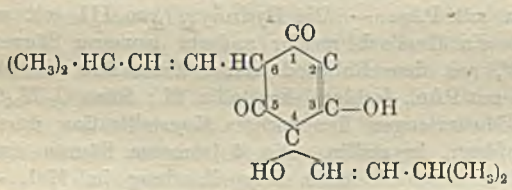
Roger Uzac, *Notiz über Bleiresinate.* Man erhält je nach dem Verf. verschiedene *Bleiresinate*: 1. Ein saures durch Verschmelzen von Kolophonium mit PbO, Pb_3O_4 oder Bleiweiß. 2. Ein prakt. neutrales durch Fällen von wss. Lsgg. der Alkaliresinate mit Pb-Salz. Zur Analyse löst man z. B. in Bzn., zerlegt mit 20 ccm n. H_2SO_4 u. titriert mit n. NaOH beide Schichten, die wss. mittels Methylorange, die Bzn.-Schicht mittels Phenolphthalein. Der Faktor:

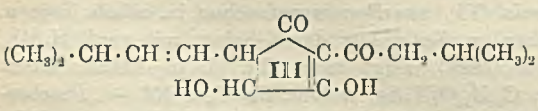
$$\frac{H_2SO_4,\ \text{neutralisiert durch Pb}}{NaOH,\ \text{neutralisiert durch } C_{20}H_{30}O_2}$$

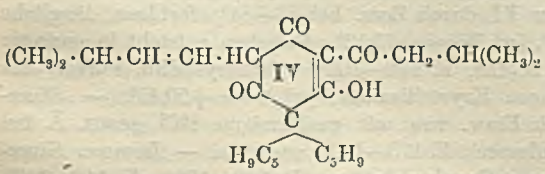
gibt das Verhältnis der an Pb gebundenen zur gesamten Harzsäure an u. wird Neutralitätsindex = JN genannt. JN = 1, <1 oder >1 entspricht einem neutralen, sauren oder bas. Resinat. Das geschm. stark saure Resinat ist l. in k. Bzn., Terpentinöl, Leinöl; das weniger saure nur in den h. Lösungsmm., fällt beim Erkalten gelatinös aus; das gefällte gibt beim Erkalten bald Gele, bald Flocken. Diese Eigenschaften erlauben eine Trennung der verschiedenen Resinate. — Vf. hat sodann bas. Resinat durch Fällen von alkal. Na-Resinatlsg. mit bas. Pb-Acetat dargestellt. JN = 1,5, entsprechend der Formel $Pb(OH)_2, 2(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$, wl. in obigen Lösungsmm., fällt beim Erkalten flockig aus. Die Lsgg. werden auf Zusatz von wachsenden Mengen Kolophoniumlsg. erst trübe, erstarren dann u. werden schließlich wieder fl. Dieses bas. Resinat ist zweifellos die Ursache des Dickwerdens von Mennige- u. Bleiweißfarben. Derartig verdickte Farben werden auf Zusatz von Harzlsg. ebenfalls wieder fl. Auch gelang es Vf., ein bas. Resinat von gleichen Eigenschaften aus einer Mennigefarbe zu extrahieren. — Die Frage, ob in den Pb-Resinaten das als die n. Verb. anzusehende bas. Resinat im Gemisch mit freiem Harz oder mit saurem Resinat vorliegt, ist in ersterem Sinne zu beantworten, da die Darst. eines sauren Resinats nicht gelang. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1194—96. 1925. Bordeaux.) Lindenbaum.

Heinrich Wieland, *Über die chemische Natur der Hopfenharzsäuren.* II. Unter Mitarbeit von **Erwin Martz** und **Heinz Hoek**. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 102; C. **1925**. I. 1184.) Die Konst. der *i-Humulinsäure*, $C_{15}H_{22}O_4$ (I) konnte durch Unters. der bei der Behandlung mit Alkali entstehenden Spaltprodd. aufgeklärt werden. Als Spaltstücke wurden isoliert: *Oxalsäure*, *i-Butylmethylketon*, *i-Hexylmethylketon*, *i-Valeriansäure* u. *i-Heptylsäure*. Mit Hilfe früher (l. c.) gebrachter Ableitungen kommt man zu nebenstehender Formel für *Humulon*, $C_{21}H_{30}O_5$ (II), in der nur die Lage der zweiten Doppelbindung (die in der Kette bei C_4 ist gesichert) noch nicht fest steht. Es werden die Möglichkeiten für die Lage dieser Doppelbindung besprochen, wobei der im Formelbild wiedergegebenen der Vorzug gegeben wird. Für *Humulinsäure* wird die Formel III aufgestellt, für *Lupulon*, $C_{26}H_{38}O_5$, die Formel IV, welcher volle Sicherheit zukommt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2012—17. 1925. Freiburg i. B., Univ.) Hesse.





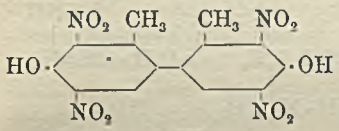




A. Plissow, *Über das Tetranitrostilben.* Bei Einw. von alkoh. KOH auf *2,4-Dinitrobenzylchlorid*, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_2Cl$, bei —6° entsteht eine für *2,2',4,4'-Tetranitrostilben*, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, provisor. angenommene Verb. vom F. 269°, l. in Aceton, Chlf., Pyridin. Im Sonnenlicht wandelt sich der Körper teilweise in das Tetranitrostilben von Krassuski (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **27**. 336 [1895]) um, dessen Stereoisomeres er offensichtlich darstellt. Bei

Oxydation der Tetranitrostilbene mit $KMnO_4$ entsteht 2,4-Dinitro-benzoesäure, sie addieren aber kein Brom (vgl. auch REICH, WETTER, WIDMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3059; C. **1912**. II. 1870), was ihre Konst. zweifelhaft macht. — Bei der Darst. des Tetranitrostilbens wird die Lsg. nacheinander grün, blau u. rot; Vf. erblickt darin einen Hinweis auf die intermediäre B. der chinoiden Form KOON : $C_6H_3(NO_2)$: CHCl. (Journ. Chim. de l'Ukraine **1**. 417—24. 1925. Charkow.) BKM.

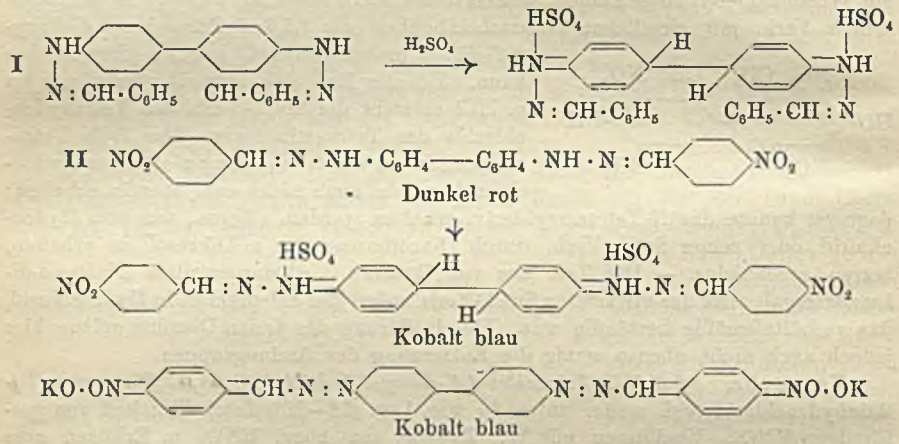
Wilhelm Steinkopf, *Über einige Abkömmlinge des m- und o-Dikresols.* Experimentell mitbearbeitet von **Erich Zemisch, Hildegard Winkler** und **Gerhard Pohl**. Die Darst. des *m-Dikresols* nach SCHULTZ u. ROHDE (Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 567 [1902]) ergibt schlechte Ausbeuten. Doch gelingt es leicht, nach der von GERBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 750 [1888]) für die Darst. des Dinitro-o-dikresols angewandten Methode (Diazotieren u. Verkochen in Ggw. von HNO_3) daraus ein Tetranitroderiv. zu gewinnen, dessen Konst. nicht bewiesen wurde, das aber nach seinem Verh. mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als *3,5,3',5'-Tetranitro-4,4'-dioxy-2,2'-ditolyl* (nebenst. Konst.) angesprochen werden kann. Bei der Red. des Tetranitroderiv. mit Sn u. HCl entsteht die $SnCl_4$-Verb. des Tetrahydrochlorids des Tetraaminoderiv. Das freie Tetraaminoderiv. zu isolieren, gelang nicht; das Hydrochlorid wurde auch nicht analysenrein erhalten; dagegen konnte das N-Tetraacetylderiv. erhalten werden. Verss., aus dem Hydrochlorid oder seiner $SnCl_4$-Verb. durch Diazotierung das m-Dikresol zu erhalten, waren ergebnislos. — Die Red. des von GERBER (l. c.) dargestellten *Dinitro-o-dikresols* ergab statt der erwarteten $SnCl_4$-Verb. sofort das entsprechende Hydrochlorid, das verhältnismäßig beständig war. Die Isolierung des freien Diamins gelang hier jedoch auch nicht, ebenso wenig die Entfernung der Aminogruppen.



Versuche. *3,5,3',5'* (?)-*Tetranitro-4,4'-dioxy-2,2'-ditolyl*, $C_{14}H_{10}O_{10}N_4$, aus m-Tolidinhydrochlorid (vgl. weiter unten) in wss. Lsg. (18—20°) durch Einleiten von gasförmiger HNO_2, Verdünnen mit W., Zugabe von konz. HNO_3 u. Erhitzen zum Sieden, wobei Krystallisation erfolgt, F. 299° aus Eg., Ausbeute 97% der Theorie. — *Ammoniumphenolat*, $C_{14}H_{16}O_{10}N_6$, aus vorigem in alkoh. Suspension durch Einleiten von trocknem NH_3, dunkelgelb, aus W. umkrystallisierbar. — *Na-Phenolat*, durch Kochen mit verd. Sodalsg. oder NaOH, rotgoldene Krystallblättchen, aus W. — *3,5,3',5'* (?)-*Tetraamino-4,4'-dioxy-2,2'-ditolylhydrochlorid-SnCl₄*, $C_{28}H_{36}O_4N_8 \cdot 8HCl \cdot SnCl_4$, aus der Tetranitroverb. durch Red. mit Sn u. konz. HCl (bis zur Entfärbung kochen), Einengen u. Fällen durch Einleiten von gasförmigem HCl unter Eiskühlung. — *3,5,3',5'* (?)-*Tetraacetylamino-4,4'-dioxy-2,2'-ditolyl*, $C_{22}H_{26}O_6N_4$, aus vorigem mit Acetanhydrid, enthält aus W. zwei Moll. Krystallwasser. — *5,5'-Diamino-4,4'-dioxy-3,3'-ditolylhydrochlorid*, $C_{14}H_{18}O_2N_2Cl_2$, aus Dinitro-o-dikresol (vgl. GERBER, l. c.) durch Red. mit Sn u. konz. HCl, weiße Krystalle (aus A. durch Zusatz von Ä. gefällt), die ziemlich zersetzlich sind, beim Erhitzen erfolgt bei 230° Zers. — Die bei der Diazotierung von *Anilinhydrochlorid-SnCl₄* in konz. HCl entstandene *SnCl₄-Verb. des Benzoldiazoniumchlorids* (hellgraue Flocken) ist ziemlich beständig, doch nicht so, daß sie sich umkrystallisieren läßt. Sie zeigt die üblichen Diazoniumrkk.: mit A. entsteht Phenetol, mit W. Phenol. — Die analog dargestellte grüngelbe *SnCl₄-Verb. des Naphthalin-α-diazoniumchlorids* geht bei Behandlung mit A. u. Cu-Pulver unter Entw. von N in Naphthalin über. — Das zur Darst. von m-Tolidin (vgl. oben) erforderliche *m-Nitrotoluol* wird leichter erhalten (vgl. SCHULTZ u. ROHDE, l. c.), wenn man die Verseifung, Diazotierung u. Red. in einer Operation ausführt. Eine unter Rückfluß sd. alkoh. Lsg. von *m-Nitroacet-p-toluidin* wird mit konz. H_2SO_4 versetzt, bei 10—15° diazotiert u. durch vorsichtiges Erwärmen zers., nach Sättigung mit NaCl in Ä. aufgenommen, mit NaOH gewaschen u. fraktioniert,

Ausbeute 43% m-Nitrotoluol, Kp.$_{16}$ 99—104°. (Journ. f. prakt. Ch. **110**. 354—58. 1925. Dresden, Techn. Hochschule.) Zander.

Frederick Daniel Chattaway, Stanley John Ireland und **Arthur John Walker**, *Über die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf einige Hydrazone entstehenden Farben.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 975. 1687; C. **1925**. II. 569. 1846.) Die Farben, welche beim Lösen von Hydrazonen in konz. H_2SO_4 auftreten, führen Vff. auf Salzbildung von chinoidem Typus zurück, z. B. für das *Benzaldehyddiphenylen-4,4'-dihydrazon* nach Formel I. Die Hydrazone mit o, m u. p-Nitrobenzaldehyd geben sowohl in H_2SO_4 kobaltblaue Lsgg., wie auch in alkoh. KOH, für letztere scheint die *aci*-Form nach II wahrscheinlich. Bei den Färbungen in H_2SO_4 ist die NO_2-Gruppe ohne Einfluß, wohl aber bei den Färbungen mit alkoh. KOH, indem nur o- u. p-Derivv. intensive Färbungen liefern.

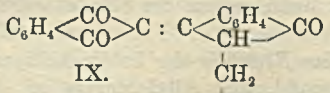


Benzaldehyddiphenylen-4,4'-dihydrazon, $C_{26}H_{22}N_4$ (I), F. 283° (Zers.), in H_2SO_4 kobaltblaue Färbung, welche nach einigen Stdn. verschwindet. — *Salicylaldehyddiphenylen-4,4'-dihydrazon*, F. 264° (Zers.), in H_2SO_4 indigoblaue Lsg., in KOH gelbbraun. — *Anisaldehyddiphenylen-4,4'-dihydrazon*, $C_{28}H_{26}O_2N_4$, F. 248° (Zers.), in H_2SO_4 grün. — *Zimtaldehyddiphenylen-4,4'-dihydrazon*, $C_{30}H_{26}N_4$, F. 253° (Zers.), in H_2SO_4 saftgrün. — *Acetophenondiphenylen-4,4'-dihydrazon*, F. 250° (Zers.), in H_2SO_4 heliotropviolett. — *Benzophenondiphenylen-4,4'-dihydrazon*, F. 145° (Zers.), in H_2SO_4 leuchtend violett. — *Brenztraubensäurediphenylen-4,4'-dihydrazon*, F. 225° (Zers.), in H_2SO_4 dunkel rotgelb. — *o-Nitrobenzaldehyddiphenylen-4,4'-dihydrazon*, $C_{26}H_{20}O_4N_6$, F. 247° (Zers.), in H_2SO_4 kobaltblau. (Die Farbe geht rasch über grün nach gelb), in alkoh. KOH dunkelgrün. — *m-Nitrobenzaldehyddiphenylen-4,4'-dihydrazon*, F. 257° (Zers.), in H_2SO_4 kobaltblau, in alkoh. KOH braune Lsg. — *p-Nitrobenzaldehyddiphenylen-4,4'-dihydrazon*, F. 275° (Zers.), in H_2SO_4 blau, in alkoh. KOH kobaltblau. — *Benzaldehyd-p-jodphenylhydrazon* gibt in H_2SO_4 eine blaue Lsg. — *o-*, *m-* u. *p-Nitrobenzaldehyd-p-jodphenylhydrazone* geben mit H_2SO_4 im Augenblick der Berührung gelbe bis gelbrote Färbungen, welche rasch über grün nach kobaltblau wechseln. Mit alkoh. KOH gibt das p-Jodphenylhydrazon des Benzaldehyds eine gelbe Lsg., des o-Nitrobenzaldehyds eine grüne, des m-Nitrobenzaldehyds eine braune u. des p-Nitrobenzaldehyds eine kobaltblaue Lsg. Die *o-*, *m-* u. *p-Nitrobenzaldehyd-4-jod-2-methylphenylhydrazone* verhalten sich ähnlich. Die entsprechenden Hydrazone von *o-* u. *m-Jodphenylhydrazin* geben mit H_2SO_4 keine Färbungen, wohl aber mit alkoh. KOH. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1851—55. 1925. Oxford, Queens Coll.) Taube.

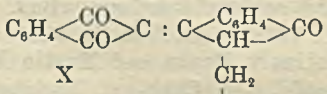
Walther Dilthey, *Über die Einwirkung von Zinntetrachlorid und Zirkontetrachlorid auf 1,3-Diketone.* VI. Mitt. *über 1,3-Diketonate von Metalloiden.* (V. vgl. LIEBIGS Ann. **344.** 300 [1905]). Die Unterss. von MORGAN u. DREW (Journ. Chem. Soc. London **125.** 372; C. **1924.** I. 2343) bestätigen die früheren Resultate des Vfs. Die Behauptung dieser Autoren, Vf. hätte für die aus *Zinntetrachlorid* dargestellten Verbb. eine dreifache Formel befürwortet, ist, wie aus der V. Mitt. hervorgeht, unrichtig. Auch die neu dargestellten Sn-Verbb. zeigen, daß alle den gleichen Typus $(Diket)_2SnCl_2$ aufweisen u. keine Salze sind. — *Zirkontetrachlorid* liefert Verbb. vom Typus $(Diket)_2ZrCl_2$ u. $(Diket)_3ZrCl$. Bzgl. letzterer werden die Ergebnisse von MORGAN u. BOWEN (Journ. Chem. Soc. London **125.** 1252; C. **1924.** II. 1087) bestätigt.

Versuche. *$Benzac_2ZrCl_2$*, $C_{20}H_{18}O_4Cl_2Zr$. Aus $ZrCl_4$ u. Benzoylaceton in sd. Ä. Gelbliches krystallin. Pulver aus Chlf. + Ä., F. 232—234°, ohne Salzcharakter. — *$Benzac_3ZrCl$.* In sd. Bzl. Gelbliche Nadeln, F. 128—129°, ohne Salzcharakter. — *$Dibenz_3ZrCl$.* Aus Dibenzoylmethan. F. 260°, Salzcharakter sehr schwach. — *Zirkonoxychlorid* löst sich in sd. Acetylaceton ohne HCl-Entw., beim Erkalten krystallisieren Speere eines Additionsprod. aus. — *$BenzacSbCl_4$*, $C_{10}H_9O_2Cl_4Sb$. Mit $SbCl_5$ in sd. Chlf. Orangefarbige Speere oder Würfel aus Bzl. + Lg., F. 184°. — *$DibenzSbCl_4$*, $C_{15}H_{11}O_2Cl_4Sb$. In sd. Chlorbenzol. Orangefarbige Krystalle aus Chlorbenzol, F. 232—234°, ohne Salzcharakter. — *$Benzac_2SnCl_2$*, $C_{20}H_{18}O_4Cl_2Sn$. Mit $SnCl_4$ in sd. Chlf. Gelbliche Krystalle aus Chlf., F. 220°. — *$Dibenz_2SnCl_2$*, $C_{30}H_{22}O_4Cl_2Sn$, nach Auskochen mit Lg. F. 243—244°, aus A. unverändert umkrystallisierbar (Nadeln). Mit 5 Moll. Diketon in sd. Chlorbenzol wird dieselbe Verb. erhalten, jedoch vom F. 258—259°. Letzteren zeigte ein Präparat vom F. 243—244° nach längerem Liegen ebenfalls (doppelter F.?). (Journ. f. prakt. Ch. **111.** 147—52. 1925. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

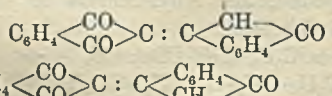
Dan Radulescu und **Victor Georgescu**, *Über einige Derivate des Indandions und Biindons.* II. *Kondensationsprodukte des Biindons mit Aldehyden.* (I. vgl. S. 82.; die im folgenden benutzten Formelzeichen I.—VIII. beziehen sich auf die Formeln dieses Ref.) Die Kondensation des *Propionaldehyds* mit *Indandion* zu einer Verb. vom Typus I. verläuft gegenüber der Bildungsgeschwindigkeit des *Biindons* (IV.) so langsam, daß man sofort die Verb. V. (R = C_2H_5) erhält, die sich auch aus IV. darstellen läßt. — Mit *Formaldehyd* kondensiert sich IV zu IX., das von alkal. Agenzien zu X. u. II. (R = H) hydrolysiert wird. — Gegenüber aromat. Aldehyden verhält sich IV. verschieden, je nach dem Kondensationsmittel; mit sekundären u. tertiären Aminen entstehen die Verbb. V., mit Ätzalkalien die Verbb. XI.

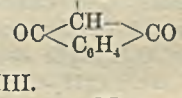


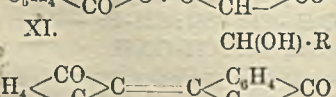
IX.



X

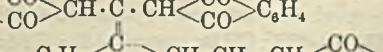


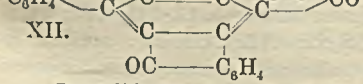




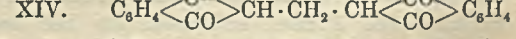
XI.

XIII.





XII.



XIV.

Propylidenbiindon, $C_{21}H_{14}O_3$ (V., R = C_2H_5). Aus 2 Moll. Indandion oder 1 Mol. IV. u. 1,5 Moll. Propionaldehyd in Pyridin (Zimmertemp., 10 Stdn.). Gelbe, seidige Nadeln aus Eg., F. 256—257°. Wird von Alkalien grün gefärbt. — *5-Methyl-*

o-trans-fluoracendion, $C_{21}H_{12}O_2$ (VIII.). Durch Erhitzen des vorigen oder direkt, wenn das vorige Rk.-Gemisch nach 24-std. Stehen 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt wird, ferner aus IV. u. Propionaldehyd in Pyridin (Wasserbad, 3 Stdn.). Citronengelbe, seidige Nadeln aus Eg., F. 290—291°. — *Methylenbisbiindon*, $C_{37}H_{20}O_6$ (IX.). Aus der Lsg. des K-Salzes von IV. mit HCHO (Zimmertemp., dann kurz erhitzen). Aus Eg., olivgrün, mikrokrystallin., F. 239°. — *Indandionylbiindonylmethan*, $C_{28}H_{16}O_5$ (X.). Das vorige Rk.-Gemisch wird mit überschüssigem KOH versetzt u. 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, mit Säure gefällt, Nd. in sehr wenig sd. Eg. gel. X. fällt zuerst aus (Mutterlauge enthält IX. u. XIII.). Grünlichgelbe mkr. Nadeln aus Eg., F. 210—212°. Alkal. Lsgg. vorübergehend blau, dann bordeauxrot. — Kocht man IX. mit Phenylhydrazin in A., so entsteht hauptsächlich VII. (F. 217—219°), daneben Indandionphenylhydrazon (F. 172—174°). — *Benzylidenbiindon*, $C_{25}H_{14}O_3$ (V., R = C_6H_5). Aus IV. u. Benzaldehyd in Pyridin (Zimmertemp.). Granatrote, violettschimmernde Nadeln aus Eg., F. 235°. — *Phenylbiindonylcarbinol*, $C_{25}H_{16}O_4$ (XI., R = C_6H_5). Aus denselben Komponenten in verd. A. + 1 Mol. 50%ig. KOH (Zimmertemp., 3 Tage), mit Säure fällen, Nd. mit sd. Xylol extrahieren. Gelb, amorph, F. 238° unter B. von V., unl. Mil Alkalien blau, dann rot. — *Truxenchinon*, $C_{27}H_{12}O_3$ (XII.). [Truxenchinon wird nicht als Tribenzoylenbenzol (XII.), sondern als Dibenzoylentetren aufgefaßt. D. Ref.] Aus IV. u. Indandion in Pyridin (Zimmertemp.). Gelbe, seidige Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 300°, unl. — *Phenylindandionylbiindonylmethan*, $C_{31}H_{20}O_5$ (VI., R = C_6H_5). 1. Aus 4 Moll. Indandion u. 1 Mol. Benzaldehyd (mehrere Tage Zimmertemp., dann kurz erhitzen), Prod. mit Eg. extrahieren. 2. Aus I. (R = C_6H_5) u. Indandion oder IV. in sd. A. + wenig Piperidin. Gelb, mikrokrystallin., F. 303° (korr.), unl. in wss., l. in alkoh. Lauge (violett). — Verss., II. (R = H) zur intramolekularen Anhydrisierung unter B. eines Pyranderiv. zu zwingen, verliefen in anderer Richtung unter B. der folgenden Verbb. — *Methenylbisindandion*, $C_{19}H_{10}O_4$ (XIII.). Durch Erhitzen von II. (R = H) an der Luft über den F. oder besser durch Kochen mit Nitrobenzol. Blutrote, seidige Krystalle, F. 203°. Alkal. Lsgg. gelb. Na-Salz, $C_{19}H_9O_4Na$, ziegelrot, krystallin.; bildet sich auch aus dem Na-Salz von II. bei tagelangem Kochen in A. — *Anhydrobisdiindandionylmethan*, $C_{38}H_{22}O_7$ (XIV.). Aus II. (R = H) in Eg. mit konz. H_2SO_4 (0°, 30 Min.), dann auf Eis. Kanariengelbe Blättchen aus Eg. (mit 1 CH_3CO_2H), F. 180—181°, oder citronengelbe Nadeln aus Xylol, F. 234°. Alkal. Lsgg. intensiv violettblau. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1187—94. 1925.) Lindenbaum.

Karol Dziewoński, Jadwiga Schoenówna und **Emil Waldmann**, *Über β-Methyl-naphthalin-derivate.* (Bull. internat. Acad. polon. des Scie. et lettres **1925**. 55—68. 1925. — C. **1925**. II. 921.) Hesse.

Julius v. Braun und **Martin Kühn**, *Zur Kenntnis der halogenhaltigen Allylhalogenide.* Die Chlor- u. Br-Substitutionsprodd. des Allylchlorids u. -bromids eignen sich zu Umsetzungen nach folgendem Schema:

$$C_6H_5MgBr + Br\cdot CH_2\cdot CBr:CH_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CBr:CH_2 \longrightarrow$$
$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(MgBr):CH_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2H$$
$$C_6H_5MgBr + Br\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot Br \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot Br \longrightarrow$$
$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot MgBr \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H,$$

wonach vom β- u. γ-Bromallylbromid ausgehend die γ-Phenylcrotonsäure u. Benzyacrylsäure dargestellt wurden. — Die γ-halogenierten Verbb. $Cl\cdot CH_2\cdot CH:CHCl$ u. $CH_2(Br)\cdot CH:CHBr$, sowie das Tribromid, $CH_2(Br)\cdot C(Br):CH\cdot Br$, müssen in raumisomeren Formen existieren, die bei dem Tribromid nachgewiesen werden konnten.

Versuche. *γ-Bromallylbromid*, $C_3H_4Br_2$, aus Dibromhydrin u. $POBr_3$ (2 Moll.: 3 Moll.); Kp. 156°; $D.^{19}_4$ 2,061; anstatt $POBr_3$ genügt auch $POCl_3$. Mit $POBr_3$ ent-

steht auch *Tribromhydrin*, mit $POCl_3$ *Dibromchlorhydrin*, $Br \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot Br$. — Anlagerungsprod. von *Trimethylamin an γ-Bromallylbromid*, $C_6H_{13}NBr_2$, hygroskop., erweicht bei 140°; F. unscharf 190°. — Das zugehörige quart. Chlorid gibt ein Pt-Salz, ockergelbe Krystalle, zers. sich bei 250°. — Das Anlagerungsprod. von *Trimethylamin an γ-Chlorallylchlorid*, $C_6H_{13}NCl_2$, hygroskop., sll. in A., F. unscharf 130—175°. — *β-Bromallylbenzol*, aus 1,4 At. Mg, 1,5 Moll. $C_6H_5 \cdot Br$ u. 1 Mol. $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot Br$, Kp.$_{14}$ 94—95°. — *1-Methoxy-4-β-bromallylbenzol*, $C_{10}H_{11}OBr$, B. ebenso mit p-Bromanisol; Kp.$_{14}$ 140—145°; riecht schwach. — *γ-Bromallylbenzol*, Kp.$_{13}$ 106°. — *γ-Chlorallylbenzol*, Kp.$_{13}$ 76°. — *1-β-Bromallylnaphthalin*, Kp.$_{12}$ 165 bis 170°. — γ-Bromallylbenzol gibt mit Mg in äth. Lsg. mit CO_2 *γ-Phenylcrotonsäure*, $C_{10}H_{10}O_2$, F. 45—50°; ist wahrscheinlich ein Gemisch der *cis-* u. *trans*-Form. — β-Bromallylbenzol gibt ebenso *α-Benzylacrylsäure*, $C_{10}H_{10}O_2$, aus Ä.-PAe., F. 73°. — *β,γ-Dibromallylbromid*, Kp.$_{10}$ 90° gibt mit Trimethylamin in A. ein Anlagerungsprod., $C_6H_{12}NBr_3$, F. unscharf 150 bis über 180°; läßt sich durch Krystallisation aus A. in zwei Isomere vom F. 215 u. 165—170° trennen. — Das Pyridinanlagerungsprod., $C_8H_8NBr_3$, konnte ebenso in zwei Prodd. vom F. 203 u. 106—107° zerlegt werden. — Beim Erhitzen der vier quart. Bromide am Vakuum findet Zers. u. Zerfall in Base u. *Tribrompropen* statt; eine Trennung der isomeren Dibromallylbromide durch Spaltung gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2168—73. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) Busch.

Henry Stephen, *Eine neue Synthese von Aldehyden.* Man suspendiert wasserfreies $SnCl_2$ in Ä. u. leitet solange HCl ein, bis sich zwei Flüssigkeitsschichten gebildet haben, von denen die untere eine Lsg. von $SnCl_2$ in Ä. + HCl darstellt. Man fügt nun das entsprechende Nitril (1 Mol.) unter Rühren hinzu, worauf nach wenigen Minuten das Doppelsalz des Aldimins $(R \cdot CH : NH \cdot HCl)_2 \cdot SnCl_4$ nach folgender Gleichung ausfällt:

$$R \cdot CN + HCl \longrightarrow R \cdot CCl : NH;$$
$$R \cdot CCl : NH + SnCl_2 + 2HCl \longrightarrow R \cdot CH : NH, HCl + SnCl_4.$$

Das Doppelsalz verseift sich leicht mit W. u. liefert den entsprechenden Aldehyd. Die Methode ist sowohl auf aromat. als auch aliphat. Verbb. anwendbar.

Versuche. n-Octanamid liefert mit Thionylchlorid *Octannitril*, Kp.$_{10}$ 87° u. daraus wie oben *n-Octanaldehyd*, Kp.$_{11}$ 65°. Citronenähnlicher Geruch, *Oxim*, aus Methylalkohol, F. 60°, *Semicarbazon*, F. 98° u. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{14}H_{21}O_2N_3$, F. 80°. *Myristylaldehyd*, F. 23°, Kp.$_{10}$ 155°, polymerisiert sich rasch zu einer weißen M. vom F. 65°. *Oxim*, F. 82,5°, *Semicarbazon*, F. 106,5°, *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{20}H_{33}O_2N_3$, F. 95°. *Palmitylaldehyd*, aus Ä. F. 34°, polymer F. 73—74°, *Oxim*, F. 88°, *Semicarbazon*, F. 107°, *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{22}H_{37}O_2N_3$, aus A. F. 96,5°. *Stearylaldehyd*, F. 38° (nicht 63,5° nach Krafft, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13.** 1417 [1880]). Polymer F. 80°. *Oxim*, F. 89°, *Semicarbazon*, F. 108—109°, *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{24}H_{41}O_2N_3$, aus Methylalkohol, F. 101°. Mit *Benzonitril* verläuft die Rk. analog, wobei als Zwischenprod. das *Benzaldiminstannichlorid*, $C_{14}H_{10}N_2Cl_6Sn$, entsteht. Ferner noch *3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd*, aus W. F. 74—75°, *Oxim*, F. 88°, *Semicarbazon*, F. 218°, *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 201°. o-Nitrophenylacetonitril liefert wie oben behandelt u. das entstehende Stannichloriddoppelsalz in W. mit NaOH versetzt *Indol*, F. 52°. *o-Tolylaldehyd*, Kp.$_{10}$ 94°, *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{14}H_{13}O_2N_3$, aus A. F. 222°. — *p-Tolylaldehyd*, Kp.$_{10}$ 106°, *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 200,5°, *o-* u. *p-Chlorbenzaldehyde*, *Phenyl*, *p-Chlorphenyl* u. *p-Tolylacetaldehyde* (vom letzteren das *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}O_2N_3$, aus A. F. 144,5°), *Zimtaldehyd*, *β-Phenylpropylaldehyd* u. *α-Naphthaldehyd* (F. 33—34°, *Oxim*, F. 39°, *Semicarbazon*, F. 222°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{13}O_2N_3$, F. 234°). (Journ. Chem. Soc. London **127.** 1874—77. 1925. Manchester, Univ.) Taube.

Kaoru Matsumiya und **Minoru Nakai**, *Über organische Arsenverbindungen.* II. *Über die Einwirkung von Grignardreagenzien auf Arsentrioxyd.* Vff. haben das Verf. von Sachs u. Kantorowicz (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2767 [1908]) nachgearbeitet. Aus *Arsentrioxyd* u. *C_6H_5MgBr* entstehen immer *Diphenylarsinoxyd* u. *Triphenylarsin*, es ist nicht richtig, daß ersteres bei tiefer, letzteres bei höherer Temp. erhalten wird, sondern bei längerem Erhitzen verschiebt sich nur die Ausbeute zugunsten der tertiären Verb. Analoge Resultate liefert *p-Tolyl-MgBr*. Dagegen entsteht mit *α-Naphthyl-MgBr* nur *Di-α-naphthylarsinoxyd*, das auch bei erneuter Einw. von α-Naphthyl-MgBr kein tertiäres Arsin liefert, dagegen leicht mit CH_3MgJ. Vff. halten daher die Auffassung von Sachs u. Kantorowicz bzgl. der Rk. zwischen As_2O_3 u. RMgBr für unzutreffend, da das sekundäre Arsinoxyd zweifellos als primäres Rk.-Prod. anzusehen ist:

$$As_2O_3 + 4RMgBr = (R_2As)_2O + 2MgO + 2MgBr_2$$
$$(R_2As)_2O + 2RMgBr = 2R_3As + MgO + MgBr_2.$$

Versuche. Das halbfeste Rohprod. aus 1 Mol. As_2O_3 u. 4 Moll. C_6H_5MgBr (3 Stdn. kochen) wird durch Abpressen zerlegt in *Diphenylarsinoxyd*, $[(C_6H_5)_2As]_2O$, aus A., F. 91—92°, u. *Triphenylarsin*, $(C_6H_5)_3As$, aus äth. Lsg. als $HgCl_2$-Verb. gefällt, aus dieser mit H_2S abgeschieden, aus A., F. 58—60°. Sättigt man die äth. Mutterlauge (nach Ausschütteln des $HgCl_2$) mit Cl, so erhält man *Diphenylarsinsäure*, $(C_6H_5)_2AsO_2H$, F. 170—171°. — *Tri-p-tolylarsin*, $(C_7H_7)_3As$, aus Ä., F. 146 bis 147°. — *Di-p-tolylarsinoxyd*, $[(C_7H_7)_2As]_2O$, aus Ä., F. 105—106°. — *Di-p-tolylarsinsäure*, $(C_7H_7)_2AsO_2H$, aus W., F. 173—174°. — *Di-α-naphthylarsinoxyd*, $[(C_{10}H_7)_2As]_2O$, H_2O oder $(C_{10}H_7)_2AsOH$. Aus je 1 Mol. As_2O_3 u. $C_{10}H_7MgBr$. Das Rohprod. wird mit Ä. gewaschen, im Soxhlet mit CS_2 extrahiert, Rückstand der CS_2-Lsg. ebenso mit Ä. extrahiert. Krystallin. Pulver, F. 240—241°, unl. in A., Ä., wl. in h. Bzl., Chlf., CCl_4, ll. in CS_2. — *Di-α-naphthylmethylarsin*, $(C_{10}H_7)_2As \cdot CH_3$, Nadeln aus Bzl.-A., F. 145—146°, wl. in A., sonst ll. — *Di-α-naphthylarsinchlorid*, $(C_{10}H_7)_2AsCl$. Aus Di-α-naphthylarsinoxyd u. 20%ig. methylalkoh. HCl (Wasserbad). Gelbliche Krystalle aus Bzl. + Ä., dann Bzl.-A., F. 166—167°. Wird von sd. alkoh. KOH in das Oxyd zurückverwandelt. — *Di-α-naphthylarsintrichlorid*, $(C_{10}H_7)_2AsCl_3$. Aus dem vorigen mit Cl in Ä. Gelb, krystallin., sehr hygroskop. — *Di-α-naphthylarsinsäure*, $(C_{10}H_7)_2AsO_2H$. Aus dem vorigen mit k. W. Aus Bzl.-Ä., amorph, F. 228—229°, ll. in A., Chlf., Bzl., Alkali, unl. in W., Ä., CS_2. — *Di-α-naphthylarsinoxychlorid*, $[(C_{10}H_7)_2AsCl_2]_2O$. Aus Di-α-naphthylarsinoxyd mit Cl in Ä. Gelb krystallin. Wird von k. W. zu Di-α-naphthylarsinsäure hydrolysiert. (Memoirs of the College of Science Kyoto Imp. Univ. Serie A. **8**. 11 Seiten. 1925. Sep.) Li.

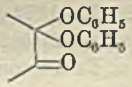
Kaoru Matsumiya, *Über organische Arsenverbindungen.* III. *Über die Einwirkung von α-Naphthylverbindungen des Quecksilbers auf Arsentrichlorid.* (II. vgl. vorst. Ref.). Diese Verss. wurden ausgeführt, um zu primären u. sekundären *organ. Arsenverbindungen* zu gelangen, die mittels RMgX nicht oder schwer erhältlich sind, da hier meist sofort die tertiären Verbb. entstehen. *Arsentrichlorid* liefert mit *α-Naphthyl-HgCl* reichlich *α-Naphthylarsindichlorid*, mit *Hg-di-α-naphthyl* ein Gemisch von $HgCl_2$, $C_{10}H_7HgCl$, *Di-α-naphthylarsinchlorid* u. *Tri-α-naphthylarsin*. Diese organ. As-Verbb. wurden nicht als solche, sondern in Form ihrer Oxydationsprodd. isoliert. — *Antimontrichlorid* reagiert nicht mit $C_{10}H_7HgCl$ in Xylol (Rohr, 145°, 8 Stdn.). Mit $(C_{10}H_7)_2Hg$ entsteht kein $HgCl_2$, wohl aber $C_{10}H_7HgCl$ u. außerdem eine organ. Sb-Verb., deren Natur jedoch vorläufig nicht aufgeklärt werden konnte. — Aus diesen Verss. ergibt sich ein deutlicher Unterschied zwischen der Wrkg. organ. Mg- u. Hg-Verbb.

Versuche. Die Darst. der Hg-α-naphthylverbb. wurde verbessert. — *α-Naphthylquecksilberchlorid*, $C_{10}H_7HgCl$. Aus $C_{10}H_7MgBr$ u. $HgCl_2$ in sd. Ä. Aus CS_2, dann Bzl., F. 188—189°, wl. in A., PAe., zl. in Ä., Bzl., CS_2, ll. in

Anilin, sll. in Pyridin. — *Quecksilber-di-α-naphthyl*, $(C_{10}H_7)_2Hg$. Aus dem vorigen u. $C_{10}H_7MgBr$ in sd. Ä. Nach Waschen mit Anilin Krystalle aus CS_2, F. 234°, wl. in Anilin, ll. in Pyridin, w. CS_2, Chlf. — 12 g $C_{10}H_7HgCl$ u. 60 g $AsCl_3$ werden 1 Stde. auf 160° erhitzt, das gebildete $C_{10}H_7AsCl_2$ wird nach Abdest. des $AsCl_3$ mit Bzl. herausgel., die Lsg. mit Cl gesätt. u. mit verd. NaOH extrahiert. Erhalten *α-Naphthylarsinsäure*, $C_{10}H_7AsO_3H_2$, aus A., F. 197°. — Das aus 9 g $(C_{10}H_7)_2Hg$ u. 3,6 g $AsCl_3$ in Bzl. (Rohr, 145°, 6 Stdn.) nach Beseitigung von $C_{10}H_7HgCl$ u. $HgCl_2$ erhaltene Gemisch von $(C_{10}H_7)_2AsCl$ u. $(C_{10}H_7)_3As$ wird in Ä.-Bzl. mit Cl gesätt. u. mit NaOH extrahiert. Die alkal. Lsg. liefert *Di-α-naphthylarsinsäure* (vorst. Ref.), das in NaOH unl. Prod. ist *Tri-α-naphthylarsindihydroxyd*, $(C_{10}H_7)_3As(OH)_2$, aus A., F. über 300°. (Memoirs of the College of Science Kyoto Imp. Univ. Serie A. **8**. 6 Seiten. 1925. Sep.) Lindenbaum.

Stefan Goldschmidt, Adolf Vogt und **Max Albert Bredig**, *Einwertiger Sauerstoff.* IV. (III. vgl. Goldschmidt u. Steigerwald, Liebigs Ann. **438**. 202; C. **1924**. II. 954.) Der große Unterschied in der Dissoziation des Methoxy- u. Äthoxyphenanthrylperoxyds (II. Mitt.) ließ es wünschenswert erscheinen, weitere Monoäther des Phenanthrenhydrochinons der Dehydrierung zu unterwerfen. Diese Verbb. sind leider schwer zugänglich. Das Cl des Chlorphenanthrols ist für den Austausch nicht beweglich genug. Ein geeigneteres Ausgangsmaterial ist das *Dichlorphenanthron* I. Mit $NaOC_2H_5$ reagiert es allerdings nicht in der gewünschten Richtung, wie schon in der III. Mitt. angedeutet wurde. Dagegen konnte mit $NaOC_6H_5$, wenn auch mit geringer Ausbeute, das *Acetal* II. erhalten u. dieses glatt zum *Phenanthrenhydrochinonmonophenyläther* reduziert werden. Setzt man I. mit den freien Phenolen um, so tritt Kernkondensation ein. Der Phenyläther liefert wie die Alkyläther ein *Peroxyd*, das aber nur äußerst geringe Neigung zur Dissoziation zeigt. Bei Zimmertemp. sind die Lsgg. farblos, die Mol.-Gew.-Best. in gefrierendem Nitrobenzol stimmt auf die dimolekulare Formel. Erst beim Erwärmen der Lsgg., besonders in Chlf. + etwas Pyridin, beginnt die Dissoziation unter Rotfärbung, die beim Erkalten wieder verschwindet. Von Zn-Staub u. Eg. wird das Peroxyd wieder zum Phenyläther reduziert, von HNO_3 oder Br in Chlf. zu Phenanthrenchinon oxydiert. — Auch das *Phenanthrol* selbst haben Vff. untersucht. Seine angeblich glatte B. aus Phenanthrenchinon u. N_2H_4-Hydrat nach Dutt u. Sen (Journ. Chem. Soc. London **123**. 3420; C. **1924**. I. 660) konnten Vff. nicht bestätigen. Bei milder Einw. entsteht *Phenanthrenhydrochinon*, bei stärkerer *Phenanthrazin*. Dagegen kann Phenanthrol durch Red. von I. leicht mit guter Ausbeute dargestellt werden. Es wird von K_3FeCy_6 scheinbar in derselben Weise oxydiert wie Chlorphenanthrol (III. Mitt.), die rotbraunen Lsgg. des Dehydrierungsprod. enthalten ein Radikal im Gleichgewicht mit seinem Dimeren, denn sie gehorchen nicht dem Beerschen Gesetz u. lassen sich durch Hydrazobenzol wiederholt entfärben. Jedoch zeigen die Eigenschaften des Radikals u. seines Red.-Prod., welches kein Phenanthrol ist, daß nicht das einfache Phenanthroxyl vorliegt. Auch verläuft die Dehydrierung des Phenanthrols langsam u. unvollständig. — Phenanthrol läßt sich zu *9-Bromphenanthrol* bromieren. Dieses verhält sich bei der Dehydrierung wie Chlorphenanthrol. Da jedoch das *Bromphenanthroxyl* viel zersetzlicher ist, so verbietet sich hier das K_3FeCy_6-Verf., u. man arbeitet besser mit PbO_2 in Chlf. u. zur Gewinnung des *Peroxyds* bei tiefer Temp. Letzteres gleicht dem Chlorhomologen, löst sich zunächst farblos, dann werden die Lsgg. violettrot u. schließlich wieder farblos. Mit wenig Pyridin kehrt die Färbung zurück u. bleibt bestehen. Die Farbumkehr verläuft hier schneller. Die Festlegung des Gleichgewichts erfolgte wieder durch Titration mit Hydrazobenzol in Chlf. unter Zusatz von Pyridin (Tabellen im Ori-

I.

II. 

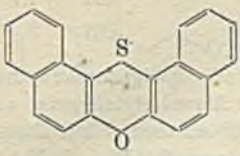
ginal). Wegen der Zersetzlichkeit des Radikals sind die Messungen hier nicht so genau wie beim Chloranalogon, wie das Schwanken der Dissoziationskonstanten zeigt. Man erkennt aber, daß beide Radikale sich nicht wesentlich unterscheiden. Für $v = 100$ l betragen die ungefähren Dissoziationen bei 0 u. 20° bei der Cl-Verb. 16 u. 24%, bei der Br-Verb. 21 u. 20%. Das Gleichgewicht ist bei der Br-Verb. in ca. 50 Min. erreicht. Das Bromphenanthroxyl unterscheidet sich vom Chlorphenanthroxyl u. allen bisherigen Radikalen durch die große Unempfindlichkeit des Dissoziationsgrades gegen Temp.-Erhöhung. Das folgt aus den Titrationen bei 0° u. 20° sowie aus dem colorimetr. Vergleich zweier Lsgg. von gleicher Konz. bei 20° u. —20°, indem die Farbstärke der wärmeren Lsg. nur das 1,3fache der kälteren betrug. — Die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes wurde auch hier besonders festgestellt.

Versuche. *9,9-Diphenoxy-10-keto-9,10-phenanthrendihydrid*, $C_{26}H_{18}O_3$ (II.). Aus I. u. $NaOC_6H_5$ in absol. A., 8 Tage bei 0° rühren, bis der mit W. gewaschene Nd. Cl-frei ist. Die Substanz wird mehrmals im Soxhlet mit PAe. extrahiert, jedesmal bis zur beginnenden Krystallisation. Krystalle aus Lg., F. 136—137° (Zers.), luft- u. lichtempfindlich (Abspaltung von Phenol), swl. in k. Lg., wl. in A., Ä., sonst ll. — *Phenanthrenhydrochinonmonophenyläther*, $C_{20}H_{14}O_2$. Aus II. mit Zn-Staub in sd. Eg. Nädelchen aus verd. A., F. 140—141°, sll. außer in PAe. Wird von HNO_3 zu Phenanthrenchinon oxydiert. — *9-Phenoxy-10-phenanthrylperoxyd*, $C_{40}H_{26}O_4$. Das vorige wird mit 3%ig. NaOH bis zur Lsg. geschüttelt u. bei 0° mit $^1/_5$-n. K_3FeCy_6-Lsg. versetzt. Nd. in Chlf. aufnehmen, bei —15 bis —20° W. ausfrieren, mit PAe. fällen, Nd. aus Chlf. + Ä. umfällen. Prismen, F. 166—167° (Zers.), wl., etwas leichter in Chlf., Pyridin. — *9,9-Bis-p-oxyphenyl-10-phenanthron*, $C_{26}H_{18}O_3$. Aus I. u. Phenol bei 50°. Nach Umfällen aus verd. NaOH u. Reinigung aus Ä. + Toluol, dann Aceton + Lg. u. PAe. Prismen, F. 248°, sll. in A., Ä., Aceton, wl. in Bzl., Toluol, Xylol, unl. in Lg., PAe. — *9,9-Bis-p-oxy-m-tolyl-10-phenanthron*, $C_{28}H_{22}O_3$. Mit o-Kresol. Blättchen, F. unscharf 291—293° (Zers.). — *Phenanthrazin*, $C_{28}H_{16}N_2$. Aus Phenanthrenchinon u. N_2H_4-Hydrat in A. + etwas W. (Rohr, 180°, 6 Stdn.). Krystalle aus Nitrobenzol, F. ca. 450°, fast unl. H_2SO_4-Lsg. tiefblau. — *9-Phenanthrol.* Aus I. oder Chlorphenanthrol in gesätt. Eg.-HCl mit $SnCl_2$, 4—5 Stdn. kochen, auf 0° abkühlen, Filtrat auf Eis gießen. Nach Reinigung mit Ä., Chlf., PAe. hellgelbe Krystalle, F. 150—151°. — *9-Brom-10-phenanthrol*, $C_{14}H_9OBr$. Aus dem vorigen in Chlf. + etwas Pyridin mit Br in Chlf. (Kältemischung), sofort mit Thiosulfatlsg. durchschütteln. Krystalle aus Chlf., F. 127°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., zl. in Eg. Wird von $SnCl_2$ in Eg. zu Phenanthrol reduziert. — *9-Brom-10-phenanthrylperoxyd*, $C_{28}H_{16}O_2Br_2$. Durch Schütteln des vorigen mit PbO_2 in Chlf., Filtrat mit PAe. fällen, Krystalle mit Chlf., dann PAe. waschen, sämtliche Operationen bei —20°. F. 107—109° (Zers.), unl. in PAe., swl. in Bzl., Chlf., zl. in Pyridin. Die Lsgg. sind lichtempfindlich, die an der Sonne gelb gewordenen Lsgg. geben mit PbO_2 kein Radikal mehr. (Liebigs Ann. **445**. 123—41. 1925. Würzburg, Univ., u. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

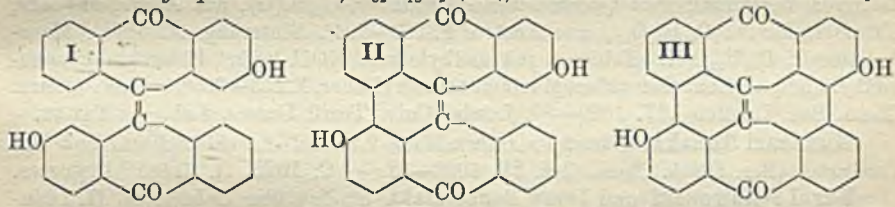
Richard Kuhn und **Albert Wassermann**, „*Fluorenonhydrat*". *α-9-Acetoxyfluoren*, aus ms.-Fluorenalkohol (9-Oxyfluoren) in w. Pyridin mit h. Essigsäureanhydrid; aus 90%ig. A. oder verd. Essigsäure, F. 69,5° (unkorr.). — Gibt mit sd. konz. HCl + CO_2 *9-Chlorfluoren*, aus A., F. 91,5° (unkorr.). — Aus den alkoh. Mutterlaugen läßt sich *Fluorenalkohol*, F. 153°, isolieren. — Das von Schmidt u. Mezger (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3895; C. **1907**. I. 166) beim Kochen von α-9-Acetoxyfluoren mit konz. HCl erhaltene *Fluorenonhydrat* bezw. *9,9'-Dioxyfluoren* ist aus der Literatur zu streichen. Vff. erhielten bei Wiederholung der Verss. von Schmidt u. Mezger Prismen vom F. 91,5°, die mit Hydroxylamin das Ausgangsmaterial, bei Red. mit Na-Amalgam Fluoren, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid

aber kein Fluorenon gaben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2230—31. 1925. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

Richard Kuhn und **Paul Jacob**, *Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen; die Isomerie der 9-Aminofluorene. Nachschrift.* Durch ein von W. BADER gefundenes Verf. ist die Verb. vom F. 161° (vgl. KUHN u. JACOB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 1432; C. **1925.** II. 2207) leicht zugänglich geworden. Sie ist nicht ein CO_2-Deriv. eines Aminofluorens, sondern das essigsaure Salz eines solchen. Das leicht zers., freie *γ-9-Aminofluoren* schm. bei 46—46,5°. — *cis-trans*-Isomerie bei doppelt verknüpften aromat. Ringsystemen entsprechend den für das Fluoren selbst erörterten Möglichkeiten liegt vielleicht auch beim *Naphth-* u. *i-Naphththioxin* (nebenstehend) vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2232. 1925.) BUSCH.



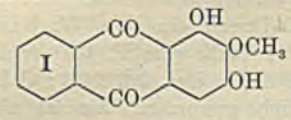
Arthur George Perkin und **Gen Yoda**, *Die Reduktionsprodukte der Oxyanthrachinone.* VI. (Vgl. HALLER u. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London **125.** 239; C. **1924.** I. 2779.) Tetraacetyldioxydianthranol liefert mit J_2 in Pyridin oxydiert *3,6'-Diacetoxydianthrachinon*, $C_{32}H_{20}O_6$, aus Essigsäureanhydrid F. 293—295° (Verfärbung bei 280°) wl. in organ. Lösungsmm. Durch wiederholte Krystallisation aus Tetrachloräthan, oder einem Gemisch davon mit Essigsäureanhydrid läßt sich der F. auf 314—316° erhöhen, was Vff. durch die Annahme erklären, daß sehr geringe Mengen einer isomeren Verb. das Hauptprod. begleiten, ohne ihre Eigenschaften zu ändern. Durch Einw. des Lichtes im Laufe von 5 Wochen entsteht aus obiger Verb. *Diacetoxynaphthdianthron*, $C_{32}H_{16}O_2$ (III), aus Nitrobzl. F. 350°. Das Acetyl-

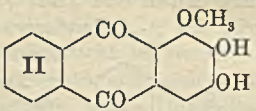


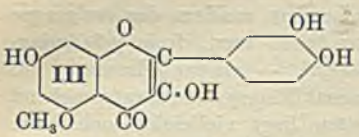
dianthrachinon liefert mit alkoh. NaOH verseift *Dioxydianthrachinon*, $C_{28}H_{16}O_4$ (I), aus Pyridin + W. Verfärbung ohne F. bei 280° in Alkalien mit gelber Farbe l. Mit Zn in wss. NH_3 reduziert u. acetyliert liefert die Verb. *3-Acetoxyanthranol*, F. 158—159°, am Licht aufbewahrt u. acetyliert entsteht aus I *Diacetoxyhelianthron*, II F. 275—279°. I liefert mit K-Ferricyanid oxydiert u. das Reaktionsprod. acetyliert *Diacetoxyhelianthron* II (s. o.) aus Bzl. F. 277—279°. I liefert benzoyliert *Dibenzoyldioxydianthrachinon*, $C_{44}H_{24}O_6$, aus Bzl. F. 301—302°, Verfärbung bei 295°. Die Methylierung von I mit Dimethylsulfat liefert *Dimethoxydianthrachinon*, $C_{30}H_{20}O_4$, aus Pyridin F. 297—299°, Verfärbung bei 270°. Am Licht verändert sich die Verb., wahrscheinlich unter B. von Dimethoxyhelianthron u. Dimethoxynaphthdianthron. (Journ. Chem. Soc. London **127.** 1884—88. 1925. Leeds, Univ. Textil Unters. Lab.) TAUBE.

Onro Kubota und **Arthur George Perkin**, *Die Acetylwanderung während der Methylierung.* 2-Acetylalizarin reagiert mit Diazomethan unter B. von 80% der Theorie an *2-Methoxy-1-acetoxyanthrachinon*, indem die Acetylgruppe von 2 nach 1 wandert. 2,3-Diacetylanthragallol liefert mit Diazomethan als Hauptprod. einen Diacetylanthragallolmethyläther, welcher die Methylgruppe in 2-Stellung trägt, was aus dem Verhalten der freien Verb. I folgt. Als Nebenprod. entsteht ein isomerer Methyläther von der Formel II eines Anthragallol-1-methyläthers. 3,7,3'4'-Tetraacetylquercetin gibt mit Diazomethan einen Monomethyläther, welcher das CH_3 in

5-Stellung (III) trägt, die Acetylgruppe wandert somit nicht. Interessant ist, daß die Verb. ein K-Salz gibt, woraus folgt, daß die Salzbildung des Quercetins am 5-OH stattfindet.





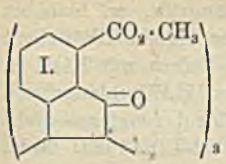


Alizarin liefert mit Essigsäureanhydrid u. K-Acetat acetyliert *Monoacetylalizarin*, aus Eg. + A. F. 204—206° u. daraus mit Diazomethan *Acetylalizarinmonomethyläther*, $C_{17}H_{12}O_5$, F. 217°, Sinterung bei 170°. Durch Verseifen hieraus *Alizarin-2-monomethyläther*, $C_{15}H_{10}O_4$, aus A. F. 229—230°. *Acetylderiv.*, F. 204—206°. Als Nebenprod. entsteht bei der Methylierung *Alizarin-1-methyläther*, aus Bzl. F. 179—181°, *Acetylderiv.* F. 210 bis 212°. Anthragallol liefert mit Eg. + Essigsäureanhydrid *Diacetylanthragallol*, $C_{14}H_8O_5$, aus Aceton F. 223—224°. (Als Nebenprod. *Triacetylanthragallol*, $C_{20}H_{14}O_8$, F. 175—180°.) Das Diacetylderiv. liefert mit Diazomethan methyliert *Diacetylanthragallolmethyläther*, $C_{19}H_{14}O_7$, aus Aceton F. 152—154° u. durch Verseifen mit HCl + Eg. daraus *Anthragallol-2-monomethyläther*, $C_{15}H_{10}O_5$, aus Bzl. F. 218 bis 220°. Als Nebenprod. entsteht *Anthragallol-1-methyläther*, $C_{15}H_{10}O_5$, aus A. F. 239—241° (zieht gut auf Beizen). *Diacetylderiv.*, $C_{19}H_{14}O_7$, F. 203—205°. Monokaliumquercetin liefert mit Essigsäureanhydrid acetyliert *Tetraacetylquercetin*, $C_{23}H_{18}O_{11}$, aus A. + Eg. F. 188—190°. Die Methylierung mit Diazomethan u. nachfolgende Verseifung gibt *Quercetinmonomethyläther*, $C_{16}H_{12}O_7$, aus A. F. 305—308°, *Tetraacetylderiv.*, $C_{24}H_{20}O_{11}$, aus Aceton F. 202—204°, Sinterung bei 199°. *Monokaliumsalz*, $C_{16}H_{11}O_7K$. Erhitzen mit methylalkoh. KOH liefert Phloroglucinmonomethyläther, als Benzolazophloroglucinmonomethyläther, F. 253—255°, isoliert. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1889—96. Leeds, Univ. Textil Unters. Lab.) Taube.

Munenari Tanaka, *Über 9,10-Anthrachinon-2,3- und -1,2-chinondiazid und ihre Derivate.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1986—88. — C. **1925**. II. 2148.) Lindenb.

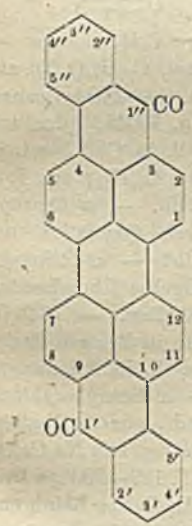
Karol Dziewoński und **Jerzy Pochwalski**, *Studien über Dekacyclen.* II. *Dekacyclentrisulfonsäure und ihre Umwandlungsprodukte.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2156; Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie **1915**. 1; C. **1913**. II. 776. **1923**. I. 525.) *Dekacyclen* (*Trinaphthylenbenzol*), $C_{36}H_{18}$, verhält sich wie eine benzolartige Verb. Es addiert schwer Wasserstoff, reagiert mit Halogenen substitutiv u. wird leicht nitriert u. sulfuriert. Das Hauptprod. der Sulfurierung, das Trisulfoderiv., ist ein saurer Farbstoff, der tier. Faser leicht gelb färbt. Das Na-Salz der Sulfonsäure liefert bei niedriger Temp. mit PCl_5 ein mit k. W. zersetzliches Sulfochlorid, unter Druck bei 150° dagegen ein Gemisch von Tri- u. Tetrachlorderivv. Erhitzt man das gelbe Na-Salz des Trisulfodekacyclens mit konz. NaOH, so lassen sich nach dem Ansäuern mit HCl aus h. W. zwei Prodd. isolieren. Das in W. l. Prod. ist *Oxydekacyclendisulfonsäure*, der schwerer lösliche Anteil besteht aus *Dioxydekacyclenmonosulfonsäure.* Beide Dekacyclensulfonsäuren lassen sich mit HCl unter Druck in die Oxyderivv., *Oxydekacyclen* u. *Dioxydekacyclen*, überführen. Trotz der in ihnen enthaltenen Hydroxylgruppen weisen sie keine sauren oder naphtholartigen Eigenschaften auf. Das *Trioxydekacyclen* kann nur durch Schmelzen mit Ätznatron dargestellt werden u. wird wegen seiner leichten Oxydierbarkeit an der Luft als Acetylester u. Propyläther isoliert. Die rote, alkal. Lsg. des Trioxyderiv. wird durch Luftsauerstoff zu einer braunschwarzen, in W. u. Alkalien unl. chinonartigen Verb. oxydiert. Sie ist ein Küpenfarbstoff, der alkal. reduziert rot gel. wird u. Baumwolle tiefschwarz färbt. Wahrscheinlich ist sie ein Trinaphthochinolbenzol,

$C_{36}H_{18}O_6$. Durch Chromsäure wird sie in die *Truxenchinontricarbonsäure* (I.), ein Abbauprod. des Dekacyclens, verwandelt.



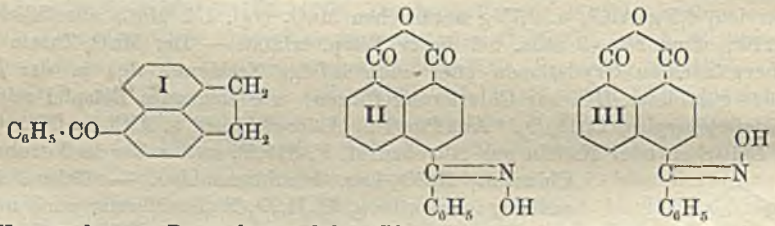
Versuche. *Dekacyclentrisulfonsäure*, $C_{36}H_{15}(SO_3H)_3$, in W. kolloidale Lsg. — *Trichlordekacyclen*, $C_{36}H_{15}Cl_3$, aus Nitrobenzollsg. u. Fällen mit Lg. hellbraunes Pulver. Aus Cumollsg. u. Fällen mit Lg. erhält man *Tetrachlordekacyclen*, $C_{36}H_{14}Cl_4$, ll. in organ. Mitteln. — *Oxydekacyclendisulfonsäure*, $C_{36}H_{15}(SO_3H)_2(OH)$, aus der NaOH-Schmelze der Sulfonsäure in Säure l., fast schwarzes Pulver. — *Dioxydekacyclensulfonsäure*, $C_{36}H_{15}(SO_3H)(OH)_2$, aus der Schmelze in schwach alkal. W. Lösen u. Fällen mit Säure. — *Oxydekacyclen*, $C_{36}H_{17}(OH)$, Nadeln, F. 367°. — *Dioxydekacyclen*, $C_{36}H_{16}(OH)_2$, unl. in W., zwl. in organ. Mitteln. — *Trinaphthochinolbenzol*, $C_{36}H_{12}O_3(OH)_3$, swl. in organ. Mitteln, l. in Chinolin. — *Tripropyläther des Trioxydekacyclens*, $C_{36}H_{15}(OC_3H_7)_3$, aus Trinaphthochinolbenzol, 3%ig. KOH, Zinkstaub u. Propylbromid. Ausziehen mit Chinolin u. Fällen mit A., gelbes, amorphes Pulver. — *Triacetylester des Trioxydekacyclens*, $C_{36}H_{15}(O\cdot COCH_3)_3$, gelbes, amorphes Pulver. — *Truxenchinontricarbonsäuremethylester*, $C_{38}H_{28}O_9$ (I.), gelbe Nadeln, F. 328°. (Bull. Intern. Acad. Polon. Scie. Lettres **1925**. 165—78. Cracau, Univ.) Haevecker.

A. Zinke und **K. Funke**, *Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.* X. (Mitbearbeitet von **J. Matscher, O. Wolfbauer** und **N. Lorber.**) (IX. vgl. Zinke, Funke u. Pongratz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 799; C. **1925.** II. 294.) Die Ausbeute an sehr reinem *i-Violanthron* beträgt 45%, wenn man 1,5 g 3,9-Dibenzoylperylen, 6,5 g $AlCl_3$ u. 0,75 g natürlichen MnO_2 (vgl. IX. Mitt.) allmählich auf 165—170°, dann 2½—3 Stdn. bei dieser Temp. erhitzt. — Der MnO_2-Zusatz kann zu unerwünschten Oxydationen oder auch infolge Zerlegung des in der Backschmelze gebildeten HCl zur Chlorierung führen, wie folgendes Beispiel zeigt. — *3,9-Dianisoylperylen*, $C_{36}H_{24}O_4$. Aus Perylen, Anisoylchlorid u. $AlCl_3$ in CS_2. Goldgelbe Blättchen oder Nadeln aus Nitrobenzol, F. 319,5°, swl. außer in Nitrobenzol, Chinolin. H_2SO_4-Lsg. kornblumenblau. — *Chlor-4',4''-dimethoxy-i-violanthron*, $C_{36}H_{19}O_4Cl$ (Bezifferung nach nebensteh. Formel). Aus 1 g des vorigen, 4 g $AlCl_3$ u. 1 g MnO_2 (170°, 4 Stdn.). Dunkles Pulver aus Chinolin. H_2SO_4-Lsg. blaugrün. — Mittels des verbesserten Verf. zur Gewinnung von Violanthron u. seinen Derivv. aus Dibenzoyldihalogenperylenen (IX. Mitt.) wurden weitere Vertreter dieser Farbstoffklasse dargestellt. — *3,9-Di-o-toluyl-4,10-dichlorperylen*, $C_{36}H_{22}O_2Cl_2$. Aus Dichlorperylen, o-Toluylsäurechlorid u. $AlCl_3$ in CS_2. Nach Auskochen mit Xylol gelbe Blättchen aus Nitrobenzol, F. 351°, swl. außer in Anilin, Nitrobenzol. H_2SO_4-Lsg. k. rot, w. blau. — *3,9-Di-m-toluyl-4,10-dichlorperylen*, $C_{36}H_{22}O_2Cl_2$, braunrote Blättchen aus Nitrobenzol, F. 334°. H_2SO_4-Lsg. k. violettrot, w. blau. — *3,9-Di-p-toluyl-4,10-dichlorperylen*, $C_{36}H_{22}O_2Cl_2$, hellgelbe Nädelchen aus Nitrobenzol, F. 345°. H_2SO_4-Lsg. k. rot, w. violettblau. — Die folgenden Farbstoffe entstehen aus den vorigen drei Verbb. mit festem KOH in sd. Chinolin (15 bis 25 Min.). Wie früher reinigen, aus Chinolin umkrystallisieren. — *2',2''-, 3',3''- (oder 5',5''-)* u. *4',4''-Dimethyl-i-violanthron*, $C_{36}H_{20}O_2$, dunkle Nädelchen, zwl. in sd. Anilin, Nitrobenzol, Chinolin (violettblau). H_2SO_4-Lsgg. saftgrün. Küpen intensiv blau mit roter Fluorescenz, Ausfärbungen auf Baumwolle blaustichig violett, am blaustichigsten bei dem 2',2''-



Dimethylderiv. — *3-α-Naphthoyl-4,10-dichlorperylen*, $C_{31}H_{16}OCl_2$. Mit α-Naphthoylchlorid. Goldgelbe, wetzsteinförmige Krystalle aus Nitrobenzol-Eg., F. 275°, l. in sd. Xylol, Anilin, Nitrobenzol, Chinolin. H_2SO_4-Lsg. k. blaugrün, w. blau bis violett. — *3-β-Naphthoyl-4,10-dichlorperylen*, $C_{31}H_{16}OCl_2$, chromgelbe Blättchen, F. 293°, wl. in sd. Xylol. H_2SO_4-Lsg. grün. — Beide Verbb. liefern mit KOH in sd. Chinolin dunkle, schwach oder nicht verküpbare, in konz. H_2SO_4 blaugrün l. Prodd. — Anisoylchlorid u. 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäurechlorid reagieren nicht mit Dichlorperylen + $AlCl_3$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2222—27. 1925. Graz, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

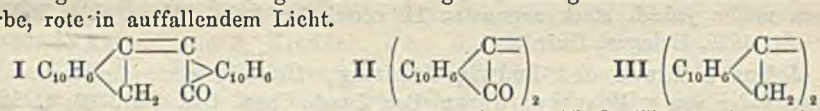
Karol Dziewoński und Mieczyslaw Rychlik, *Über Phenyl-α-acenaphthylketon und Phenyl-α-acenaphthylmethan.* Die früher (vgl. Dziewoński u. Dotta, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1904**. 40; C. **1904**. I. 1271) irrtümlich als β-Benzylnaphthalsäure definierte Verb. ist als α-Deriv. genannter Säure zu betrachten. Das *α-Benzoylacenaphthen* (I), dessen Konst. von Graebe u. Haas (vgl. Liebigs Ann. **327**. 96; C. **1903**. I. 1227) sichergestellt wurde, läßt sich in *α-Benzoylacenaphthenchinon* u. dessen Trioxim überführen. Bei weitgehender Oxydation von I gelangt man zur *α Benzoylnaphthalsäure*, die sich auf Grund des Studiums der Oxime (II u. III) als ident. mit der früher als β-Deriv. bezeichneten erwies. Desgleichen wird die durch Red. der Benzoylnaphthalsäure mit Zinkstaub dargestellte *Benzylnaphthalsäure* als mit der früher aus Benzylacenaphthen durch Oxydation erhaltenen Säure übereinstimmend befunden. Ferner läßt sich I zum *Phenyl-α-acenaphthylmethanol* u. schließlich zu dem durch Einw. von Benzylchlorid auf Acenaphthen dargestellten ident. KW-stoff reduzieren.



Versuche. *α-Benzoylacenaphthen* (*Phenyl-α-acenaphthylketon*), $C_{19}H_{14}O$ (I), aus Benzoylchlorid u. Acenaphthen mit $AlCl_3$, F. 100—101°, Nadeln. — *Phenyl-α-acenaphthylmethanol*, $C_{19}H_{16}O$, aus Benzoylacenaphthen mit Zn u. KOH, oder mit Na-Amalgam, aus Lg. u. Bzl. weiße Blättchen, F. 113—114°, ll. in Chlf., wl. in Lg. u. Eg. — *α-Benzylacenaphthen* (*Phenyl α-acenaphthylmethan*), $C_{19}H_{16}$, aus I in sd. A. mit Na, aus sd. A. Nadeln, F. 110—111°, $Kp._{13}$ 210—215°. — *α-Benzoylnaphthalsäure*, $C_{19}H_{12}O_5$, aus I oder Benzylacenaphthen durch Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eg. Aus sd. Eg. weiße Rhomboeder, F. 200—201°. — *α-Oxim des α-Benzoylnaphthalsäureanhydrids*, $C_{19}H_{11}O_4N$, aus sd. Eg. hellgelbe Rhomboeder, F. 254—255° (Zers.), swl. in fast allen organ. Mitteln, ll. in Alkalien. — *β-Oxim des α-Benzoylnaphthalsäureanhydrids*, $C_{19}H_{11}O_4N$, aus dem α-Oxim in Eg. mit Essigsäureanhydrid. Aus sd. A. weiße Nadeln, F. 199—200° (Zers.), ll. in Alkalien u. Chlf. Erhitzen in 60%ig. Lsg. führt in das α-Oxim über. — *α-Benzylnaphthalsäureanhydrid*, $C_{19}H_{12}O_3$, aus α-Benzoylnaphthalsäure durch Red., aus A. Nadeln, F. 170—171°. — *α-Benzoylacenaphthenchinon*, $C_{19}H_{20}O_3$, aus I in Eg. mit $Na_2Cr_2O_7$, Reinigung über die Bisulfitverb., aus sd. Eg. goldgelbe Tafeln, F. 199—200°, wl. in sd. Bzl. u. Eg. — *Trioxim des α-Benzoylacenaphthenchinons*, $C_{19}H_{13}O_3N_3$; Reinigung durch Lösen in Chlf. u. Fällen mit Lg., gelbes Pulver, F. 94—96° (Zers.). — *α,α'-Dibenzoyldinaphthylenthiophen*, $(C_{19}H_{10}O)_2S$, aus I u. S bei 200—210°, aus sd. Bzl. Eindunsten, Lösen in sd. Eg. u. Fällen mit Lg., bordeauxrotes Pulver, F. 213 bis 215°, swl. in A. u. Eg., ll. in Bzl. u. Chlf. — *α,α',α''-Tribenzoyltrinaphthylen-*

benzol (*Tribenzoyldekacyclen*), $C_{57}H_{30}O_3$, durch Schwefelschmelze von I bei 250—260°, Ausziehen mit sd. A. u. Bzl.; aus Xylol oder Cumol orangerot, F. 335—336°, swl. in A. u. Eg., zl. in sd. Cumol. — *Nitro-α-benzoylacenaphthen*, $C_{19}H_{13}O_3N$, aus Eg. u. Bzl. citronengelbe Tafeln, F. 169—171°, swl. in A. u. Lg., zl. in Eg. u. Bzl. — *Nitro-α-benzoylnaphthalsäureanhydrid*, $C_{19}H_9O_6N$, hellgelbe Prismen, F. 273°. — *Nitro-α-benzoylnaphthalsäureimid*, $C_{19}H_{10}O_5N_2$, aus dem Anhydrid mit NH_3, aus Eg. hellgelbe Säulen, F. 302—304° (Zers.). (Bull. Internat. Acad. Polon. Scie. Lettres **1925**. 179—95; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2239—49. 1925. Cracau, Univ.) HAEV.

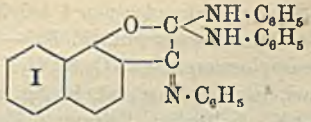
Karol Dziewoński und Tadeusz Lityński, *Über Biacen* (*Biacenaphthyliden*) *und seine Ketoderivate.* Das *Biacenon* (I) u. das *Biacendion* (II), von denen das erste durch W.-Abspaltung aus dem Acenaphthenon, das zweite durch gemäßigte Oxydation des Acenaphthens dargestellt wird, gehören zu den cycl., ungesätt. Ketonen. Die in ihnen vorhandenen Chromophorgruppen (CO—C : C—CH_2 u. CO—C : C—CO), die man als indigoid, bezw. streptostatisch (vgl. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1335; C. **1908**. II. 1980) bezeichnen kann, verleihen ihnen intensive Farbeigenschaften, die besonders in Lsg. hervortreten. Die Synthese des Ausgangsmaterials, des *Biacens* (III), gelang nicht nach der Methode von GRAEBE u. GFELLER (LIEBIGS Ann. **276**. 1 [1893]), sondern wurde durch sogen. Acipolymerisation des Acenaphthylens mittels Mineralsäuren in sd. Eg. durchgeführt. Das Prod. der Bromierung, das *Acenaphthylendibromid*, geht unter der katalyt. Einw. von Mineralsäuren in sd. A. unter HBr-Abspaltung in I über. Diese komplizierte Rk. geht wahrscheinlich vom Dibromid über das Acenaphthylenglykol u. Acenaphthenon. Sowohl I wie II lassen sich zu Biacen reduzieren. Dies bestätigt die Strukturauffassung von III als der Muttersubstanz von I u. II. Die verd. Lsg. des Biacens in organ. Mitteln zeigt in durchgehendem Licht rein blaue Farbe, rote in auffallendem Licht.

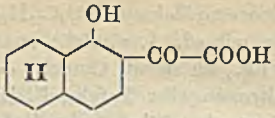


Versuche. *Biacendion* (*Biacenaphthylidendion*), $C_{24}H_{12}O_2$ (II), aus Acenaphthen mit $K_2Cr_2O_7$ in Eg., aus sd. Nitrobenzol u. Chlf. orangerote Nadeln, F. 287—288°, wl. in organ. Mitteln. — *Biacenon* (*Biacenaphthylidenon*), $C_{24}H_{14}O$ (I), aus Acenaphthylendibromid in sd. A. mit konz. HCl, aus Bzl. goldgelbe Nadeln, F. 258°. Pikrat bronzerote Nadeln, F. 224°. — *Acenaphthenon*, $C_{12}H_8O$, aus Acenaphthylendibromid in alkoh. Lsg. mit HCl als Zwischenprod. der Umwandlung des Dibromids in I. Aus sd. W. Nadeln, F. 121—123°, ll. in organ. Mitteln. — *Biacen* (*Biacenaphthyliden*), $C_{24}H_{16}$ (III), aus I oder II durch Red. mittels Zinkstaub, aus Bzl. rötliche, goldgelbe Tafeln, F. 271—273°, swl. in A. u. Eg., l. in sd. Bzl.; Pikrat carminrote Nadeln, F. 214°. (Bull. Internat. Acad. Polon. Scie. Lettres **1925**. 197 bis 205; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2539—44. Cracau, Univ.) HAEVECKER.

Mario Passerini, *Über die i-Nitrile.* XII. *Reaktion zwischen Phenyl-i-nitril und α-Naphthol.* (XI. vgl. Gazz. chim. ital. **54**. 667; C. **1925**. I. 45.) Die Rk. zwischen *Phenyl-i-nitril* u. *α-Naphthol* ergab *3-Anil-2,2-dianilino-6,7-benzocumarandion* (I). Durch Einw. von Alkali entsteht aus I eine rote Verb. von hohem F., deren Mol.-Gew. wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht bestimmt werden konnte. Unter Einw. von konz. HCl wird I unter Abspaltung von Anilin zur *1-Oxy-2-naphthylglyoxylsäure* (II) hydrolysiert. Durch Hydrolyse mit alkoh. HCl entsteht aus I der Äthylester von II. Die Konst. von II wurde durch Oxydation in essigsaurer Lsg. bestätigt; unter CO_2-Abspaltung entstand die schon bekannte *1-Oxy-2-naphthoesäure.*

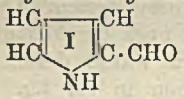
Versuchsteil. *3-Anil-2,2-dianilino-6,7-benzocumarandion*, $C_{30}H_{23}ON_3$ (I), aus α-Naphthol u. Phenyl-i-nitril durch 80—90-stdg. Erhitzen in benzol. Lsg., rote

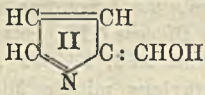


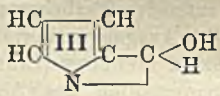


Krystalle aus Bzl., F. 220° (Zers.); als Nebenprodd. entstanden zwei Verbb., von denen die eine als Diphenylharnstoff erkannt wurde. — *1-Oxy-2-naphthylglyoxylsäure*, $C_{12}H_8O_4$ (II), aus I durch Erhitzen (einige Min.) mit konz. HCl, gelbe Schuppen aus W., F. 147—149° (Zers.); Ba-Salz, $C_{24}H_{14}O_8Ba$, gelb. — *1-Oxy-2-naphthylglyoxylsäureäthylester*, aus I durch Hydrolyse mit konz. alkoh. HCl, gelbe Nadeln aus wss. A., F. 69—70°. — *1-Oxy-2-naphthoesäure*, $C_{11}H_8O_3$, aus II durch Oxydation mit H_2O_2-Essigsäure, fast farblose Nadeln aus Bzl., F. 191—192°; das Na-Salz gibt mit $FeCl_3$ Blaufärbung. (Gazz. chim. ital. **55**. 555—59. 1925. Florenz, Univ.) ZANDER.

G. Rastelli und **A. Mingozzi**, *Über die Konstitution der Pyrrolaldehyde.* Für den *α-Pyrrolaldehyd* sind folgende drei Formeln aufgestellt:

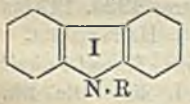


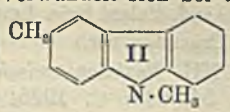


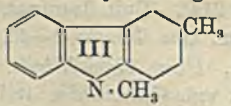


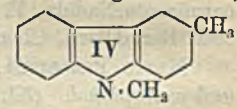
Auf Grund spektrochem. Unterss. nehmen Vff. II als die wahrscheinlichste Formel an, die aus Analogiegründen auch dem *α*-Indolaldehyd zugeschrieben wird. Den Beweis für diese Annahme lieferte der Vergleich der Absorptionskurven des Pyrrols mit denen des *α*-Pyrrolaldehyds in neutraler, alkal. u. saurer Lsg. Aus der absol. Verschiedenheit der Kurven schließen Vff. dann auf die Verschiedenheit der Konstst. Möglicherweise besteht auch ein Gleichgewicht zwischen I u. II; dieses müßte jedoch stark zugunsten II verschoben sein. (Gazz. chim. ital. **55**. 549—51. 1925. Bologna, Univ.) ZANDER.

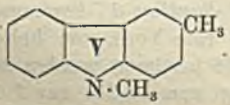
Julius v. Braun und **Ludwig Schörnig**, *Über hydrierte Carbazole.* Die Konst. I der von v. BRAUN u. RITTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 3792; C. **1923**. I. 598) aus N-Methyl- u. N-Äthylcarbazol erhaltenen Octahydroverbb., die von PERKIN u. PLANT (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1503*); C. **1925**. I. 1347) in Zweifel gezogen wurde, konnte durch die B. von IV aus II u. III bewiesen werden. — Für das Octahydrocarbazol von PERKIN u. PLANT wird Formel VI anscheinend bewiesen, da ihr N-Methylderiv. mit BrCN ein quartäres Prod. 2 Moll. Base + 1 Mol. BrCN gibt, indem wohl 1 Mol. Base mit BrCN zu VII aufgerissen wird, das sich wie ein einfaches Bromalkyl an den tertiären N eines zweiten Mol. der Base addiert; II, III u. IX geben bei weiterer Hydrierung Dodekahydroverbb. (V u. XI); VIII verwandelt sich bei der Druckhydrierung unter H-Abgabe in IX,

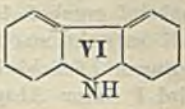




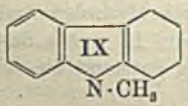




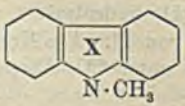




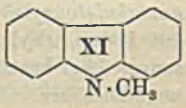
→



→



→



*) Das Zitat ist im Original falsch (1903 anstatt 1503) angegeben.

sodaß die Hydrierung der Tetrahydrocarbazole ihren Weg über den aromat. Kern X nehmen muß; die Octahydrocarbazole zeigen mit Ni u. H nur geringe H-Aufnahme u. werden beim längerem Erwärmen sogar zum Teil dehydriert, da sich wahrscheinlich Zerfallsprodd. bilden, die den Katalysator lähmen.

Versuche. *1,2,3,4-Tetrahydro-6,9-dimethylcarbazol*, $C_{14}H_{17}N$ (II), aus as. Methyl-p-tolylhydrazin (Kp.$_{12}$ 115°) u. Cyclohexanon mit 10%ig. H_2SO_4; aus Lg., F. 90°. Gibt in Dekalin bei 240° mit H *Octahydrodimethylcarbazol*, $C_{14}H_{21}N$ (IV); Kp.$_{12}$ 165 bis 170°; F. 36—37°; sehr veränderlich; mit äth. HCl u. Pikrinsäure erst Grünfärbung, dann Fällung einer grünen M. — Daneben entsteht *Dodekahydrodimethylcarbazol*, $C_{14}H_{25}N$ (V); Kp.$_{12}$ 130°; an der Luft haltbar; Jodmethylat, $C_{15}H_{28}NJ$, ll. in A., aus A. + Ä., F. 174—175°. — *1,2,3,4-Tetrahydro-3,9-dimethylcarbazol*, $C_{14}H_{17}N$ (III), aus as. Methylphenylhydrazin u. p-Methylcyclohexanon; aus Lg., F. 74°; Kp.$_{12-13}$ etwas über 190°. Gibt bei der Hydrierung wie oben dieselben Verbb. — *1,2,3,4-Tetrahydro-9-methylcarbazol*, $C_{13}H_{15}N$, aus as. Methylphenylhydrazin u. Cyclohexanon; Kp.$_{12}$ 180°; aus Lg., F. 50—51°. Gibt mit Sn u. HCl das Hexahydrocarbazol, Kp.$_{15}$ 144°, Kp.$_{24}$ 162° (vgl. Perkin u. Plant, l. c., u. v. Braun etc., Ber. Dtsch. Chem Ges. **49**. 2613; C. **1917**. I. 76) u. dieses mit H u. Ni in Dekalin *Methyltetrahydrocarbazol*, Kp.$_{12}$ 180°. — 1,2,3,4-Tetrahydro-9-methylcarbazol gibt bei der Hydrierung *N-Methyloctahydrocarbazol*, F. 94—95°, u. *9-Methyldodekahydrocarbazol*, $C_{13}H_{23}N$, Kp.$_{12}$ 125°. — Jodäthylat, $C_{15}H_{28}NJ$, aus Holzgeist-Ä., F. 223°. — Jodmethylat, $C_{14}H_{26}NJ$, F. 245°. — Die quart. Jodide können benutzt werden, um die kleinen Mengen Dodekahydrobasen nachzuweisen, die sich aus N-Methyl- u. N-Äthyloctahydrocarbazol mit Ni u. H bilden. — Das N-Methylderiv. von VI gibt in Ä. mit BrCN Gelb-, dann Weinrotfärbung u. Krystalle vom F. 103° (sintert bei 98°), die sich rasch zers. u. einer *Verb.* $C_{27}H_{31}N_3Br$ (vgl. Einleitung) entsprechen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2156—61. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) Busch.

K. v. Auwers und **A. Kreuder**, *Über den Einfluß der Konstitution auf die Umwandlung von Phenylhydrazonen ungesättigter Verbindungen in Pyrazoline.* II. (I. vgl. v. Auwers u. Voss, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4411 [1909].) Die spärlichen Literaturangaben über das Verh. rein aliphat. *ungesätt. Aldehyde* u. *Ketone* vom Typus R·CH : CH·CO·R′ zu Phenylhydrazin erweckt den Anschein, als ob die *Phenylhydrazone* nicht faßbar seien, sondern sich freiwillig in die entsprechenden *Pyrazoline* umlagern. Vff. haben indessen gefunden, daß dies im allgemeinen nur für die Ketone zutrifft, während die Aldehyde beständige Phenylhydrazone liefern, die auch von h. Eg. nicht in die Pyrazoline umgelagert, sondern im wesentlichen hydrolyt. gespalten werden. Das entspricht ganz den Erfahrungen der I. Mitt., nach denen bei R = Aryl um so leichter Pyrazolinumlagerung erfolgt, je komplizierter R′ ist. Ein grundsätzlicher Gegensatz zwischen Aldehyden u. Ketonen besteht übrigens nicht, denn einerseits liefert *Acrolein* sofort das Pyrazolin, wenn auch längst nicht quantitativ, andererseits scheinen die Phenylhydrazone der Ketone mit wachsender Größe von R beständiger zu werden. — Der der Umlagerung entgegenwirkende Einfluß eines NO_2, besonders wenn es sich p-ständig im Hydrazinrest befindet (I. Mitt.), findet sich auch bei den aliphat. Verbb. (z. B. *Mesityloxyd*) wieder. Die p-Nitrophenylhydrazone des *Benzalacetons* u. *o-Oxybenzalacetons* werden — im Gegensatz zum Zimtaldehyd-p-nitrophenylhydrazon (I. Mitt.) — von Eg. glatt umgelagert. Auch hier tritt obiger Unterschied von Aldehyden u. Ketonen hervor. Beim *Benzalacetophenon*, dessen Phenylhydrazon nicht faßbar ist, macht sich der schützende Einfluß des NO_2 ebenfalls geltend, aber doch nicht in dem Maße, daß das p-Nitrophenylhydrazon frei von Pyrazolin erhältlich wäre. — o- u. p-ständige CH_3-Gruppen im Phenylhydrazinrest bieten ebensowenig wie p-ständiges Br (vgl. Straus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1457; C. **1918**. II. 896) etwas besonderes. — Ein Methylhydrazon des Benzalacetons konnte nicht erhalten werden. — Zur Unter-

scheidung der Hydrazone u. Pyrazoline ist die Red. (I. Mitt.) das sicherste Verf. Bei substituierten Hydrazonen empfiehlt sich hydrolyt. Spaltung, doch sind p-Nitrophenylhydrazone schon leicht an den intensiv roten oder violetten Färbungen mit alkoh. Lauge zu erkennen.

Versuche. Aus *Acrolein* u. Phenylhydrazin in Ä. (Kältemischung) konnten nur ca. 22% *1-Phenylpyrazolin* (F. 51—52°) isoliert werden. Reichliche B. von *Acroleinphenylhydrazon* wurde durch Red. (Anilin) u. Hydrolyse nachgewiesen. — *Crotonaldehydphenylhydrazon*, $C_{10}H_{12}N_2$, Prismen aus Leichtbzn., F. 56—57°, Kp.$_{13}$ 165°, zl. in A., Eg., Bzl., sehr luftempfindlich. *1-Phenyl-5-methylpyrazolin* entsteht nur in sehr geringer Menge (vgl. Wegscheider u. Späth, Monatshefte f. Chemie 31. 1024 [1910]). — *Tiglinaldehydphenylhydrazon*, $C_{11}H_{14}N_2$, nach Vakuumdest. Nadeln aus PAe. oder (ohne Dest.) aus Schwerbzn., F. 92—94°, Kp.$_9$ 155—160°, sll. in A., Ä., Chlf., Bzl., ziemlich luftbeständig. — *α-Methyl-β-äthylacroleinphenylhydrazon*, $C_{12}H_{16}N_2$, nach Dest. (Kp.$_{10,5}$ 171—175°) u. schnelles Waschen auf Ton mit A. u. Ä. Nadeln, F. 60°, feucht sehr luftempfindlich. Nach 5-monatigem Stehen an der Luft wurde aus dem harzigen Prod. mit Ä. *s. Formylphenylhydrazin*, $C_7H_8ON_2$, Blättchen aus W., F. 141—142°, isoliert. — *Äthylidenaceton*, C_5H_8O, D.$^{18,6}_4$ 0,8568, $n_{He}^{18,6}$ = 1,44078, $E\Sigma$ für α = +1,23, für $\gamma-\alpha$ = +37%. Liefert mit Phenylhydrazin in A. + Eg. oder auch ohne Lösungsm. nur *1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazolin*, Kp.$_{25}$ 173—175°. Knorrsche Rk. blauviolett. — Aus *Mesityloxyd* u. Phenylhydrazin bildet sich unter allen Bedingungen nur *1-Phenyl-3,5,5-trimethylpyrazolin*, Kp.$_{16,5}$ 152 bis 153° (korr.). — *Mesityloxyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$, orangegelbe Nadeln aus A., F. 132—134°, sll. in Aceton, Chlf., ll. in Ä., Eg., Bzl., zl. in A., wl. in Bzn. Alkali färbt in Aceton purpurrot. — *1-[p-Nitrophenyl]-3,5,5-trimethylpyrazolin*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$. Aus dem vorigen mit sd. Eg. oder direkt aus Mesityloxyd u. p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in sd. verd. CH_3OH. Tiefgelbe Nadeln aus Bzl. oder Eg., F. 205—208°, ll. in Chlf., zl. in Aceton, Bzl., wl. in A., CH_3OH, Ä., Lg., beständig gegen alkoh. HCl oder H_2SO_4 (Rohr, 160—240°). — *1-[p-Nitrophenyl]-3,4,5-trimethylpyrazol*, $C_{12}H_{13}O_2N_3$. Durch Oxydation des vorigen (unter Verschiebung eines CH_3!) mit 3 Teilen Eg. + 1 Teil 60%ig. H_2SO_4 (50—60 Stdn. kochen) oder mit Br in sd. Eg., mit NaOH fällen, in Lsg. bleibendes mit Chlf. ausschütteln. Blaß grünstichig gelbe Nadeln aus CH_3OH, dann A., F. 116—116,5°, ll. in Chlf., Aceton, ll. in A., Bzl., wl. in Ä., Lg. Ein synthet. Vergleichspräparat wurde aus Methylacetylaceton u. p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in W. dargestellt. — *1-[p-Nitrophenyl]-3,5-dimethylpyrazol*, $C_{11}H_{11}O_2N_3$. Ebenso aus Acetylaceton. Gelbe Nadeln aus verd. A., tiefgelbe Blättchen aus Schwerbzn., F. 99,5—100,5°, ll. außer in Bzn. — *1-Phenyl-3-i-butenyl-5,5-dimethylpyrazolin*, $C_{15}H_{20}N_2$. Aus *Phoron* u. Phenylhydrazin in sd. A.-Eg. oder k. A., aus 2%ig. H_2SO_4 mit Dampf dest. Gelbliches Öl, Kp.$_{17}$ 186—189°, an der Luft verharzend. Ein Hydrazon entsteht nicht.

1,3-Dimethyl-5-phenylpyrazolin, $C_{11}H_{14}N_2$. Aus Benzalaceton, Methylhydrazinsulfat u. Na-Acetat in sd. verd. A., nach Zusatz von NaOH mit Dampf dest. Öl, Kp.$_{12}$ 123—124°, Kp. 243—245° (schwache Zers.). Pikrat, F. 128—130°. — *Benzalaceton-o-tolylhydrazon*, $C_{17}H_{18}N_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 176—178°, zl. in Ä., wl. in A. Mit $FeCl_3$ in H_2SO_4 vorübergehend rot. — *1-o-Tolyl-3-methyl-5-phenylpyrazolin*, $C_{17}H_{18}N_2$. Aus dem vorigen mit sd. Eg. Gelbe Kryställchen aus A., F. 82—83°, sll. in Chlf., ll. in A., Ä., Bzn. Mit $FeCl_3$ in H_2SO_4 rot (ziemlich beständig). — *Benzalaceton-p-tolylhydrazon*, $C_{17}H_{18}N_2$, gelbe Krystalle aus A., F. 120—121°, ll. in Ä., zl. in A., Schwerbzn. Mit $FeCl_3$ in H_2SO_4 vorübergehend grün. Mit Na-Amalgam u. Essigsäure nicht reduzierbar. — *1-p-Tolyl-3-methyl-5-phenylpyrazolin*, $C_{17}H_{18}N_2$, zähes, gelbes Öl, Kp.$_{26}$ 215—219°. Mit $FeCl_3$ in H_2SO_4 violett. Pikrat, $C_{23}H_{21}O_7N_5$, F. 111—112°, ll. in Bzl., Chlf., zl. in A., Ä. — *Benzalaceton-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}O_2N_3$, zinnoberrote Krystalle aus A. oder Essigester, F. 165

bis 167°, swl. in Ä., Bzl., in sd. Bzl. u. Toluol beständig. — *1-[p-Nitrophenyl]-3-methyl-5-phenylpyrazolin*, $C_{16}H_{15}O_2N_3$, gelbe Nädelchen aus A., F. 149°, ll. in h. A., Bzl., wl. in Ä. — *o-Chlorbenzalacetonphenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}N_2Cl$, gelbe Krystalle aus A., F. 92—93°, ll. in Ä., Bzl., zl. in A., wl. in Lg. H_2SO_4-Lsg. braun, mit $FeCl_3$ vorübergehend grün. — *1-Phenyl-3-methyl-5-[o-chlorphenyl]-pyrazolin*, $C_{16}H_{15}N_2Cl$, ockerfarbige Kryställchen aus A., F. 87°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in k. A., Bzn. Knorrsche Rk. violett, dann burgunderrot, in A. rotviolett, dann blau u. grün. — *o-Chlorbenzalaceton-o-tolylhydrazon*, $C_{17}H_{17}N_2Cl$, hellgelbe Krystalle aus A., F. 92 bis 93°, ll. in Ä., Bzl., zl. in A., Bzn., an der Luft verharzend. Mit $FeCl_3$ in H_2SO_4 vorübergehend rot. — *1-o-Tolyl-3-methyl-5-[o-chlorphenyl]-pyrazolin*, $C_{17}H_{17}N_2Cl$, gelbes Krystallpulver, F. 96—98°, wl. in A., sonst ll. mit grüner Fluorescenz. Mit $FeCl_3$ haltbar rot. — Ein nicht erstarrendes Rohprod. des Hydrazons lieferte nach Vakuumdest. etwas *1-o-Tolyl-3-methyl-5-[o-chlorphenyl]-pyrazol*, $C_{17}H_{15}N_2Cl$, Krystalle aus A., F. 98—99°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., zl. in A., Bzn. Mit $FeCl_3$ in H_2SO_4 keine Färbung. — *o-Chlorbenzalaceton-p-tolylhydrazon*, $C_{17}H_{17}N_2Cl$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 122—123°, ll. in Ä., Chlf., zl. in A., swl. in Bzn. Mit $FeCl_3$ in H_2SO_4 vorübergehend dunkelgrün. — *1-p-Tolyl-3-methyl-5-[o-chlorphenyl]-pyrazolin*, $C_{17}H_{17}N_2Cl$, nach Vakuumdest. körniges Pulver aus A., F. 77,5—78,5°, zl. in A., Bzn., sll. in Ä., Chlf. Mit $FeCl_3$ in H_2SO_4 blauviolett, in verd. A. grün. — *o-Oxybenzalaceton-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}O_3N_3$, dunkelrote Krystallkörner aus A., Essigester oder Nitrobenzol, F. 218—220° (Zers.), ll. in Aceton, sonst wl. Die orangefarbigen Lsgg. werden mit Alkali blaustichig rot. — *1-[p-Nitrophenyl]-3-methyl-5-[o-oxyphenyl]-pyrazolin*, $C_{16}H_{15}O_3N_3$, zinnoberrote Nädelchen, F. 149—151° (Zers.), ll. in Aceton, zl. in Essigester, Eg., wl. in A., Ä., Bzl. — *1-o-Tolyl-3-tert. butyl-5-phenylpyrazolin*, $C_{20}H_{24}N_2$. Aus *Benzalpinakolin* u. o-Tolylhydrazin. Prismen aus A., F. 94—95°, ll. in Ä., Bzl., zl. in A., wl. in Bzn. Mit $FeCl_3$ in H_2SO_4 rotviolett. — *1-p-Tolyl-3-tert. butyl-5-phenylpyrazolin*, $C_{20}H_{24}N_2$, Prismen aus A., F. 116—117°. Knorrsche Rk. blauviolett. — Aus *Benzalacetophenon* u. p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat entstehen meist Gemische von Hydrazon u. Pyrazolin, ersteres kenntlich an der roten (in A.) oder blauen (in Aceton) Färbung durch Alkali. Reines *1-[p-Nitrophenyl]-3,5-diphenylpyrazolin*, $C_{21}H_{17}O_2N_3$, wird aus den Komponenten in sd. A. + etwas konz. HCl erhalten. Gelbe Nadeln aus A., F. 177—177,5°, ll. in Aceton, Chlf., zl. in Eg., Bzl., wl. in A., Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1974—86. 1925. Marburg, Univ.) Lindenbaum.

K. v. Auwers und **B. Ottens**, *Über Bildung und Umlagerung von Pyrazolcarbonamiden.* Nachdem v. Auwers u. Daniel (Journ. f. prakt. Ch. **110**. 235; C. **1925**. II. 1759) mit der Darst. der beiden isomeren *N-Carbonamide* des 3(5)-Methylpyrazols Erfolg hatten, wurde auch das *3(5)-Phenylpyrazol* nach dieser Richtung untersucht. Aus Oxymethylenacetophenon (I) u. Semicarbazid erhält man in neutraler, schwach alkal. oder essigsaurer Lsg. ein in Alkali l. *Semicarbazon* (II), das auch aus dem Benzoat oder Äthyläther von I unter Abspaltung der am O haftenden Reste (selbst bei —15°) entsteht (vgl. Ähnliches bei v. Auwers u. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 530; C. **1925**. I. 1989). Zerlegt man dessen alkal. Lsg. mit CO_2 oder bei tiefer Temp. mit Mineralsäure, so gewinnt man es unverändert zurück. Säuert man aber bei Zimmertemp. an, so fällt ein *Phenylpyrazolcarbonamid* vom F. 142° (III) aus. Ein *isomeres Carbonamid* vom F. 133° (IV) bildet sich, wenn man I mit Semicarbazidchlorhydrat in A. bei Zimmertemp. umsetzt; es ist in Ä. schwerer l. u. viel leichter (schon durch Pikrinsäure) verseifbar als III. Nimmt man dieselbe Umsetzung bei —15° vor, so erhält man II, u. dieses kann durch vorsichtige Behandlung mit konz. HCl in A. in IV übergeführt werden. III u. IV leiten sich also von demselben Semicarbazon ab. Daß sie nicht räumlich, sondern strukturisomer sind, macht schon der Vergleich mit den Methylpyrazol-

carbonamiden (l. c.) wahrscheinlich. Auch hier ist die tiefer schm. Verb. labil u. geht durch Schmelzen, h. Eg. oder sd. Bzl. in die andere über. Da der chem. Beweis auf dem Wege der Bromierung hier nicht gelingt, indem nur III ein Bromderiv. liefert, IV jedoch dabei die $CONH_2$-Gruppe verliert, so wurde zunächst die Konst. von II wie folgt festgestellt: Einerseits wurde II in ein *Semicarbazonoxim*, andererseits das Benzoylacetaldoxim von Claisen u. Stock (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 132 [1891]), dessen Konst. feststeht, in ein *Oximsemicarbazon* übergeführt. Beide Verbb. sind verschieden, letzterer kommt zweifellos Formel V zu. Daß auch hier nicht räumliche, sondern Strukturisomerie vorliegt, zeigt das verschiedene Verh.

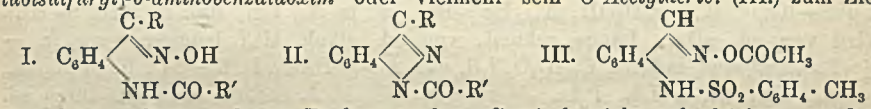
$C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$ V $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ VI $C_6H_5\cdot C\cdot CH:CH$ / N——O VII

gegen w. konz. HCl. V liefert ein Gemisch von 3(5)-Phenylpyrazol u. III, das Isomere dagegen glatt das bekannte *γ-Phenylisoxazol* (VII). Damit ist die Formel VI für das Isomere u. die Formel $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ für II bewiesen. Die Alkalilöslichkeit von II beruht auf Enolisierung durch die Gruppe —CH : N—. — Auch die Konst. der beiden Carbonamide ist nun nicht mehr zweifelhaft. III ist das *1,3-Deriv.*, da es sich aus V bildet, IV das *1,5-Deriv.* Letzteres ist das primäre Anhydrisierungsprod. von II u. geht als labile Verb. leicht in III über, womit erneut die Wanderungsfähigkeit einer $CONH_2$-Gruppe von einem N des Pyrazols zum anderen erwiesen u. ferner wahrscheinlich gemacht ist, daß die Isomerisierung der Tetrahydroindazolcarbonamide (vgl. v. Auwers, v. Sass u. Wittekindt, Liebigs Ann. **444**. 195; C. **1925**. II. 1861) auf dem gleichen Vorgang beruht. — Bzgl. der B. von Pyrazolen aus Oxymethylenketonen u. Hydrazinen lehren die vorliegenden Beobachtungen, daß für den Verlauf der Rk. u. die Struktur des gebildeten Pyrazols auch der Bau des Ketons von wesentlicher Bedeutung sein kann. Ersetzt man in einem Oxymethylenketon, $R\cdot CO\cdot CR':CH\cdot OH$ (R = Alkyl, R' = H oder CH_3), das H des OH durch ein beliebiges Radikal, so tritt nach bisherigen Erfahrungen mit Hydrazinen u. Kondensation an der CO-Gruppe ein, u. als Endprod. ergibt sich, wenn es zum Ringschluß kommt, ein 1,3-Deriv. des Pyrazols. Im Gegensatz hierzu liefert das Benzoat von I mit Semicarbazid primär ein 1,5-Deriv., d. h. entweder lagert sich das Semicarbazid an die Äthylenlücke an, wonach $C_6H_5\cdot CO_2H$ u. H_2O abgespalten werden, oder es tritt Austausch des Benzoesäurerestes gegen den Semicarbazidrest mit nachfolgender Anhydrisierung ein. Die gewonnenen Resultate mahnen zur Vorsicht bzgl. der Konst.-Bestst.

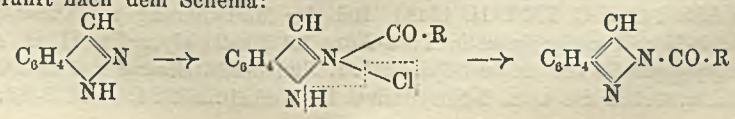
Versuche. *Benzoylacetaldehyd-1-semicarbazon*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$ (II), Nädelchen aus A., F. 175—176°, ll. in Eg., zl. in A., CH_3OH, unl. in Bzl. Alkal. Lsg. gelb. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. — *Disemicarbazon*, $C_{11}H_{14}O_2N_6$. Aus dem vorigen. Pulver aus W., F. 238°, unl. außer in Eg. (Zers.). — *3-Phenylpyrazol-1-carbonamid*, $C_{10}H_9ON_3$ (III). 1. Aus II in A. + einigen Tropfen H_2SO_4 (Wasserbad). 2. Man leitet in die äth. Lsg. des 3(5)-Phenylpyrazols $COCl_2$ bis zur Lsg. des Nd. ein, verjagt das $COCl_2$ u. gibt NH_4OH zu. 3. Durch Zusatz von K-Cyanat zur Lsg. von 3(5)-Phenylpyrazolchlorhydrat in Eg. Nädelchen aus verd. Aceton, F. 142—143°, ll. außer in PAe. Pikrat, hellgelbe Nadeln, F. 165—166°. Von $AgNO_3$ wird III zu *3(5)-Phenylpyrazolsilber*, $C_9H_7N_2Ag$, Flocken, F. 85°, zers. — *4-Bromderiv.*, $C_{10}H_8ON_3Br$. In Chlf. bei —15°. Entsteht auch aus 4-Brom-3(5)-phenylpyrazolbromhydrat (vgl. unten) in Eg. mit K-Cyanat. Gelbliches Krystallpulver aus Bzl. + PAe., F. 161—163°, ll. in A., Eg., zl. in Ä., Bzl., wl. in Lg. — *5-Phenylpyrazol-1-carbonamid*, $C_{10}H_9ON_3$ (IV), Blättchen aus Bzl., F. 133—134°, ll. in Eg., zl. in A., Aceton, Bzl., wl. in Ä. Verhält sich gegen $AgNO_3$ wie III. Gibt mit Pikrinsäure 3(5)-Phenylpyrazolpikrat (F. 170—171°), mit Br in Chlf. *4-Brom-3(5)-phenylpyrazolbromhydrat*, $C_9H_7N_2Br, HBr$, Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 186—187°. — *Benzoyl-*

acetaldehyd-1-oxim-3-semicarbazon, $C_{10}H_{12}O_2N_4$ (V), Pulver aus W., F. 154° (Zers.), ll. in A., Eg., zl. in W., wl. in Ä., Bzl. — *Benzoylacetaldehyd-3-oxim-1-semicarbazon*, $C_{10}H_{12}O_2N_4$ (VI), Pulver aus W., F. 189—190°, ll. in A., Eg., zl. in W., wl. in Bzl., unl. in verd. NaOH, ll. in konz. HCl. — *γ-Phenylisoxazol*, C_9H_7ON (VII), $Kp._{30}$ 145°, $Kp._{16}$ 131—132° (Vergleichspräparat nach ZÖPFCHEN, Dissert. Kiel [1899]), F. 1—2°, $D.^{18,7}_4$ 1,1406, $n_{He}^{18,7}$ = 1,56916, $E\Sigma$ für α = —0,18, für $\gamma-\alpha$ = +20%. L. in sehr konz. HCl. Wird von h. wss. Lauge kaum angegriffen, von alkoh. Lauge zu $C_6H_5 \cdot CN$ u. $CH_3 \cdot CO_2H$ gespalten. Gibt keine $HgCl_2$-Verb. — *α-Phenylisoxazol*, C_9H_7ON. Aus Benzoylacetaldoxim nach CLAISEN u. STOCK (l. c.). $Kp._{15}$ 128°, F. 22°, $D.^{18,8}_4$ 1,1399, $n_{He}^{18,8}$ = 1,58693, $E\Sigma$ für α = +0,49, für $\gamma-\alpha$ = +54%. Gibt eine wl. $HgCl_2$-Verb. — *Benzoylacetaldehyddioxim*, $C_9H_{10}O_2N_2$. Aus dem Monoxim in alkal. Lsg., mit CO_2 fällen. Krystallin. Pulver, aus W., F. 109—110°, ll. in A., Eg., zl. in W., wl. in Bzl. Wird von w. konz. HCl in ein Gemisch von α- u. γ-Phenylisoxazol übergeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2072—80. 1925.) LINDENBAUM.

K. v. Auwers, *Die Konstitution der stabilen und labilen Acylindazole.* Nachdem MEISENHEIMER u. DIEDRICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 1715; C. **1924.** II. 2472) gezeigt u. spektrochem. Befunde des Vfs. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 1723; C. **1924.** II. 2473) bestätigt haben, daß aus den Oximen von o-N-Acylaminoaldehyden u. -ketonen (I.) keine *1-Acylindazole* (II.), sondern Verbb. ganz anderer Art entstehen, wurde es sehr wahrscheinlich, daß die vermeintliche Stereoisomerie der *2-Acylindazole* (vgl. v. AUWERS u. ALLARDT, LIEBIGS Ann. **438.** 1; C. **1924.** II. 970) in Wirklichkeit Strukturisomerie ist. Es galt also nachzuweisen, daß in der einen Art der beiden Formen die echten Verbb. II. vorliegen. Verss. von v. AUWERS u. FRESE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 1369; C. **1925.** II. 1160) waren erfolglos. Dagegen konnte man hoffen, den Ringschluß von I. zu II. zu erreichen, wenn man den Carbonsäurerest durch einen andersartigen Säurerest ersetzte u. vielleicht auch die Oximinogruppe substituierte. In der Tat führte das *N-[o'-Toluolsulfuryl]-o-aminobenzaldoxim* oder vielmehr sein *O-Acetylderiv.* (III.) zum Ziel.



Das Oxim selbst wird von Beckmannschem Gemisch nicht anhydrisiert, sondern nur zu III. acetyliert. Dieses tritt in zwei (dimorphen?) Formen auf u. geht bei hoher Temp. unter Verlust von $CH_3 \cdot CO_2H$ in *N-[o'-Toluolsulfuryl]-o-aminobenzonitril* über. Behandelt man es aber milde mit alkal. Agenzien, so tritt glatter Ringschluß zu *1-[o-Toluolsulfuryl]-indazol* ein. Die gleiche Verb. entsteht durch Erwärmen von Indazol mit o-Toluolsulfochlorid, während dieselben Komponenten in Pyridin unter Kühlung ein *Isomeres* liefern, das sich bei längerem Kochen in hochsd. Lg. in das andere umlagert, also die labile Form darstellt. — Die N-p-Toluolsulfurylderivv. ergeben eine ganz analoge Versuchsreihe, nur daß das Ausgangsoxim von Beckmannschem Gemisch nicht acetyliert, sondern isomerisiert wird. Auch hier entsteht das stabile Acylindazol. — Da bei der Indazolbildung aus III. Verschiebung des Acylrestes wohl nicht in Betracht kommt, so stellen die bisher als stabile 2-Acylindazole beschriebenen Verbb. in Wirklichkeit 1-Derivv. dar, die aus den labilen Isomeren durch Acylwanderung hervorgehen, also wie bei den Pyrazolcarbonamiden (vorst. Ref.). Die Acylierung des Indazols bei tiefer Temp. führt nach dem Schema:



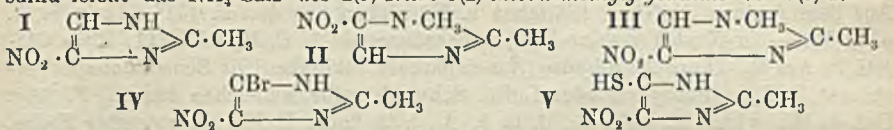
zu einem 2-Deriv. Ebenso verläuft die Rk. zwischen Indazolsilber u. Säurechlorid. Dagegen tritt das stark positive Na des Indazolnatriums direkt mit dem Cl des Säurechlorids aus unter B. eines 1-Deriv. Die leichtere Verseifbarkeit der 2-Derivv. erklärt sich ohne weiteres durch die lockerere Bindung des Acyls. Da auch H u. Alkyle am 1-N fester haften als am 2-N (vgl. v. Auwers u. Pfuhl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 1360; C. **1925.** II. 1159), so spielen elektrochem. Einflüsse keine Rolle. Vielleicht sind die 2-Derivv. wegen ihres chinoiden Baus unbeständiger als die benzoiden 1-Derivv. — Auch der Vergleich der spektrochem. Konstanten der Alkyl- u. Acylindazole spricht für die Richtigkeit der neuen Auffassung:

	$E\Sigma_D^{20}$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$		$E\Sigma_D^{20}$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$
1-Alkylindazole . .	+0,90	+32%	1-Acylindazole . .	+0,85	+40%
2-Alkylindazole . .	+1,31	+49%	2-Acylindazole . .	+1,60	+77%

Versuche. *N-[o'-Toluolsulfuryl]-o-aminobenzaldoxim*, $C_{14}H_{14}O_3N_2S$. Aus o-Aminobenzaldoxim u. o-Toluolsulfochlorid in eiskaltem Pyridin. Krystalle aus Bzl., F. 130—131°, ll. in A., Ä., Eg., wl. in Bzl., Lg. — *O-Acetylderiv.*, $C_{16}H_{16}O_4N_2S$ (III.). Die Lsg. des vorigen in Eg. + Acetanhydrid wird unter Kühlung mit HCl-Gas gesätt. Krystalle, nach Waschen mit CH_3OH u. Ä. F. 151—153°. Wird durch Umkrystallisieren aus CH_3OH, Bzl. oder Aceton + W., ferner durch Erhitzen über den F. isomerisiert zu Krystallen, F. 129—131°, ll. in Aceton, wl. in A., Bzl., Eg., swl. in Ä., Lg. Diese entstehen sofort aus dem Oxim mit sd. Acetanhydrid oder Eg. + Acetanhydrid ohne HCl u. gehen durch Beckmannsches Gemisch wieder in das Isomere über. — *N-[o'-Toluolsulfuryl]-o-aminobenzonitril*, $C_{14}H_{12}O_2N_2S$. Aus III. (beiden Formen) bei 180—190° (10 Min.) oder aus dem Oxim durch kurzes Kochen im Vakuum. Blättchen aus Bzl. + Lg., F. 125—126°, meist ll., auch in verd. Laugen u. NH_4OH. Ein Vergleichspräparat wurde aus o-Aminobenzonitril u. o-Toluolsulfochlorid in Pyridin dargestellt. — *1-[o-Toluolsulfuryl]-indazol*, $C_{14}H_{12}O_2N_2S$. Aus III. (beiden Formen) in Aceton mit verd. Sodalsg. (Zimmertemp., $^3/_4$ Stdn.) oder durch Verreiben mit verd. NaOH. Prismen aus A. oder CH_3OH, F. 108—108,5°, ll. in CH_3OH, Ä., Eg., Bzl., zl. in A., Lg., unl. in PAc. u. HCl. Wird von sd. alkoh. Lauge schnell, von sd. alkoh. HCl langsam verseift. — *2-[o-Toluolsulfuryl]-indazol*, $C_{14}H_{12}O_2N_2S$, aus Ä. + PAc., F. 81—84°, ll. in A., Ä., Aceton, Eg., wl. in Lg., PAc. Wird von HCl in Ä. sofort, ebenfalls durch sd. verd. A. verseift. Ist nach 24-std. Liegen an der Luft größtenteils in *Indazol-o-toluolsulfonat*, $C_{14}H_{14}O_3N_2S$, übergegangen, Kryställchen aus Aceton, F. 167—169°, ll. in A., CH_3OH, Eg., wl. in Bzl., Aceton, unl. in Lg. — *N-[p'-Toluolsulfuryl]-o-aminobenzaldoxim*, $C_{14}H_{14}O_3N_2S$, Prismen aus Bzl., F. 136—136,5°, ll. in A., Ä., Eg., zl. in Bzl., wl. in Lg., l. in verd. Laugen u. NH_4OH. Liefert nach mehrtägigem Stehen in verd. Beckmannschem Gemisch mit W. ein Prod. gleicher Zus., Krystalle aus verd. A., F. 123—125°. — *O-Acetylderiv.*, $C_{16}H_{16}O_4N_2S$. Mit sd. Acetanhydrid. Plättchen aus A., Lg. oder Bzl.-PAc., F. 101—102,5°, ll. in Bzl., Aceton, zl. in A., Ä., Eg., wl. in Lg. — *1-[p-Toluolsulfuryl]-indazol*, aus Lg., F. 103—104°, ident. mit dem aus Indazol gewonnenen Prod. (vgl. v. Auwers u. Allardt, l. c.; da im Original die FF. der beiden Isomeren verwechselt worden sind, muß es im Ref. auf S. 972 oben 146—147° statt 104—105° heißen). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2081—88. 1925. Marburg, Univ.) Lindenbaum.

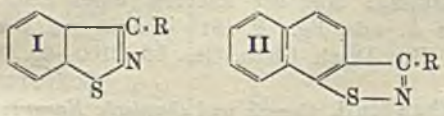
Vinayak Keshav Bhagwat und **Frank Lee Pyman**, *4- und 5-Nitro-1,2-dimethylglyoxaline.* (Vgl. Hazeldine, Pyman u. Winchester, Journ. Chem. Soc. London **125.** 1431; C. **1924.** II. 1348.) Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat liefert *4(5)-Nitro-2-methylglyoxalin* I, *5-Nitro-1,2-dimethylglyoxalin* II u. *4-Nitro-1,2-dimethylglyoxalin* III im Verhältnis 50 : 1. Bei der Nitrierung von 1,2-Dimethylglyoxalin entstehen die 4- u. 5-Nitroderivv. im Verhältnis 2 : 1. Das 5-Nitroderiv.

liefert ein Pikrat, das 4-Nitroderiv. dagegen nicht, ist also die schwächere Base, desgleichen reagiert das 5-Deriv. schon bei 100° mit Methyljodid, das 4-Deriv. erst bei 150°. Die beiden Reaktionsprodd. sind ident. u. zwar 4(5)-Nitro-1,2,3-trimethylglyoxalinjodid. *5(4)-Brom-4(5)-nitro-2-methylglyoxalin* IV liefert mit Ammoniumsulfid leicht das NH_4-Salz des *4(5)-Nitro-5(4)-thiol-2-methylglyoxalins* V. 4(5)-Nitro-



2-methylglyoxalin liefert mit Dimethylsulfat 1 Stde. auf 100° erhitzt a) *4-Nitro-1,2-dimethylglyoxalin*, $C_5H_7O_2N_3$ (III), aus A., F. 182—183° (korr.). (Sämtliche FF. sind korr.), ll. in A., wl. in W. u. Ä., *Hydrochlorid* F. 215°, Sinterung bei 175° u. b) *5-Nitro-1,2-dimethylglyoxalin*, $C_5H_7O_2N_3$ (II), aus W., F. 138—139°, ll. in A., wl. in W. u. Ä., *Hydrochlorid*, F. 195° (Zers.), *Pikrat*, aus W. oder A., F. 162—163°. Die beiden Nitroderivv. entstehen auch aus 1,2-Dimethylglyoxalin mit HNO_3 (s. o.). 5-Nitro-1,2-dimethylglyoxalin liefert mit Jodmethyl erhitzt *4(5)-Nitro-1,2,3-trimethylglyoxalinjodid*, $C_6H_{10}O_2N_3J$, aus A., F. 195—196° (Zers.), l. in W., wl. in Aceton gibt bei der Dest. (33 mm) 4-Nitro-1,2-dimethylglyoxalin. 5-Nitro-1,2-dimethylglyoxalin liefert mit $SnCl_2$ u. HCl reduziert Methylamin, Glycin u. eine *Base* $C_5H_{14}N_2$, als *Pikrat*, aus W. u. A., F. 142,5° isoliert. Aus 5(4)-Brom-4(5)-nitro-2-methylglyoxalin entsteht mit H_2S in 5-n. NH_4OH-Lsg. *4(5)-Nitro-5(4)-thiol-2-methylglyoxalin*, $C_6H_7O_2N_3S$ (V), aus A., F. ca. 260° (Zers.), wl. in A. u. W., ll. in Alkalien, *Hydrochlorid*, F. ca. 260° (Zers.), NH_4-Salz, Schwarzfärbung bei 210°. 5-Nitro-1,4-dimethylglyoxalin liefert mit Jodmethyl *4(5)-Nitro-1,3,5(4)-trimethylglyoxalinjodid*, $C_6H_{10}O_2N_3J$, aus Aceton mit $^1/_2$ H_2O, F. wasserfrei 134—135°. Beim Erhitzen der Verb. unter vermindertem Druck entsteht *4-Nitro-1,5-dimethylglyoxalin* u. wenig *5-Nitro-1,4-dimethylglyoxalin*, *Hydrochlorid*, aus verd. HCl, F. 188° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1832—36. 1925. Manchester, Univ. Coll. f. Techn.) TAUBE.

R. Stollé, *Über Benz-(i)-thiazol-1,2.* Nach Verss. von **W. Geisel** und **W. Badstübner.** [*Benz-(i)-thiazol-1,2*]-*carbonsäureamid-3*, $C_8H_6ON_2S$ (I, R = NH_2). Aus Thionaphthenchinon, NH_3 u. Perhydrol (neben *Dithiosalicylsäure*). Nädelchen aus W., F. 134°; wl. in k. W., ll. in h. A.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — [*Benz-(i)-thiazol-1,2*]-*carbonsäure-3*, $C_8H_5O_2NS$ (I, R = COOH). Durch Verseifen des Amids. Nädelchen aus W., F. 143°; wl. in k. W., mäßig in h. W., ll. in Ä. u. A., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *Benz-(i)-thiazol*, C_7H_5NS (I, R = H). Durch Abspaltung von CO_2 aus der Carbonsäure neben einem Körper vom F. 204° (unter Zers.). Krystallin. M., F. 37°, Kp. 220°, kaum l. in W., sll. in Ä. u. A., l. in konz. Säuren, in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, mit W.-Dämpfen flüchtig; Geruch erinnert an Benzaldehyd. — *Silbernitratdoppelverb.*, $(C_7H_5NS)_2AgNO_3$. Nädelchen aus h. W., F. 105°. Lichtempfindlich. — [*Benz-(i)-thiazol-1,2*]-*carbonsäureäthylester-3*, $C_{10}H_9O_2NS$. Aus dem Amid u. A., F. 44°. Kaum l. in h. W., sll. in Ä. u. A., mit gelber Farbe in konz. H_2SO_4. — *Silbernitratdoppelverb.*, $C_{10}H_9O_2NS,AgNO_3$. F. 170°, bei weiterem Erhitzen Gasentw. Lichtempfindlich, unl. in Ä. u. A., wl. in k. A., ziemlich ll. in h. A. — [*Benz-(i)-thiazol-1,2*]-*carbonsäurehydrazid-3*, $C_8H_7ON_3S$. Aus dem Amid u. Hydrazinhydrat. Nädelchen aus A., F. 138°, wl. in k. W., ziemlich l. in h. W., ll. in h. A., l. in konz. H_2SO_4 mit leicht gelber Farbe. Reduziert ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. — *Benzylidenverb.*, $C_{15}H_{11}ON_3S$. Nädelchen aus A., F. 231°. — [*Benz-(i)-thiazol-1,2*]-*carbonsäureazid 3*, $C_8H_4ON_4S$. Stäbchen, F. 102° (Gasentw.).



— [*Benz-(i)-thiazol-1,2*]-*carbonsäureanilid-3*, $C_{14}H_{10}ON_2S$. Schüppchen aus A., F. 126°. — [*Benz-(i)-thiazol-1,2*]-*aminoameisensäureäthylester-3*, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$. Durch Verkochen des Azids in absol. A. Nädelchen, F. 107°. Schwer l. in h. W., ll. in Ä. u. A. — *Amino-3-benz-(i)-thiazol-1,2*, $C_7H_6N_2S$. Aus dem Urethan. Nädelchen, F. 115°. Wl. in k. W., mäßig l. in h. W., ll. in Ä. u. A. — *Oxy-3-benz-(i)-thiazol-1,2* (?). Aus dem Amin u. $NaNO_2$. Blättchen u. Nädelchen aus A., F. 151°. L. in h. A. u. h. W. — [*α-Naphth-(i)-thiazol-1,2*]-*carbonsäureamid-3*, $C_{12}H_8ON_2S$ (II, R = CO·NH_2). Aus 2,3-Dioxo-2,3-dihydro-[*β,α*-naphtho-4,5-thiophen] (*α*-Benzothionaphthenchinon), NH_3 u. Perhydrol oder Luft. Schwach gelbe Nädelchen aus A., F. 245°. Unl. in W., wl. in Ä. u. k. A., ll. in h. A., l. in konz. H_2SO_4 mit rotgelber Farbe. — [*α-Naphth-(i)-thiazol-1,2*]-*carbonsäureäthylester-3*, $C_{14}H_{11}O_2NS$. Nädelchen, F. 131°, ll. in h. A., l. in konz. H_2SO_4 mit kanariengelber Farbe. — *Silbernitratdoppelverb.* Zers.-Punkt etwa 215° (Gasentw.). — [*α-Naphth-(i)-thiazol-1,2*]-*carbonsäure-3*, $C_{12}H_7 \cdot O_2NS$. Aus A., F. 212° (Gasentw.), ll. in h. A., l. in konz. H_2SO_4 mit kanariengelber Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2095—2100. 1925.) Schuster.

R. Stollé und **O. Orth**, *Über Phenyl-2-amino-5-tetrazol.* Phenyl-2-amino-5-tetrazol erwies sich als schwächer bas. als das 1,5-Isomere. Es läßt sich nicht diazotieren. Der aromat. Charakter des Tetrazolringes steht also hinter dem der Diazoniumlsgg. liefernden substituierten 1,2,3- u. 1,2,4-Triazole, Phenyl-1-amino-5-triazol-1,2,3, Phenyl-2-amino-5-triazol-1,2,3, Amino-3-triazol-1,2,4 zurück. — Versuche. *Phenyl-2-tetrazolcarbonsäurehydrazid-5*, $C_8H_8ON_6$. Aus Phenyl-2-tetrazolcarbonsäuremethylester-5 u. Hydrazinhydrat. Nädelchen aus A. oder W., F. 200° (Gasentw.), wl. in h. W., mäßig l. in h. A., verd. Mineralsäuren, kaust. Alkali; reduziert ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. — *Salzsaures Salz*, $C_8H_8ON_6$, HCl. Nadeln, F. 182° (Gasentw.). — *Benzylidenverb.*, $C_{15}H_{12}ON_6$. Blättchen aus A. F. 164° (Gasentw.). Unl. in W., wl. in k. A., leichter in h. A., l. in Alkalien. — *i-Propylidenverb.*, $C_{11}H_{12}ON_6$. Nädelchen. F. 117°. — *Phenyl-2-tetrazolcarbonsäureazid-5*, $C_8H_5ON_7$. Aus dem Hydrazid u. $NaNO_2$. Nädelchen aus Aceton. F. 100° (unter Gasentw. nach vorhergehendem Sintern). Detoniert beim Erhitzen über freier Flamme. Unl. in W., ll. in Ä., A. u. Aceton. — *Salzartige Verb. von Phenyl-2-tetrazolcarbonsäure-5 mit Phenyl-2-tetrazolcarbonsäureamid-5* (?). Nebenprod. der Aziddarst. Nädelchen aus Bzl. F. 167° (Gasentw.). Wird in die beiden Komponenten gespalten, aus dem Gemisch der Bzl.-Lsgg. der Komponenten erhalten. — [*Phenyl-2-tetrazolyl-5-amino*]-*ameisensäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_2N_5$. Aus dem Azid u. A. Nädelchen aus W. F. 106°. Wl. in h. W., ll. in Ä., A., kaust. Alkalien. — *s. Di-*[*phenyl-2-tetrazolyl-5*]-*harnstoff*, $C_{15}H_{12}ON_{10}$. Durch Erhitzen des Azids in Xylol. Nädelchen aus h. Eg. F. 216° (Gasentw. u. Braunfärbung). Unl. in W., kaum l. in Ä., ll. in h. Eg. — *Phenyl-2-amino-5-tetrazol*, $C_7H_7N_5$. Aus [Phenyl-2-tetrazolyl-5-amino]-ameisensäureäthylester durch Erhitzen mit HCl. Krystallpulver aus W. F. 142°, ll. in Ä., A. u. Eg. — *Benzylidenverb.*, $C_{14}H_{11}N_5$. Weiße Nädelchen. F. 123° (Braunfärbung). — *Phenyl-2-acetylamino-5-tetrazol*, $C_9H_9ON_5$, weiße Nädelchen, F. 177°, unl. in W., ll. in h. A. — *Azo-5,5'-di-*[*phenyl-2-tetrazol*], $C_{14}H_{10}N_{10}$. Aus Phenyl-2-amino-5-tetrazol mit Ca-Hypochlorit. Gelbe Nadeln aus Chlf., F. 148°. Unl. in W., swl. in Ä., A., Bzl. u. Eg., zl. in h. Chlf. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot unter Gasentw. — *Hydrazo-5,5'-di-*[*phenyl-2-tetrazol*], $C_{14}H_{12}N_{10}$. Aus der Azoverb. durch Red. mit Zn-Staub. Weißes Krystallpulver aus A. oder Eg. F. 184° (Gasentw. u. Braunfärbung). Unl. in W., ll. in Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2100—05. 1925. Heidelberg, Univ.) Schuster.

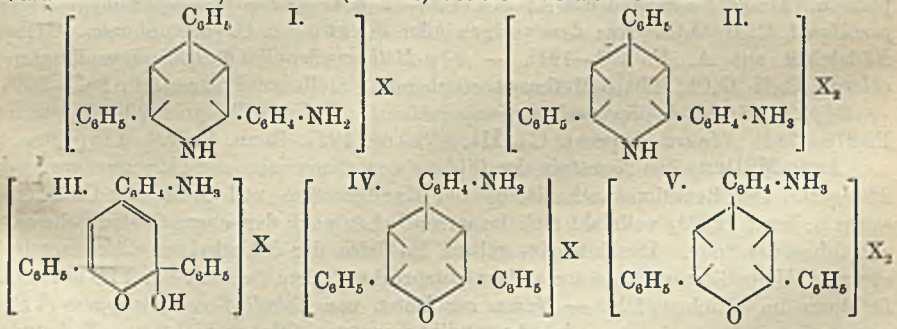
Marston Taylor Bogert und **Arthur Stull**, *Geruch und chemische Konstitution in der Benzthiazolgruppe.* Das von Hofmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**. 8. [1880]) entdeckte *2-Phenyl-benzthiazol* wird wegen seines Geruches „Rosenkörper" genannt. Den gleichen Geruch haben die entsprechenden *2-p-Tolyl-*, *α-Furyl-* u.

α-Tolylderivv. (vgl. BOGERT u. MEYER, Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 1569; C. **1923**. I. 533); die Vanillin- u. Piperonalderivv. riechen schwächer; *p-Phenylen-bis-Benzthiazol* ist prakt. geruchlos. (Amer. Perfumer **20**. 453. 1925. Columbia, Univ.) HESSE.

W. Dilthey und **W. Radmacher**, *In m-Stellung substituierte Triphenylpyryliumverbindungen.* (*Pyryliumverbindungen*, XV. *Arylierte Pyridine*, VII.) (XIV. vgl. DILTHEY u. FLORET, LIEBIGS Ann. **440**. 89; C. **1924**. II. 2754. — VI. vgl. DILTHEY, Journ. f. prakt. Ch. **108**. 332; C. **1925**. I. 1084.) Schon DILTHEY u. BLOSS (Journ. f. prakt. Ch. **101**. 207; C. **1921**. I. 679) hatten beobachtet, daß *2-[m-Methoxyphenyl]-* u. *2-[m-Oxyphenyl]-4,6-diphenylpyryliumsalze* beständiger als die nicht substituierten Pyryliumsalze u. ebenso beständig als die p-Methoxyderivv. sind. Diese Befunde haben Vff. durch Messungen an den *Perchloraten* gestützt. Je 0,1 g wurden in 50 ccm A. + 20 ccm Aceton gel. u. mit soviel W. versetzt, daß eben eine Trübung durch gebildete ps-Base eintrat, wobei jede Spur Alkali ausgeschlossen wurde. Aus der Tabelle geht zunächst die auffallende Beständigkeit des p-Oxysalzes hervor,

Substituent im 2-Phenylkern	Basizität des Pyryliums	Farbe in konz. H_2SO_4	Fluorescenz in konz. H_2SO_4
—	1	—	—
NO_2 in m	0,8	—	—
OCH_3 „ m	2,4	gelborange	grünlichgelb (sehr schwach)
OCH_3 „ p	2,49	orangerot	grüngelb (stark)
OH „ m	2,6	orangegelb	blaugrün (schwach)
OH „ p	hoch	orange	grüngelb

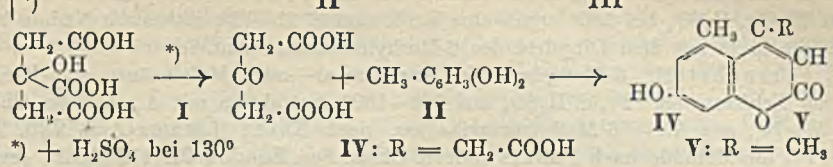
das auch durch beliebige Wassermengen keinen Zerfall erleidet. Jedoch tritt auf Zusatz einer Spur Alkali (Leitungswasser) die Violettfärbung der Anhydrobase (Violon) auf. Letztere bildet sich demnach direkt durch Säureabspaltung u. nicht über die ps-Base. Die Beständigkeit der beiden OCH_3-Salze ist fast gleich, auch OH in m erhöht die Basizität nur wenig. Die Verhältnisse liegen hier also ganz anders wie in der Triphenylcarbinolreihe (sehr starke Wrkg. von OCH_3 in p, sehr schwache in m). Die Tabelle läßt weiter erkennen, daß, wie zu erwarten, die Verschiebung eines Auxochroms von m nach p sowohl bathochrom als bathofluor wirkt. Zwischen Basizität u. Farbe scheint kein Zusammenhang zu bestehen. — Die im 2- oder 4-Phenylkern m-nitrierten Verbb. fluorescieren nicht in konz., jedoch stark grün in verd. H_2SO_4 gegenüber grünblau bei der Stammsubstanz. NO_2 in m wirkt also bathofluor trotz Verminderung der Basizität. — Die Einführung eines NH_3 in einen Phenylkern läßt drei Reihen von Salzen erwarten. Ein solcher Fall konnte verwirklicht werden, die Salze (Pikrate) besitzen die Formeln III.—V.



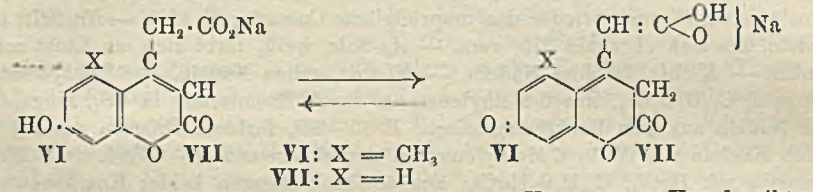
2-[m-Nitrophenyl]-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz, $C_{23}H_{10}O_3NCl_4Fe$. Aus m-Nitroacetophenon u. Benzalacetophenon + $FeCl_3$ in h. Eg. Grüngelbe Nädelchen

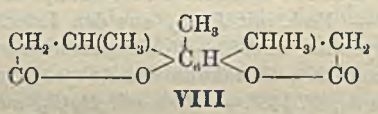
aus Aceton-Ä., F. 218°. — *Pikrat*, $C_{29}H_{18}O_{10}N_4$. Aus dem vorigen über die *ps-Base* (amorph, unbeständig). Orangerote Nädelchen aus Eg., F. 251°. — *Perchlorat*, $C_{23}H_{16}O_7NCl$, goldgelbe Blättchen aus Eg.-Acetanhydrid, F. 276—277°. — *2-[m-Nitrophenyl]-4,6-diphenylpyridin*, $C_{23}H_{16}O_3N_2$. Aus dem Fe-Salz mit NH_3-Gas in A. Nädelchen aus Bzl.-Lg., F. 141—142°. — *Pikrat*, $C_{29}H_{19}O_9N_5$, gelbe Prismen, F. 184°. — *Perchlorat*, $C_{23}H_{17}O_6N_2Cl$, gelbliche Kryställchen, F. 176°. — *2-[m-Aminophenyl]-4,6-diphenylpyridin*, $C_{23}H_{18}N_2$. Mit $SnCl_2$ + HCl in sd. A. Blättchen aus A., F. 151°. In konz. H_2SO_4 sehr schwache blauviolette Fluorescenz. — *Benzoylderiv.*, $C_{30}H_{22}ON_2$, Nädelchen aus Bzl., F. 224—225°. — *Monoperchlorat*, $C_{23}H_{10}O_4N_2Cl$ (I., X = ClO_4). Mit 1 Mol. $HClO_4$. Gelbe Nädelchen aus verd. A., F. 235°. — Ein farbloses Monoperchlorat vom Ammoniumtypus war nicht erhältlich. — *Diperchlorat*, $C_{23}H_{20}O_8N_2Cl_2$ (II., X = ClO_4). Mit viel $HClO_4$. Farblose Nädelchen, F. 170—171°. — *Dipikrat*, $C_{35}H_{24}O_{14}N_8$ (II., X = $C_6H_2O_7N_3$), gelbe Nädelchen, F. 207°. — *4-[m-Nitrophenyl]-2,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz*, $C_{23}H_{16}O_3NCl_4Fe$. Aus Acetophenon u. m-Nitrobenzalacetophenon. Gelbe Tafeln, F. 237—238°. — *ps-Base*, $C_{23}H_{17}O_4N$. Aus dem vorigen mit viel W. + etwas Na-Acetat, $Fe(OH)_3$ mit verd. HCl herauslösen. Gelbliche Nädelchen aus A., F. 135°. In H_2SO_4 (1 : 1) grüne Fluorescenz. — *Pikrat*, $C_{29}H_{18}O_{10}N_4$, rötlichgelbe Nädelchen aus Eg., F. 248°. — *Perchlorat*, $C_{23}H_{16}O_7NCl$. Auch direkt aus den Ausgangsketonen analog V. (vgl. unten) erhältlich. Dunkelgelbe Blättchen aus Aceton-Ä., F. 268°. — *4-[m-Nitrophenyl]-2,6-diphenylpyridin*, $C_{23}H_{16}O_2N_2$, Nadeln aus Bzl.-A., F. 150—151°. — *Pikrat*, $C_{29}H_{19}O_9N_5$, gelbe Prismen aus A., F. 188°. — *Perchlorat*, $C_{23}H_{17}O_6N_2Cl$, Nadeln, F. 271—272°. — *4-[m-Aminophenyl]-2,6-diphenylpyridin*, $C_{23}H_{18}N_2$, Prismen aus A., F. 168—169°. In konz. H_2SO_4 violette Fluorescenz. — *Dipikrat*, $C_{35}H_{24}O_{14}N_8$ (analog II.), aus Eg., F. 209°. — *4-[m-Aminophenyl]-2,6-diphenylpyryliumdiperchlorat*, $C_{23}H_{19}\cdot O_6NCl_2$ (V., X = ClO_4). Aus m-Aminobenzalacetophenon u. Acetophenon in Acetanhydrid + konz. H_2SO_4 (50—60°, 20 Stdn.), mit $HClO_4$ fällen. Aus A., F. 281 bis 282°. In konz. H_2SO_4 stark grünblaue Fluorescenz. — *ps-Base*, $C_{23}H_{19}O_2N$. Aus dem vorigen in Pyridin mit viel W. Nadeln, F. 132—133°, wenig luftbeständig. — *Bromhydrat*, $C_{23}H_{20}O_2NBr$ (III., X = Br). Aus dem vorigen in A. mit HBr-Gas. Goldgelbe Nadeln, Zers. oberhalb 290°. — *Gelbes Monopikrat*, $C_{29}H_{22}O_9N_4$ (III., X = $C_6H_2O_7N_3$). Aus 1,5 Moll. ps-Base u. 1 Mol. Pikrinsäure in Bzl. Mkr. gelbe Nädelchen, F. 230—231°, ll. in Eg., h. A. — *Rotes Monopikrat*, $C_{29}H_{20}O_8N_4$ (IV., X = $C_6H_2O_7N_3$). Ebenso in Eg., gelbe Krystalle des vorigen mit w. A. herauslösen. Braunrote, violettglänzende Prismen, F. 236—237°. — *Dipikrat*, $C_{35}H_{23}O_{15}N_7$ (V., X = $C_6H_2O_7N_3$). Mit viel Pikrinsäure in A. Braune Nädelchen aus Eg. (+ Pikrinsäure), F. 232—233°, fast unl. in A., k. Eg. — *2-[m-Methoxyphenyl]-4,6-diphenylpyryliumperchlorat*, $C_{24}H_{19}O_6Cl$. Aus Benzalacetophenon u. m-Methoxyacetophenon. Gelbe Nädelchen aus A., F. 194°. — *2-[m-Oxyphenyl]-4,6-diphenylpyryliumperchlorat*, $C_{23}H_{17}O_6Cl$. Aus dem vorigen oder direkt mit m-Oxyacetophenon. Gelbe Nädelchen aus A., F. 193—194°. — *2-[p-Methoxyphenyl]-4,6-diphenylpyryliumperchlorat*, $C_{24}H_{19}O_6Cl$. Mit p-Methoxyacetophenon. Gelbrote Prismen, F. 235—236°. — *2-[p-Oxyphenyl]-4,6 diphenylpyryliumperchlorat*, $C_{23}H_{17}O_6Cl$, goldgelbe Prismen, F. 278—280°. (Journ. f. prakt. Ch. **111.** 153—66. 1925. Bonn, Univ.) Lindenb.

Arno Müller, *Zur Kenntnis der Bildung von Cumarinen aus Citronensäure und Phenolen.* Der Reaktionsmechanismus der Kondensation von Orcin mit Citronensäure u. konz. H_2SO_4 vollzieht sich im wesentlichen nach den angegebenen Schemas auf folgender Seite. Die intensiv gelben Na-Salze der 5-Methylumbelliferonessigsäure u. Umbelliferonessigsäure stehen entsprechend dem Schema VI, VII mit den farblosen im Gleichgewicht. — Verss. zur Darst. von *Toludi-β-methyl-α-pyron* (VII) aus Orcin u. Acetessigester oder Acetondicarbonsäure führten nicht zum Ziel (vgl. den experimentellen Teil).



*) + H_2SO_4 bei 130° IV: R = $CH_2 \cdot COOH$ V: R = CH_3





Verss. *m-Kresol* gibt mit krystallwasserhaltiger *Citronensäure* u. H_2SO_4 (D. 1,84) bei 130° *4,7-Dimethylcumarin*, F. 132° (korr.); *o-* u. *p-Kresol* ergaben schlechtere Ergebnisse, letzteres *4,6-Dimethylcumarin*. Neben den Dimethylcumarinen entstehen dem Geruch nach auch cumaronartige Verbb. — Citronensäure gibt mit kryst. Orcin u. konz. H_2SO_4 bei 110—130° *5-Methylumbelliferonessigsäure* (IV), fahlgelbes, geruch- u. geschmackloses Pulver, unl. in A., l. in h. Eg., sintert, schnell erhitzt, bei 215°, schm. bei ca. 250° unvollständig (CO_2-Abgabe). Gibt bei 300—330° *4,5-Dimethylumbelliferon*, $C_{11}H_{10}O_3$ (V); fast weiße Nadeln, aus h. A., F. 249°. Neben IV entsteht *Orcinaurin*, l. in A., rote Nadeln, aus h. Eg.; in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ rotbraune Farbvertiefung, fluorescieren grün in H_2SO_4 bezw. Eg. — Kryst. *Orcin* gibt mit 100%ig. Ameisensäure u. konz. H_2SO_4 bei 110—130° Orcinaurin. — Aus käuflicher Citronensäure hergestellte *Acetondicarbonsäure* (I) (gibt in W. mit $FeCl_3$ eine tiefrotviolette, in alkoh. Lsg. weinrote Färbung) gibt mit Orcin (II) u. konz. H_2SO_4 *5-Methylumbelliferonessigsäure*, $C_{12}H_{10}O_5$, Nadeln, aus h. Nitrobzl., F., schnell erhitzt, 267—268° (Zers.); l. in 10%ig. Na_2CO_3-Lsg.; alkoh. Lsgg. werden durch $FeCl_3$ braun gefärbt. — 4,5-Dimethylumbelliferon läßt sich am besten aus Orcin, Acetessigester u. H_2SO_4 (73—75%ig.) bei 75—80° herstellen. — *Umbelliferonessigsäure*, aus Resorcin, Acetondicarbonsäure u. konz. H_2SO_4. Gibt, aus A., in Na_2CO_3-Lsg. sehr schwache Gelbfärbung. — Citronensäure gibt mit konz. H_2SO_4 bei 130° Acetondicarbonsäure, Ameisensäure, einen grün fluorescierenden Farbstoff (Orcinaurin) u. anscheinend 5-Methylumbelliferonessigsäure, aber kein 4,5-Dimethylumbelliferon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2202—09. 1925. Schönebeck-Elbe, Lab. d. Gebr. ALLENDORFF G. m. b. H.) BUSCH.

T. J. Thompson und **R. Herbert Edee**, *Darstellung des 6-Methylcumarins und seiner Derivate.* PONNDORF (D. R. P. 338737; C. **1921**. IV. 1224) kondensierte *p-Kresol* mit *Fumar-* u. *Maleinsäure* in Ggw. von H_2SO_4 oder $ZnCl_2$ als Kondensationsmittel, wobei *6-Methylcumarin* in 50% Ausbeute erhalten wurde. Vff. erhalten 80% Ausbeute an gereinigtem Prod. bei 2-stdg. Erhitzen äquimol. Mengen Fumarsäure u. p-Kresol mit 72%ig. H_2SO_4 auf 160—180° (bis zur Beendigung der CO_2-Entw.). Beim Erhitzen von p-Kresol u. Fumarsäure ohne Zusatz oder mit $ZnCl_2$, P_2O_5, H_3PO_4, Acetanhydrid oder $AlCl_3$ wurde kein Cumarin gebildet. Zum Beweis der Konst. wurde 6-Methylcumarin noch aus m-Homosalicylaldehyd (vgl. TIEMANN u. SCHOTTEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**. 767 [1878]) u. Acetanhydrid, sowie aus 6-Bromcumarin u. Methyljodid durch Einw. von Na dargestellt. — Verss., ein Dioxy-

6-methylcumarin durch Kondensation von p-Kresol mit Weinsäure darzustellen, waren ohne Erfolg. — Die Kondensation von *Bernsteinsäure* mit p-Kresol in Ggw. von 72%ig. H_2SO_4 bei 180° ergab eine Verb. vom F. 71—72°, rotbraune Nadeln aus W., die nicht mit dem Dihydrid des 6-Methylcumarins ident. ist.

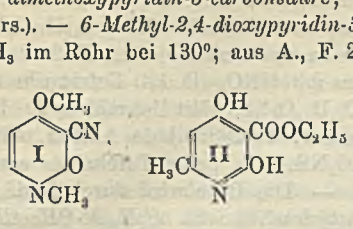
Versuchsteil. *6-Methylcumarin*, aus Fumar- oder Maleinsäure u. p-Kresol durch Erhitzen mit 72%ig. H_2SO_4 auf 160—180°, Extraktion mit Ä., A. oder Chlf., F. 73—74°, aus A. — *6-Methylcumarinsäure*, nach Ebert (Liebigs Ann. **226**. 347 [1884]); die Methode nach Perkin (Journ. Chem. Soc. London **21**. 472 [1868]) ergab beim Ansäuern immer wieder das ursprüngliche Cumarin, F. 118°. — *Na-Salz*, gelbe Nadeln, die sich oberhalb 275° zers. — *Ag-Salz*, weiß, färbt sich am Licht schnell dunkel. — *K-Salz*, farblose Nadeln. — *Ni-Salz*, grüne Nadeln. — *6-Methylcumarindibromid*, $C_{10}H_8O_2Br_2$, aus 6-Methylcumarin durch Bromierung in CS_2, lange, farblose Nadeln aus dem Reaktionsgemisch, F. 65—66°, farblose Prismen aus A., wird durch Kochen mit W. in 6-Methylcumarin zurückverwandelt. — *Verb. des 6-Methylcumarins mit $HgCl_2$*, $C_{10}H_8O_2HgCl_2$, aus äquimol. Mengen beider Komponenten in äth. Lsg., weiße Krystalle, F. 189—190°. — *Verb. mit $PtCl_4$*, aus den Lsgg. beider Komponenten in konz. HCl, hellgelbe Krystalle, F. 65°. — *6-Methylthiocumarin*, aus 6-Methylcumarin u. P_2S_5 durch Erhitzen auf 120°, Extraktion des Rohprod. mit Bzl., orangegelbe, seidenähnliche Krystalle aus A., F. 148°. — *Verb. mit $HgCl_2$*, aus äquimol. Mengen beider Komponenten in äth. Lsg., kanariengelb, F. 225° (Zers.). — *6-Methylthiocumarinhydrojodidperjodid*, aus 6-Methylthiocumarin in benzol. Lsg. durch Erwärmen mit konz. HJ u. J, dunkelgrün, zers. sich beim Stehen in Jod u. 6-Methylthiocumarin. — *6-Methylthiocumarinkaliumjodidperjodid*, aus 6-Methylthiocumarin, KJ u. J in alkoh. Lsg., Fällung mit Ä., braun, F. 89—90°. — *6-Methylcumarindihydrid*, aus 6-Methylcumarin durch Red. mit Na-Amalgam u. verd. A. in CO_2-Atmosphäre (Wasserbad), weißes Pulver, F. 225° (Zers.), aus A. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2556—59. 1925. Lincoln, Univ. of Nebraska.) Zander.

Antonio Pieroni, *Über einige Derivate des Pyridins.* (Mitbearbeitet von **Bruno Haupt**.) Darst. einiger neuer Pyridinderivv.: *(2-Chlorpyridyl-5)-jodidchlorid*, $(C_5H_3N)(\cdot Cl)^2\cdot JCl_2^5$, aus 2-Chlor-5-jodpyridin durch Anlagerung von 2 Atomen Cl, gelbe, krystallin. M., F. 115° (Zers.). — *2-Chlor-5-jodopyridin*, $(C_5H_3N)(Cl)\cdot JO_2$, aus vorigem in Pyridinlsg. durch Zusatz von W., explodiert bei 205°; im Filtrat finden sich Spuren des Chlorjodpyridins, aber keine Jodosoverb. — *2-Chlor-5-aminopyridin*, aus 2-Chlor-5-nitropyridin durch Red. mit Fe oder Sn u. HCl. — *2-Chlor-5-(β-naphtholazo)-pyridin*, $C_{15}H_{10}ON_3Cl$, aus vorigem durch Diazotierung u. Kuppelung mit β-Naphthol, rotes, krystallin. Prod., F. 185°, aus A. — *2-Chlor-5-hydrazinopyridin*, $(C_5H_4N)(\cdot Cl)\cdot NHNH_2$, aus 2-Chlorpyridin-5-diazoniumsalz durch Red. mit $SnCl_2$, weiße Nadeln aus W., F. 127°, verfärbt sich an der Luft, red. Fehlingsche Lsg. — *Benzaldehyd-(2-chlor-5-pyridylhydrazon)*, $(C_5H_3N)(\cdot Cl)\cdot NH\cdot N{=}CH\cdot C_6H_5$, aus vorigem u. Benzaldehyd, F. 208°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2**. 125—27. 1925. Florenz, Univ.) Zander.

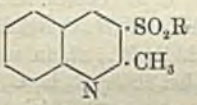
Ernst Späth und **Georg Koller**, *Eine neue Synthese des Ricinins.* IV. Mitt. (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2454; C. **1924**. I. 336.) Da es gelang, durch Umwandlung des Esters II von Knövenagel u. Fries (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 768; C. **98**. I. 1122) zum Ricinin (I) zu kommen, ist erwiesen, daß dem Ester die Formel II zukommt. Die Synthese des Knövenagelschen Esters weist auf die einfachen Ausgangsmaterialien hin, die für den Aufbau des Ricinins in der Pflanze in Betracht kommen können.

Versuche. *2,4-Dioxy-6-methylpyridin-3-carbonsäureäthylester* gilt bei der Einw. von PCl_5 neben Verbb. von nicht saurem Charakter nur eine kleine Menge einer Säure, die nicht mit der 6-Methyl-2,4-dichlorpyridin-3-carbonsäure ident. ist, bei der Methylierung mit Diazomethan, wobei anscheinend Methylierung am O u. am

N eintrat, ein in Alkali unl. Rk.-Prod., aus dem durch Verseifung die *6-Methyl-2,4-dimethoxypyridin-3-carbonsäure*, $C_9H_{11}O_4N$, abgeschieden wurde; F. 174—176° (Zers.). — *6-Methyl-2,4-dioxypyridin-3-carbonsäureamid*, $C_7H_8O_3N_2$, aus II mit alkoh. NH_3 im Rohr bei 130°; aus A., F. 280—281° (Zers.). — *6-Methyl-2,4-dichlor-3-cyanpyridin*, $C_7H_4N_2Cl_2$, aus dem Amid mit $POCl_3$ bei 100°; aus A., F. 101—102°. — *6-Styryl-2,4-dichlor-3-cyanpyridin*, $C_{14}H_8N_2Cl_2$, aus vorst. Verb. mit Benzaldehyd u. $ZnCl_2$ bei 125°; gelbe Nadeln, aus 97%ig. A., F. 168—169°. Geht bereits im zerstreuten Tageslicht in ein *Dimeres* $C_{28}H_{16}N_4Cl_4$ über, weiße Krystalle, aus 97%ig. A., F. 213—214,5°; bei der B. scheint die Kondensation an der Doppelbindung einzutreten, die von der Stelle 6 gegen den Bzl.-Kern gerichtet ist. — *2,4-Dichlor-3-cyanpyridin-6-carbonsäure*, $C_7H_2O_2N_2Cl_2$, aus der Styrylverb. durch $KMnO_4$ in Aceton; aus CH_3OH, F. 180°; zers. sich bei ca. 183°. — *2,4-Dimethoxy-3-cyanpyridin-6-carbonsäure*, $C_9H_8O_4N_2$, aus der Dichlorverb. mit Na-Methylat in CH_3OH-Lsg.; sintert bei 204°; F. 205—206°. — *2,4-Dimethoxy-3-cyanpyridin*, aus der Säure beim Destillieren unter Atmosphärendruck; weiße Nadeln, sublimieren bei 100° u. 10 mm; F. 145—146°. Wenn man die Säure im Rohr unter Atmosphärendruck im Metallbad auf 260° erhitzt, entsteht neben dem 2,4-Dimethoxy-3-cyanpyridin ein Prod., das bei ca. 145° u. 10 mm sublimiert u. bei 183° schm.; unl. in Alkalien, nicht ident. mit Ricinin. — 2,4-Dimethoxy-3-cyanpyridin gibt mit CH_3J im Rohr in CO_2 bei 130° u. Sublimation im Vakuum *Ricinin*, das mit dem natürlichen ident. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2124—30. 1925. Wien, Univ., II. Chem. Lab.) BUSCH.



J. Tröger und **C. Brohm**, *β-Ständige o- und p-Anisol- und Phenetolsulfonchinaldine, ihre Derivate und ihr Verhalten gegen nascierenden Wasserstoff.* Schon TRÖGER u. MENZEL (Journ. f. prakt. Ch. **103.** 188; C. **1922.** I. 1239) u. TRÖGER u. v. SEELEN (Journ. f. prakt. Ch. **105.** 208; C. **1923.** III. 147) haben gezeigt, daß in den *β-Arylsulfonchinaldinen* (nebenst.) weder das SO_2R abgespalten noch das CH_3 (auch nach Einführung von Aldehydresten) oxydiert werden kann. Die unten beschriebenen neuen Verbb. dieser Art verhalten sich ebenso. Die große Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation muß auf das β-ständige SO_2R zurückgeführt werden, da z. B. Benzalchinaldin oxydierbar ist. — Angesichts der früher festgestellten Haftfestigkeit des SO_2R muß es auffallen, wie leicht diese Gruppe durch nascierenden H in Form des betreffenden *Thiophenols* abgespalten wird. Die H-Entw. muß stürm. verlaufen, man benutzt Blattzinn u. HCl, doch ist die Beschaffenheit des ersteren ausschlaggebend, auch kann man einige Tropfen $CuSO_4$-Lsg. zusetzen. Als zweites Spaltprod. entsteht wesentlich *Py-Tetrahydrochinaldin* (daneben nur sehr wenig Bz-Tetrahydrochinaldin). Wird in das CH_3 ein Aldehydrest eingeführt, so verläuft die Red. im wesentlichen ebenso, der Aldehydrest bleibt haften, doch die Äthylenlücke wird hydriert.

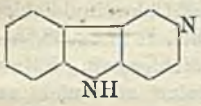


Versuche. *β-o-Anisolsulfonchinaldin*, $C_{17}H_{15}O_3NS$. Aus o-Aminobenzaldehyd u. o-Anisolsulfonaceton (vgl. TRÖGER u. BECK, Journ. f. prakt. Ch. **87.** 293; C. **1913.** II. 36) in sd. A. + wenig NaOH. Prismen aus A., F. 159°, wl. in Ä., PAe., l. in Säuren. — Salze: $C_{17}H_{15}O_3NS,HCl$, Nadeln, die bei 105° langsam alle HCl abgeben. $C_{17}H_{15}O_3NS,HNO_3$, Balken, Zers. bei 105°. $C_{17}H_{15}O_3NS,H_2SO_4$, aus der h. Lsg. der Base in A. + wenig H_2SO_4 mit 25%ig. H_2SO_4; gelbliche Prismen, bei 105° beständig, Zers. gegen 200°, swl. in W., zl. in A., l. in verd. HCl oder HNO_3. $(C_{17}H_{15}O_3NS)_2,H_2PtCl_6$, goldgelbe Prismen, bei 105° beständig, Zers. gegen 230°, ll. in h. verd. A. — Zur Red. wird die Base in rauchender HCl gel., 25%ig. HCl u. Sn zugegeben u. unter Einleiten von Dampf erhitzt. Das Destillat liefert

o-Methoxythiophenol (Disulfid, F. 120°), die rückständige Fl. nach Alkalisieren u. Dampfdest. *Tetrahydrochinaldin* (Rotfärbung mit $FeCl_3$; Chlorhydrat, F. 196°; Chloroplatinat; Benzoylderiv., F. 118°). — *β-o-Anisolsulfonäthylidenchinaldin*, $C_{19}H_{17}O_3NS$. Mit Paraldehyd + $ZnCl_2$ (150°, 2 Stdn.). Prismen aus Anilin + A., F. 216°, wl. in A., Aceton, ll. in HCl. Mehrtägiges Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,4) liefert nur das Nitrat. — *β-o-Anisolsulfonbenzylidenchinaldin*, $C_{24}H_{19}O_3NS$. Mit Benzaldehyd. Isolierung über das Chlorhydrat. Prismen aus Aceton, F. 198°, l. in Aceton, Chlf., Eg., wl. in A., Ä., HCl. Chlorhydrat, $C_{24}H_{19}O_3NS,HCl$, gelbe Tafeln aus alkoh. HCl, die bei 105° langsam alle HCl abspalten. — Die Base wird durch Red. gespalten in o-Methoxythiophenol u. das *Tetrahydrostilbazolin* $C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, gelbliches Öl, dessen Chlorhydrat (Nadeln) bei 210° schm. (vgl. v. Grabski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1958 [1902]). — *β-o-Anisolsulfoncinnamylidenchinaldin*, $C_{26}H_{21}O_3NS$. Mit Zimtaldehyd. Gelbe Blättchen aus A.-Aceton, F. 203°, ll. in Aceton, Essigester, wl. in A., Ä. — *p-Anisolsulfonaceton*, $C_{10}H_{12}O_4S$. Aus Chloraceton u. Na-p-Anisolsulfinat. Prismen, F. 76,5°, ll. in A., Ä., wl. in W. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_4NS$, Nadeln, F. 134°, ll. in A., wl. in h. W. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{18}O_3N_2S$, gelblichweiße Prismen, F. 140°. — *β-p-Anisolsulfonchinaldin*, $C_{17}H_{15}O_3NS$, Prismen aus A., F. 122°. — Salze: $C_{17}H_{15}O_3NS,HCl$, Nadeln, swl. in h. W., leichter in verd. Säure; gibt bei 105° alle HCl ab u. zeigt den F. der Base. $C_{17}H_{15}O_3NS,HNO_3$, Balken, Zers. bei 105°. $C_{17}H_{15}O_3NS,H_2SO_4$, Nadeln, bei 105° beständig, Zers. bei 130°. $C_{17}H_{15}O_3NS,HAuCl_4$, goldgelbe Prismen, bei 105° beständig, F. unscharf 183° (Zers.). — Bei der Red. liefert die Base glatt *p-Methoxythiophenol* (Disulfid, F. 45°) u. Tetrahydrochinaldin. — *β-p-Anisolsulfonbenzylidenchinaldin*, $C_{24}H_{19}O_3NS$, nach Reinigung über das citronengelbe Chlorhydrat Balken aus Anilin + A., F. 200°, l. in A., Aceton, wl. in Lg. — *β-p-Anisolsulfoncinnamylidenchinaldin*, $C_{26}H_{21}O_3NS$, nach Reinigung über das Chlorhydrat (braunrote Krystalle) wetzsteinförmige Krystalle aus A., F. 149°. — *o-Phenetolsulfonaceton*, $C_{11}H_{14}O_4S$. Aus Chloraceton u. Na-o-Phenetolsulfinat. Nadeln, F. 59°, l. in A., Ä. — *Oxim*, $C_{11}H_{15}O_4NS$, Prismen, F. 122°, ll. in A., wl. in h. W. — *β-o-Phenetolsulfonchinaldin*, $C_{18}H_{17}O_3NS$, Balken aus A., F. 184°, l. in A., Ä., Eg., fast unl. in W. — Salze: $C_{18}H_{17}O_3NS,HCl$, Würfel, bei 105° ziemlich beständig, F. 213° (Bräunung), swl. in W., zl. in verd., HCl-haltigem A. $C_{18}H_{17}O_3NS,HNO_3$, gelbliche Prismen, Zers. bei 105°. $C_{18}H_{17}O_3NS,H_2SO_4$, gelbliche Nadeln, bei 105° beständig, F. 186° (Bräunung). $(C_{18}H_{17}O_3NS)_2,H_2PtCl_6$, gelbliche Prismen, Zers. gegen 178°, ll. in h. verd. A. — Bei der Red. der Base entsteht *o-Äthoxythiophenol* (Disulfid, F. 90°). — *p-Phenetolsulfonacetonsemicarbazon*, $C_{12}H_{17}O_4N_3S$. Aus dem von Tröger u. Beck (l. c.) dargestellten Keton. Nadeln, F. 179°. — *β-p-Phenetolsulfonchinaldin*, $C_{18}H_{17}O_3NS$, Balken, F. 113°, ll. in h. A. u. h. verd. HCl. — Salze: $C_{18}H_{17}O_3NS,HCl$, Nadeln, ll. in A. u. h. angesäuertem W., verliert bei 105° alle HCl u. zeigt den F. der Base. $C_{18}H_{17}O_3NS,HNO_3$, Prismen, Zers. bei 105°, bei 135° geschm. $C_{18}H_{17}O_3NS,H_2SO_4$, Balken, bei 105° beständig, F. 173° (Bräunung). $(C_{18}H_{17}O_3NS)_2,H_2HgCl_4$, mkr. Balken, bei 105° beständig, F. 135°, wl. in W., HCl, ll. in A. — Bei der Red. der Base entsteht *p-Äthoxythiophenol* (Disulfid, F. 49°). — *β-Benzolsulfonchinaldin*, dessen Red. anfangs Schwierigkeiten machte, konnte neuerdings ebenfalls reduziert werden. — Da β-Benzolsulfonchinophthalon (Tröger u. Menzel, l. c.) leicht reduziert wird, wurde versucht, auch obige Anisol- u. Phenetolderivv. in Chinophthalone überzuführen, jedoch ohne Erfolg. (Journ. f. prakt. Ch. **111**. 176—92. 1925. Braunschweig, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

Gilbert Greenwood, *Krystallographische Daten für einige organische Verbindungen. Glyoxalin-4(5)-sulfonsäure*, F. 307°, D. 1,838, ist tetragonal; die ausgebildeten Flächen zeigen ditetragonale abwechselnde Symmetrie; a : c = 1 : 0,839. Dagegen ist *4(5)-Bromglyoxalin-5(4)-sulfonsäure*, F. 280°, D. 2,085, monoklin; die

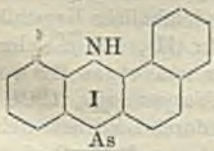
Flächen zeigen holoedr. Symmetrie, a : b : c = 0,851 : 1 : 0,492, β = 61° 15′. Die Einführung einer Methylgruppe in die 2-Stellung ergibt einen orthorhomb. Krystall, während die Einführung derselben Gruppe in die 1-Stellung das Krystallsystem unverändert läßt. — *2-Methyl-4(5)-bromglyoxalin-5(4)-sulfonsäure*, F. 266°, D. 1,968, orthorhomb., a : b : c = 0,594 : 1 : 0,432. — *1-Methyl-5-bromglyoxalin-4-sulfonsäure*, F. 284°, D. 2,186, monoklin, a : b : c = 0,945 : 1 : 0,542, β = 85° 24′. — In einigen Fällen blieb, obgleich das Krystallsystem verändert wurde, eine Ähnlichkeit der entsprechenden Winkel in den verschiedenen Substanzen bestehen. In der Glyoxalinreihe wurden derartige Beobachtungen nicht gemacht; dagegen verursacht der Übergang vom opt. akt. *Brommethylenphenylhydrazoncarbonsäurementhylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot COO \cdot C_{10}H_{19}$, F. 133—134°, orthorhomb., wahrscheinlich holoaxial, a : b : c = 0,923 : 1 : 0,641, zum opt. akt. *Brommethylen-p-tolylhydrazoncarbonsäurementhylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot COO \cdot C_{10}H_{19}$, F. 155—156°, orthorhomb. holoaxial, a:b:c = 0,927:1:0,640, nur geringe Änderung im Achsenverhältnis u. in den Krystallwinkeln. — Außerdem gelangte Glyoxalin zur Unters., das jedoch schwer in gut krystallisiertem Zustand erhalten wird: nach den gewöhnlichen Methoden lassen sich Krystallsystem u. Achsenverhältnis nicht bestimmen. Viele seiner einfachen Derivv., z. B. 1-Methyl- u. 4(5)-Bromglyoxalin, sind ebenfalls zu krystallograph. Messungen ungeeignet. — *4,5-Dibrom-1-methylglyoxalinhydrochlorid*, F. 179°, D. 2,082, monoklin, die Flächen zeigen holoedr. Symmetrie, a : b : c = 0,897 : 1 : 0,653, β = 82° 12′. — *2-Methylglyoxalin-4(5)-sulfonsäure*, F. 279°, D. 1,686, monoklin, a : b : c = 0,529 : 1 : 0,408, β = 60° 38′. — *Triphenylphosphinoxyd*, $(C_6H_5)_3PO$, F. 153°, D. 1,206, orthorhomb., holoedr., a : b : c = 0,630 : 1 : 0,390. — *p-Tolylazobenzylformaldoxim* (Darst. vgl. Walker, demnächst in Journ. Chem. Soc. London veröffentlicht), D. 1,234, monoklin, holoedr., a : b : c = 1,352 : 1 : 1,216, β = 83° 17′. — *Verb.* $C_{18}H_{26}O_4$,

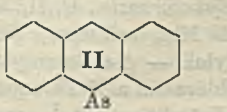


Abbauprod. des Lupulons (vgl. Walker, Journ. Inst. Brewing **30**. 712; C. **1924**. II. 2799), gelbe Substanz, F. 91°, Konst. unbekannt, D. 1,150, orthorhomb., a : b : c = 0,610 : 1 : 0,701. — *5-Carbolin* (nebenst. Konst.), F. 225°, D. 1,352, monoklin, a : b : c = 0,8043 : 1 : 0,4285, β = 68° 46′. (Mineral. Magazine **20**. 393 bis 405. 1925. Manchester, Univ.) Zander.

W. Lee Lewis und **H. W. Stiegler**, *Die β-Chlorvinylarsine und ihre Derivate.* Weitere Unterss. über den Verlauf der Rk. zwischen *Acetylen* u. *Arsenhaloiden* in Ggw. von $AlCl_3$ (vgl. Lewis u. Perkin, Ind. and Engin. Chem. **15**. 290; C. **1924**. I. 2092). Die B. der schon früher angenommenen Additionszwischenprodd. erfolgt allem Anschein nach in zwei Stufen. Die erste Stufe zum Additionsprod. $Al(CHCl \cdot CHCl)_3As$ ist offenbar die Additionsverb. $(CHCl : CH)_3Al$, da Acetylen in Abwesenheit von Katalysatoren kein Arsenhaloid addiert. Dieser Komplex addiert dann weiter 1 Mol. Arsenhaloid. Die ursprünglich mit den Metallen verbundenen Halogenatome befinden sich jetzt jeweilig in β-Stellung zu dem betreffenden Metallatom.

$$(CHCl : CH)_3Al + AsX_3 = Al(\overset{\beta}{CHX} \cdot \underset{\beta}{CHCl})_3As.$$





Bei der Hydrolyse, Dest. usw. erfolgt nämlich Abspaltung von $AlCl_3$, während sich die organ. As-Verb. mit dem Halogenatom bildet, das ursprünglich mit As verbunden war. Das Haloid des As entscheidet die Natur des Haloids in dem entstehenden Arsin ($AsCl_3$ ergibt Chlorvinylarsine, $AsBr_3$ ergibt Bromvinylarsine), gleichgültig, ob $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ zur

Kondensation verwandt wird. $AsBr_3$ bildet mit $AlCl_3$ das Zwischenprod. $Al(CHBr \cdot CHCl)As$, während aus $AsCl_3$ u. $AlBr_3$ das Zwischenprod. $Al(CHCl \cdot CHBr)_3As$ entsteht. Ersteres ergibt Bromarsine, letzteres Chlorarsine. In keinem Fall wurden As-Verbb. mit gemischten Halogenen erhalten. Die Br-Verbb. haben höhere Kpp. als die entsprechenden Cl-Verbb.; von den entsprechenden festen Derivv. haben die Br-Verbb. die höheren FF.

Versuchsteil. *β-Bromvinyldibromarsin*, $BrCH : CH \cdot AsBr_2$, durch Einleiten von Acetylen in ein Gemisch von 320 g $AsBr_3$ u. 35 g $AlCl_3$ ($2^1/_3$ Stdn.), wobei die Temp. von 35° am Anfang auf 48° zum Sschluß stieg, das Reaktionsgemisch blieb 2 Tage stehen u. wurde dann mit 20%ig. HCl hydrolysiert, Kp.$_{16}$ 140—143°. — *β-Bromvinylarsinsäure*, $BrCH : CH \cdot AsO(OH)_2$, aus vorigem durch Oxydation mit HNO_3, Krystalle, F. 143° bezw. 130°. — *Bis-β-bromvinylbromarsin*, $(CHBr : CH)_2AsBr$, aus den höhersd. Anteilen des Rohprod. bei der Darst. von β-Bromvinyldibromarsin (Kp.$_{19}$ 155—165°); daneben entstanden noch geringe Mengen Tris-β-bromvinylarsin. — *β-Chlorvinyldichlorarsin*, $C_2H_2Cl_3As$, durch Einleiten von Acetylen in ein Gemisch von $AsCl_3$ u. $AlCl_3$ (oder $AlBr_3$) bei 25°, 7 Stdn. stehen lassen u. Hydrolysieren mit 25%ig. HCl, Kp.$_{30}$ 90—105°. — *β-Chlorvinylarsinsäure*, aus vorigem durch Oxydation mit verd. oder konz. HNO_3, F. 128°, aus Xylol. — *Bis-β-chlorvinylchlorarsin*, $C_4H_4Cl_3As$, aus den höhersd. Anteilen (Kp.$_{30}$ 130—140°) der Darst. von β-Chlorvinyldichlorarsin. — *Tris-β-chlorvinylarsin*, $C_6H_6Cl_3As$, aus der Fraktion Kp.$_{30}$ 155—163°. — *β-Chlorvinylarsenoxyd*, $ClCH : CH \cdot AsO$, aus β-Chlorvinyldichlorarsin durch Hydrolyse mit W. oder schwachen Alkalien (unter Kühlung), weißes, krystallin. Pulver, F. 143°, swl. in W.; mit W. allein entsteht unter dem Einfluß der gebildeten HCl ein Gleichgewicht, das durch Zusatz von Alkali zugunsten des Arsenoxyds verschoben wird; starke Alkalien verursachen Abspaltung von Acetylen. — *β-Chlorvinyldijodarsin*, $ClCH : CH \cdot AsJ_2$, aus β-Chlorvinyldichlorarsin, KJ u. HJ (Schütteln), gelbbraune Krystalle aus Methylalkohol, F. 37,5—38,5°. — *β-Chlorvinyldibromarsin*, $ClCH : CH \cdot AsBr_2$, aus β-Chlorvinyldichlorarsin, KBr u. HBr, Kp.$_{15}$ 114—116°, l. in absol. A. u. zl. in Lg., krystallisiert aber nicht aus diesen Lösungsmm. — *β-Chlorvinylarsinsäure*, $ClCH : CH \cdot AsO(OH)_2$, aus β-Chlorvinylarsenoxyd durch Oxydation mit H_2O_2, flache, hexagonale Krystalle aus dem Reaktionsgemisch, Nadeln aus Aceton + CCl_4, F. 130°, beide Formen besitzen dieselben krystallograph. Daten, biaxial, positiv, orthorhomb., $\alpha = 1{,}555$, $\beta = 1{,}565$, $\gamma = 1{,}705$, $\gamma - \alpha = 150$. — *Ag_2 Salz*, $C_2H_2O_3ClAg_2$, aus der Säure in wss. Lsg. u. Ag_2O in ammoniakal. Lsg. — *β-Chlorvinylarsensulfid*, $ClCH : CH \cdot AsS$, aus β-Chlorvinylarsenoxyd oder β-Chlorvinyldichlorarsin durch Behandlung mit H_2S in alkoh. Lsg., die letztere Methode ergab die besseren Ausbeuten (50%), goldgelbes Öl, aus CS_2 durch Zusatz von absol. A. gefällt, hält hartnäckig Spuren von CS_2 zurück, auch noch nach längerem Erwärmen; vollständige Entfernung des CS_2 gelang erst durch 1-std. Aufbewahren bei Wasserbadtemp. unter 5 mm Druck; zers. sich bei der Dest. (auch im Hochvakuum). — *7-β-Chlorvinyl-7,12-dihydro-γ-benzophenarsazin*, $C_{18}H_{13}ClNAs$ (I), aus β-Chlorvinyldichlorarsin u. Phenyl-α-naphthylamin durch $^1/_4$-std. Erhitzen unter Rückfluß (Entw. von HCl), über Nacht stehen lassen, Zusatz von etwas Xylol, um Filtrieren zu ermöglichen, nadelähnliche Krystalle aus Xylol, F. 213°. — *6-β-Chlorvinylphenarsazin*, $C_{14}H_{11}NClAs$ (II), aus β-Chlorvinyldichlorarsin u. Diphenylamin (25 Min. erhitzen), Zusatz von etwas A. vor dem Filtrieren, F. 186—187°, aus Xylol. — *β-Chlorvinyloxythiocyanarsin*, $ClCH : CH \cdot As(OH) \cdot CNS$, aus β-Chlorvinyldichlorarsin u. K-Thiocyanat durch 1-std. Schütteln in alkoh. Lsg., Verdünnen mit W. u. Extraktion mit Ä., wasserl., an der Luft ziemlich unbeständiges Öl. — *Bis-β-chlorvinylarsenoxyd*, $(ClCH : CH)_2As \cdot O \cdot As(CH : CHCl)_2$, wurde bei Verss. zur Darst. einer Äthoxyverb. des Bis-β-chlorvinylchlorarsins durch Behandlung mit Na-Äthylat erhalten, kann auch durch Behandlung

der alkoh. Arsinlsg. mit Natronlauge dargestellt werden, F. 62—63°, aus A. — *Bis-β-chlorvinylarsinsäure*, $(ClCH:CH)_2AsOOH$, aus Bis-β-chlorvinylchlorarsin durch Behandlung mit verd. HNO_3 (1 Vol. W. + 1 Vol. konz. HNO_3) (Eiskühlung), farblose Krystalle aus W., F. 114—115°. — *Bis-β-chlorvinylarsensulfid*, $(ClCH:CH)_2As\cdot S\cdot As(CH:CHCl)_2$, aus Bis-β-chlorvinylchlorarsin in alkoh. Lsg. durch Einw. von H_2S, durch Zusatz von W. als gelbbraunes, viscoses Öl gefällt, riecht durchdringend u. unangenehm. — *Bis-β-chlorvinylarsencyanid*, $(ClCH:CH)_2As\cdot CN$, aus Bis-β-chlorvinylchlorarsin in alkoh. Lsg. u. KCN in wss. Lsg., farbloses Öl. — *Bis-β-chlorvinyläthylarsin*, $(ClCH:CH)_2As\cdot C_2H_5$, aus Bis-β-chlorvinylchlorarsin u. Äthyl-MgJ in äth. Lsg. u. Eingießen in W., farbloses, durchdringend riechendes Öl. — *Bis-β-chlorvinylmethyläthylarsoniumjodid*, $(ClCH:CH)_2As(CH_3)(C_2H_5)J$, aus vorigem u. Methyl-MgJ im Einschlußrohr bei 90° (1½ Stde.), Krystalle aus A., sublimiert bei 234° ohne Zers. — *Bis-β-chlorvinylmethylarsin*, $(ClCH:CH)_2As\cdot CH_3$, aus Bis-β-chlorvinylchlorarsin u. Methyljodid in äth. Lsg. unter Kühlung u. Eingießen in W., dünnes, farbloses Öl von unangenehmem Geruch. — *Bis-β-chlorvinyldimethylarsoniumjodid*, $(ClCH:CH)_2As(CH_3)_2J$, aus vorigem u. Methyljodid im Einschlußrohr (3 Stdn. Wasserbad), zers. sich bei 243°, aus 70%ig. A. — *Bis-β-chlorvinyl-α-naphthylarsin*, $(ClCH:CH)_2As\cdot C_{10}H_7$, aus Bis-β-chlorvinylchlorarsin in absol. Ä. u. α-Naphthyl-MgBr, über Nacht Stehenlassen u. Eingießen in W., gelbes Öl, ließ sich weder umkrystallisieren noch fraktioniert dest. — *Tris-β-chlorvinylarsinoxynitrat*, $(ClCH:CH)_3As(OH)\cdot NO_3$, aus Tris-β-chlorvinylarsin durch Oxydation mit HNO_3, F. 103°, aus W. — *Tris-β-chlorvinylmethylarsoniumjodid*, $(ClCH:CH)_3As(CH_3)J$, aus Tris-β-chlorvinylarsin u. Methyljodid im Einschlußrohr (22 Stdn. bei 80°, danach noch 2 Stdn. bei 100°), F. 202°, aus A. — *Doppelsalz mit HgJ_2*, $C_7H_9Cl_3J_3AsHg$, aus äquimol. Mengen beider Komponenten in alkoh. Lsg. durch mäßiges Erwärmen, F. 150—156°. — *Doppelsalz mit Phenylmercurijodid*, $(ClCH:CH)_3As(CH_3)J\cdot C_6H_5HgJ$, aus äquimol. Mengen beider Komponenten in alkoh. Lsg. im Einschlußrohr (12 Stdn. bei 90°), lange, dicke, nadelähnliche, gelbe Krystalle, F. unscharf bei 147—148°. — *Doppelsalze mit $AgNO_3$*, 1. $(ClCH:CH)_3As\cdot AgNO_3$, aus äquimol. Mengen in sd. alkoh. Lsg., lange Nadeln, F. 144°, aus A.; 2. $[(ClCH:CH)_3As]_2\cdot AgNO_3$, aus den entsprechenden Mengen beider Komponenten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 2546—56. 1925. Evanston [Ill.], Coll. of Liberal Arts of Northwestern Univ.) ZAND.

P. A. Levene und **M. H. Pfaltz**, *Die Wirkung von Alkalien auf Peptide und Ketopiperazine.* Im Anschluß an frühere Unterss. (vgl. Journ. Biol. Chem. **63.** 661; C. **1925.** II. 302) werden folgende Ergebnisse erhalten. *Glycyl-l-alanylglycin* u. *l-Alanylglycin* erleiden in Lsg. in 1 oder 10 Äquivalenten Alkali keine Racemisierung, während *Ketopiperazine*, *l-Alanylglycinanhydrid* u. *l-Tropylglycinanhydrid* unter diesen Bedingungen racemisiert werden. Der Grad der Racemisierung, welche niemals vollständig verläuft, scheint von der Stabilität des Ketopiperazinringes und der Konz. des Alkalis abzuhängen. (Journ. Gen. Physiol. **8.** 183—88. 1925. New York, ROCKEFELLER Inst.) HESSE.

Hans Th. Bucherer und **Fritz Stickel**, *Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.* 11. Mitt. *Über die Einwirkung des Phenylhydrazin-Bisulfitgemisches auf Azofarbstoffe.* (10. vgl. BUCHERER u. ZIMMERMANN, Journ. f. prakt. Ch. [2] **103.** 277; C. **1922.** III. 517.) Der in der 10. Mitt. beschriebene Farbstoff **I** ergab bei der Behandlung mit Nitrit u. Säure unter Abspaltung von diazotiertem Anilin die Phenylpseudazimidsulfonsäure **II.** Um festzustellen, welche von den beiden Phenylgruppen [a) oder b)] abgespalten war, wurde jetzt ein isomerer Farbstoff **III**, bei dem sich die Sulfogruppe statt im Naphthalinkern im Phenylkern a) befindet, der gleichen Einw. von Nitrit u. Säure unterworfen. **III** wurde durch Kondensation von Orange II (= Sulfanilsäurediazo-β-Naphthol) mit dem Phenylhydrazinbisulfitgemisch u. nachfolgende Be-

handlung der so erhaltenen Verb. VIII mit Alkali analog I (l. c.) dargestellt. Die Verss. ergaben, daß bei der Spaltung von III sowohl das Pseudazimid IV, als auch die Pseudazimidsulfonsäure V entstehen kann; je nach den Reaktionsbedingungen verläuft die Spaltung vorwiegend nach der einen oder nach der anderen Richtung. Als weitere Spaltprodd. entstehen bei der B. von IV diazotierte Sulfanilsäure u. bei der B. von V diazotiertes Anilin. Mit Nitrit u. HCl entsteht bei der Spaltung von III hauptsächlich V, das sich leicht als Na-Salz fällen läßt; bei der Spaltung von III mit Nitrit u. Essigsäure entsteht hauptsächlich IV, das mit Bzl. extrahiert wurde. — Bei den Spaltverss. von III trat bisweilen ein gelbbraunes Zwischenprod. auf, das als Oxydationsprod. von III zu betrachten ist u. für welches die Konstitutionsformeln VI u. VII in Frage kommen. Unter Annahme der Formel VII kann man das Gelbbraun als Analogon der v. Pechmannschen Tetrazone (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2753 [1888]) auffassen, ebenso wie III als Osazon von der Formulierung IIIa) aufgefaßt werden kann. Unter Oxydation von 2 Atomen H würde dann IIIa) in das Osotetrazon VII übergehen. Durch Einw. von verd. Mineralsäuren spalten die Osotetrazone Anilin u. O ab unter Übergang in Osotriazone:

$$\begin{array}{l} R\cdot C{=}N{-}N\cdot C_6H_5 \\ R\cdot C{=}N{-}N\cdot C_6H_5 \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{l} R\cdot C{=}N \\ R\cdot C{=}N \end{array}\!\!>\!N\cdot C_6H_5 + O + \text{Anilin.}$$

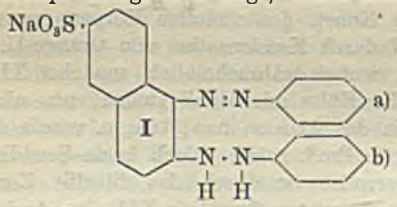
Die Rk. ist jedoch von Nebenrkk. begleitet, durch die ein Teil des Materials oxydiert wird. Gegen die Auffassung des Gelbbrauns als VII könnte die leichte Umkehrbarkeit der Rk. sprechen, nämlich die Fähigkeit von VII, unter H-Anlagerung wieder in IIIa) überzugehen; hierbei müßte der Sechserring unter Trennung von zwei Stickstoffbindungen geöffnet werden. Durch Nitrit u. überschüssige HCl wird VI sofort in IV u. diazotierte Sulfanilsäure bezw. V u. diazotiertes Anilin (unter Freiwerden von Sauerstoff) gespalten, durch Nitrit u. überschüssige Essigsäure nur langsam. — Bis zu welchem Betrage die Einw. von Nitrit u. Säure auf III unmittelbar zum Pseudazimid führt, u. in welchem Maße sie über den Zwischenkörper VI verläuft, hängt von den Reaktionsbedingungen ab: Mit überschüssiger HCl entsteht vorwiegend V, während bei Anwendung von abnehmenden Mengen Essigsäure immer größere Mengen VI entstehen, bis die Rk. bei VI stehen bleibt. Es ist wahrscheinlich, daß bei Anwendung genügender Mengen HCl VI überhaupt nicht entsteht. — Zum Vergleich wurde ein Osazon aus der Zuckerreihe, *Glucosazon*, der Einw. von Nitrit u. HCl unterworfen. Unter Abspaltung von diazotiertem Anilin blieb allerdings unverändertes Glucosazon zurück, das bei erneuter Behandlung mit Nitrit u. HCl wieder diazotiertes Anilin neben unverändertem Glucosazon ergab. Möglicherweise ist der ganze Vorgang auf eine einfache Hydrolyse des Osazons zurückzuführen, wobei das letztere in Glucoson u. Phenylhydrazin zerfällt; letzteres liefert dann mit Nitrit u. HCl das diazotierte Anilin. HCl allein wirkt nur in geringem Maße spaltend auf Glucosazon.

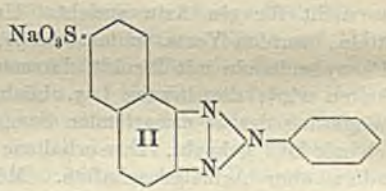
Das gelbbraune Zwischenprod. (VI bezw. VII), das bei der Überführung von III durch Nitrit u. Säure in Pseudazimid entstand, wurde noch auf folgendem anderen Wege erhalten: Durch Kochen von III mit ganz verd. NaOH verschwand bald die leuchtende rote Farbe; das gelbbraune Prod. war gegen weiteres Kochen mit NaOH unempfindlich. Daß VI ein Oxydationsprod. von III ist, wurde durch die Leichtigkeit bewiesen, mit welcher VI durch Reduktionsmittel wieder in III zurückverwandelt u. III durch Oxydation in VI übergeführt werden konnte. Daraus ergeben sich für das gelbbraune Prod. die Formeln VI oder VII. Die geringe Farbintensität von VI (bezw. VII) ergibt sich daraus, daß dieses nur chromophore Gruppen enthält, während ihm die auxochrome Gruppe (bei III die Hydrazinogruppe) fehlt. Bei der Oxydation von III scheint das Alkali die Rolle eines

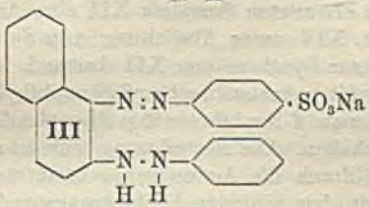
Katalysators zu spielen, denn die Oxydation von III durch Kochen mit reinem W. dauert viel länger. Dementsprechend ist III, wenn es nicht ganz alkalifrei ist, bei längerem Aufbewahren leicht durch Luftsauerstoff veränderbar. Alkalifreies Prod. ist viel länger haltbar. Aus dem ganzen Verh. von III ist zu ersehen, daß III, falls man in stark verd. Lsg. arbeitet, eigentlich nur als Zwischenprod. bei der Darst. von VI aus VIII anzusprechen ist. — Dasselbe Verh. wie die soeben beschriebenen Hydrazinoazofarbstoffe zeigte der aus Orange I u. dem Phenylhydrazinbisulfitgemisch durch nachfolgende Behandlung des Zwischenprod. IX mit Alkali erhaltene Farbstoff X. Durch Kochen mit Alkali erfolgt leicht Oxydation, durch Behandlung mit Glucose in alkal. Lsg. erfolgt Red. zum Ausgangsmaterial. — Zur näheren Unters. der als semidinartig (?) angenommenen Umlagerung von I durch konz. HCl (vgl. BUCHERER u. ZIMMERMANN, l. c.) wurde auch III der Einw. von konz. HCl unterworfen. Die Sulfogruppe spielt hierbei eine bedeutende Rolle, da sie bei der Umlagerung in einen Semidinkörper im Mol. erhalten bleibt (also einen in Soda l. Farbstoff bilden muß), bei der B. eines Azins jedoch gleichzeitig mit dem Phenylkern a) als Sulfanilsäure abgespalten wird (wobei also eine in W. unl. Azinbase entstehen muß). Anscheinend verläuft die Rk. in beiden Richtungen; die Behandlung des aus III u. konz. HCl erhaltenen violetten Rohprod. mit NH_3 oder Soda ergab einen l. u. einen unl. Körper. Letzterer wurde eindeutig als Aminophenonaphthazin identifiziert, dem auf Grund seiner B. die Konst. XI zukommt. Durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 ließ sich dieses teilweise in eine Sulfonsäure überführen. Der in NH_3 u. Soda l. violette Körper ergab jedoch nicht die für die zu erwartende Verb. XII berechneten Analysenwerte; auch ließ er sich nicht in das entsprechende Azin XI überführen, wie andere β-Naphthylaminazofarbstoffe. Daß der violette Körper keine Aminoazinsulfonsäure ist, ergibt sich aus seinem Verh. bei der Red.; hierbei wird er zerstört, ohne sich regenerieren zu lassen, was nicht für ein Azin spricht. Um die Konst. des violetten Körpers zu ermitteln, wurden Verss. unternommen, XII durch Kondensation von Orange II u. p-Phenylendiamin mit Bisulfit darzustellen, wobei wahrscheinlich zunächst XIII erhalten wird; die braune Lsg. blieb in der Kälte mit Alkali stehen, um nicht Umlagerung des zu erwartenden Semidins in das Azin zu bewirken, u. wurde danach mit HCl gekocht. Das erhaltene violette Prod. zeigte jedoch keine Semidin-, sondern eher Azineigenschaften. Möglicherweise ist durch das Bisulfit Kernsulfonierung eingetreten, so daß statt des erwarteten Semidins XII eine Aminophenonaphthazinsulfonsäure von der Konst. XIV unter Abspaltung von Sulfanilsäure entstanden ist. Ein weiterer Vers. zur Synthese von XII bestand in der Kuppelung von diazotierter Sulfanilsäure mit p-Acetaminophenyl-β-naphthylamin (XV); letzteres wurde durch Kondensation von β-Naphthol mit p-Phenylendiamin durch Bisulfit u. nachherige Acetylierung erhalten. Die Acetylierung war erforderlich, da die Kuppelungsfähigkeit des Prod. durch die Aminogruppe beeinträchtigt wurde. Der erhaltene Azofarbstoff zeigt mit dem violetten Umlagerungsprod. aus III weitgehende Ähnlichkeit; er ist gegen konz. H_2SO_4 u. gegen Kochen mit Soda u. Alkali ziemlich beständig. Es werden noch weitere Unterss. hierüber unternommen. — Die als erstes Zwischenprod. bei der Darst. von III aus Orange II u. Phenylhydrazinbisulfitgemisch zu betrachtende Hydrazin-N-sulfonsäure enthält die Sulfogruppe wahrscheinlich an dem dem Naphthalin benachbarten N-Atom (so daß ihr die Konst. XVI zukommt), da sie bei lange dauerndem Kochen mit Bisulfit in die 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure übergeht; daneben entstehen beträchtliche Mengen Sulfanilsäure. Die Umlagerung erfolgt wahrscheinlich in dem Sinne, daß unter dem Zwang der Reaktionstemp. u. -dauer die SO_3Na-Gruppe vom N in den Kern abwandert; gleichzeitig tritt wohl auch die reduzierende Spaltung ein. Diese Wanderung spricht dafür, daß die SO_3Na-Gruppe an dem dem Naphthalin benach-

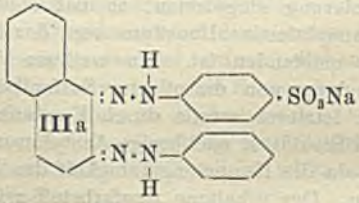
barten N sitzt. — Anilin reagiert nicht mit Orange II in Ggw. von Bisulfit, sondern verursacht bei längerer Einw. Umlagerung des Farbstoffs in 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure. Im Gegensatz zu Anilin reagiert aber p-Phenylendiamin mit Orange II u. Bisulfit (vgl. weiter oben). — **VIII** wurde durch weitere Behandlung mit sd. Bisulfitlsg. nicht verändert. — **III** wurde durch sd. Bisulfitlsg. noch in geringem Maße gespalten; hauptsächlich erfolgte Anlagerung von Bisulfit an die Azogruppe unter B. einer gelben Verb., die wahrscheinlich mit **VIII** isomer ist, so daß ihr die Konst. **XVII** zukommen kann. **XVII** ähnelt in seinen Eigenschaften der Verb. **VIII**, ist jedoch im Geschmack, Farbton, in der Löslichkeit u. Krystallform von **VIII**, wenn auch zum Teil nur wenig, verschieden. — **VI** wird durch Bisulfitlsg. bei Wasserbadtemp. innerhalb weniger Stdn. in eine farblose M. verwandelt; daneben entsteht Sulfanilsäure. Offenbar erfolgt zuerst Anlagerung von Bisulfit an eine der beiden Azogruppen (wahrscheinlich an die α-ständige) unter B. von **XVIII**; danach erfolgt Spaltung u. Umlagerung unter B. einer Pseudazimid-4-sulfonsäure (**XIX**). — Im Gegensatz zu anderen Bisulfitanlagerungsprodd. von Amino- u. Oxyazofarbstoffen, die schon in der Kälte leicht durch Alkali u. Mineralsäuren in ihre Ausgangsazofarbstoffe zurückverwandelt werden, läßt sich **VIII** durch Alkali erst in der Wärme in **III** überführen. Durch HCl erfolgte bei Wasserbadtemp. keine Überführung in **III** oder die hieraus früher entstandenen violetten Prodd., sondern in olivbraune Prodd., die noch nicht näher untersucht sind. — Cyanide wirken auf **VIII** ebenso wie Alkali unter B. von **III**, u. zwar entsteht **III** hierbei in großer Reinheit, wahrscheinlich wohl wegen der reduzierenden Wrkg. der Cyanide, wodurch Oxydation zu **VI** vermieden wird. Ersatz der Sulfogruppe durch Cyan fand nicht statt.

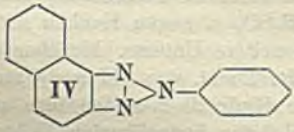
Experimenteller Teil. Einw. von Bisulfitlsg. auf *Orange II*: Bei Wasserbadtemp. erfolgt bald Lsg.; durch Alkali, Soda oder NH_3 kann der Farbstoff in

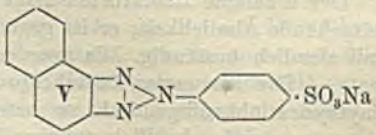


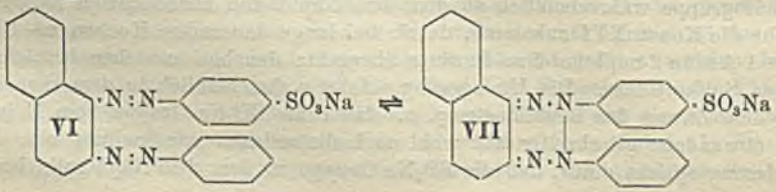


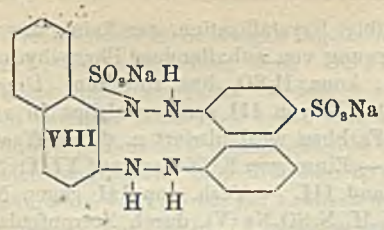


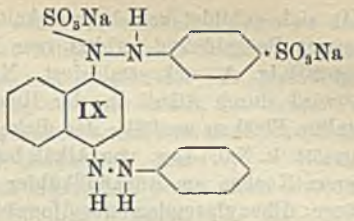


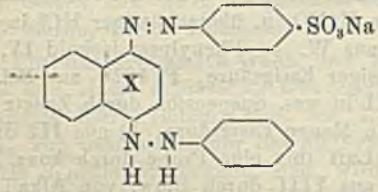


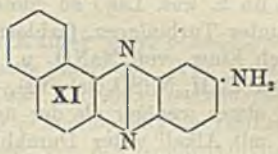


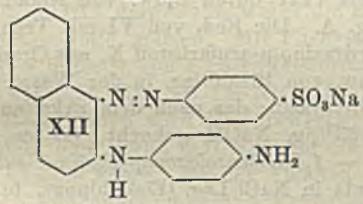


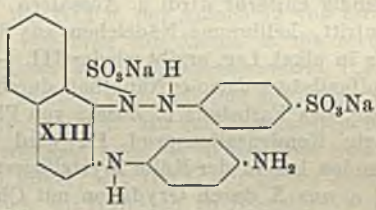


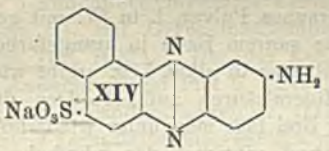


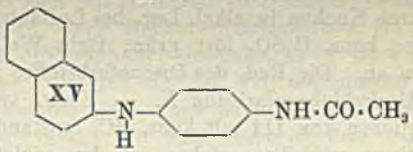


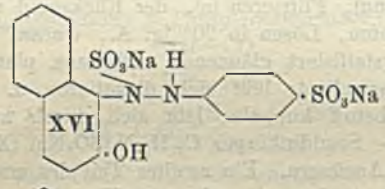


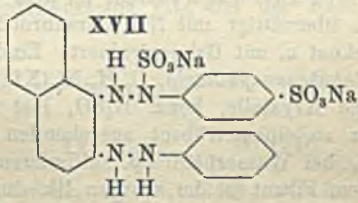


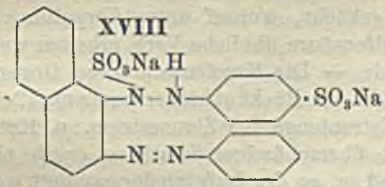


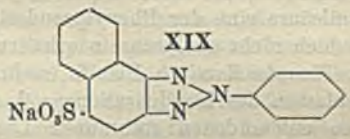










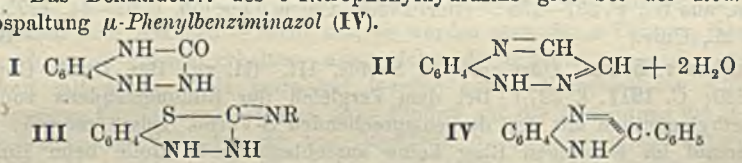


der Kälte zurückerhalten werden. Beim Erkalten der h. Bisulfitlsg. krystallisiert das Bisulfitanlagerungsprod., $C_{16}H_{12}N_2O(SO_3Na)_2$ (XVI), lange, gelborange Nadeln, aus W. durch Zusatz von A. gefällt; konz. H_2SO_4 löst gelblichrot bis blaustichig. Im Filtrat fanden sich Spuren von 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure (Spaltung des Farbstoffs). — Bei längerem Kochen von Orange II mit Bisulfitlsg. am Rückflußkühler entsteht eine schwach grünliche Lsg., die beim Ansäuern mit HCl vollständig entfärbt wird; gleichzeitig krystallisiert die *1-Amino-2 naphthol-4-sulfonsäure* in Nadelbüscheln. — Einw. des Phenylhydrazinbisulfitgemisches auf Orange II: Die aus Orange II u. Bisulfit auf dem Dampfbad entstandene Lsg. wurde mit Phenylhydrazin versetzt u. weiter auf dem Dampfbad erhitzt, bis das Gelb $C_{22}H_{18}N_4(SO_3Na)_2$

(VIII), sich gebildet hat; beim Erkalten erfolgt Krystallisation, zur Reinigung wird mit etwas Benzaldehyd erhitzt (zur Entfernung von anhaftendem Phenylhydrazin) u. aus 80%ig. A. umkrystallisiert, Nadeln; konz. H_2SO_4 löst rotbraun. Die wss. Lsg. wird durch Alkali in der Hitze unter B. von III zers., welches in roten, krystallin. Flocken ausfällt; der dicke rote Farbbrei wird filtriert u. durch Waschen mit gesätt. k. NaCl-Lsg. von Alkali befreit. — Einw. von KCN-Lsg. auf VIII: Nach längerem Kochen am Rückflußkühler entstand III. — Verh. von III gegen Nitrit u. Säure: Phenylpseudazimidsulfonsäure $C_{10}H_{10}N_3SO_3Na$ (V), durch Zutropfenlassen von III (in k. wss. Lsg.) zu einer Lsg. von $NaNO_2$ u. überschüssiger HCl in Eiswasser unter Turbinieren, farblose Nadeln aus W. — Phenylpseudazimid IV, aus III durch Einw. von $NaNO_2$ u. überschüssiger Essigsäure, F. 107°, aus Bzl. — Gelbbraun $C_{22}H_{15}N_4(SO_3Na)$ (VI), a) aus III in wss. Suspension durch Zusatz von Nitrit u. etwas weniger als der äquivalenten Menge Essigsäure, b) aus III durch Kochen mit Alkali unter Durchleiten von Luft (bis eine Probe durch konz. HCl vollständig entfärbt wird) u. Aussalzen, c) aus VIII durch Einw. von Alkali bei Luftzutritt, hellbraune Nädelchen aus 80%ig. A. Die Red. von VI mit Traubenzucker in alkal. Lsg. ergibt wieder III. — Hydrazino-p-azofarbstoff X, aus Orange I (= Sulfanilsäure-diazo-α-Naphthol) durch Einw. von Bisulfitlsg. in der Wärme bis zur Lsg. des Farbstoffs u. Zusatz von Phenylhydrazin; das nach dem Erkalten abgesaugte Kondensationsprod. IX wird mit 33%ig. NaOH gekocht, bis es verschwunden ist; in der Kälte krystallisiert X. — *1,4-Dibenzolazonaphthalin-4'-sulfonsäure*, a) aus X durch Oxydation mit Chlorsoda in NaCl-Lsg. (Eiskühlung), b) aus X durch Kochen in alkal. Lsg. bei Luftzutritt, braunes Pulver, l. in W. mit gelber Farbe; konz. H_2SO_4 löst grün; färbt Wolle aus saurem Bade in orangefarbenen Tönen an. Die Red. des Disazofarbstoffes mit Glucose in alkal. Lsg. ergibt wieder den Hydrazinoazofarbstoff X. — Einw. von Mineralsäuren auf III: Den durch Übergießen von III mit konz. HCl entstandenen Brei läßt man unter wiederholtem Umrühren zwei Tage stehen, zu dem violetten Prod. gibt man das zehnfache Vol. W. u. übersättigt mit NH_3 (Braunrotfärbung), Filtrieren (a), der Rückstand wird getrocknet u. mit Bzl. extrahiert, Eindampfen, Lösen in 90%ig. A., worauf das *8-Aminophenonaphthazin*, $C_{16}H_{11}N_3$ (XI), krystallisiert, glänzende, rotbraune, plattenförmige Krystalle, konz. H_2SO_4 löst scharlachrot; läßt sich diazotieren u. mit R-Salz zu einem trübrot aussehenden Farbstoff kuppeln; läßt sich durch konz. H_2SO_4 bei Wasserbadtemp. sulfonieren. — Semidinkörper $C_{22}H_{17}N_4(SO_3Na)$ (XII), aus dem Filtrat (a) der vorigen Rk. durch Ansäuern. Ein zweiter Teil des ammoniakal. Filtrats (a) wurde mit 20%ig. HCl gekocht, worauf unter Abspaltung von Sulfanilsäure eine der Phenylpseudazimidsulfonsäure ähnliche Verb. erhalten wurde, die jedoch nicht analysenrein erhalten wurde. — Die Kondensation von Orange II mit *p-Phenylendiamin* u. Bisulfit (mehrere Stdn. am Rückflußkühler kochen), 12-stdg. Stehenlassen des Kondensationsprod. mit Natronlauge bei Zimmertemp. u. Kochen der so entstandenen rotbraunen Lsg. mit überschüssiger Salzsäure ergab einen violetten Farbstoff, der durch Hydrosulfit red. u. an der Luft wieder oxydiert wurde (Küpe). — *p-Aminophenyl-β-naphthylamin*, aus β-Naphthol, p-Phenylendiamin u. Bisulfit (12 Stdn. kochen), Extraktion des unveränderten Naphthols durch Natronlauge, bläulichviolette M., ll. in A. u. durch Zugabe von W. in Form von drusenförmigen Körnern fällbar. — *p-Acetylaminophenyl-β-naphthylamin* (XV), aus vorigem durch Acetylierung mit Acetanhydrid, ergab bei der Kuppelung mit diazotierter Sulfanilsäure einen carminrotvioletten Farbstoff, der zur Verharzung neigte; konz. H_2SO_4 löst rotviolett; ist gegen Soda u. Alkali ziemlich beständig. — Einw. von Bisulfit auf III: Nach 4-stdg. Erwärmen wurde das abgespaltene Anilin mit Wasserdampf entfernt, NaCl zugesetzt u. der gelbe Nd. abgesaugt. Beim Umkrystallisieren wurden aus dem Rohprod. zwei Körper, ein gelber u. ein farbloser, erhalten.

Der gelbe Körper ist in einigen Eigenschaften von VIII verschieden; es ist deshalb fraglich, ob beide ident. sind. Der farblose Körper konnte wegen zu geringer Ausbeute nicht analysiert werden. — Einw. von Bisulfit auf VI: Mehrstdg. Erhitzen auf dem Wasserbad ergab eine Mischung von Krystallen, aus denen Pseudazimid-(4?)-sulfonsäure, $C_{16}H_9N_3(SO_3Na)$ (XIX), isoliert wurde, farblose Nadelbüschel, die sich langsam in balkenförmige Krystalle umwandeln, aus W. — Einw. von Salzsäure auf VIII: 8-tägiges Erhitzen auf dem Wasserbad ergab einen olivbraunen Nd., dessen Zus. nicht festgestellt wurde. (Journ. f. prakt. Ch. **110**. 309—51. 1925. Berlin, Techn. Hochsch.) Zander.

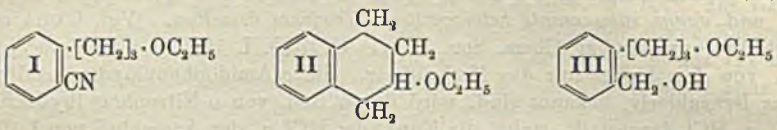
Praphulla Chandra Guha und **Sudhanya Kumar Ray**, *o-Amidophenylhydrazin und einige interessante heterocyclische Derivate desselben.* (Vgl. Guha u. De, Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **1**. 141; C. **1925**. I. 1999.) *o-Amidophenylhydrazin*, von dem bisher nur das Methylderiv., die o-Amidophenylhydrazinsulfosäure u. das Benzalderiv. bekannt sind, wird durch Red. von o-Nitrophenylhydrazin mit $SnCl_2$ u. HCl dargestellt, wobei die Konz. der HCl u. der Ausschluß von Luft eine wichtige Rolle spielen. Mit Phenylsenföl reagieren die Amino- u. die Hydrazingruppe unter B. von *1-Phenylthiocarbamidophenyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$; eine analoge Verb. entsteht mit o-Tolylsenföl. Mit Benzaldehyd wird das Dibenzylidenderiv. gebildet. Mit xanthogensaurem Kalium entsteht eine Verb., $C_7H_7N_3S$, die ein Benzotriazin oder ein Benzodiazol sein kann. Sie ist eine Säure, die mit Alkalien Salze bildet, mit $HgCl_2$ ein gelbes Mercaptid. Das o-Amidophenylhydrazin kondensiert sich mit Harnstoff zu *Benzoketotetrahydrotriazin* (I), mit Glyoxalnatriumbisulfit zu einer Benzoheptatriazinverb. (II), mit einem Mol. H_2SO_3. Bei der Red. von o-Nitrophenylthiosemicarbazid wird zuerst das Aminoprod. gebildet u. dann bei Ggw. von HCl ein Mol. NH_3 abgespalten unter B. eines Benzothiodiazinderiv. (III). Dieselbe Verb. kann auch aus dem *1-Amidophenyl-4-phenylthiosemicarbazidchlorhydrat* direkt mit Essigsäureanhydrid erhalten werden. Das Benzalderiv. des o-Nitrophenylhydrazins gibt bei der Red. unter NH_3-Abspaltung *μ-Phenylbenziminazol* (IV).



Versuche. *o-Amidophenylhydrazinchlorhydrat*, $C_6H_9N_3$, 2 HCl, aus A., unter Luftabschluß, F. 263—265° (unter Zers.). — *o-Amidophenylhydrazin*, $C_6H_9N_3$, aus dem Chlorhydrat mittels NH_3 oder CH_3CO_2Na, unter Luftausschluß aus A. umkrystallisiert, F. 295—302° (unter Zers.). — *4-Phenyl-1-o-phenylthiocarbamidophenylthiosemicarbazid*, $C_{20}H_{19}N_5S_2$, aus A. Tafeln, F. 80°, l. in h. W. u. k. konz. Alkalien. — *4-Tolyl-1-tolylthiocarbamidophenylthiosemicarbazid*, $C_{22}H_{23}N_5S_2$, F. 282°. — *Dibenzylidenderiv. des o-Amidophenylhydrazins*, Chlorhydrat, $C_{20}H_{17}N_3$, HCl, $2H_2O$, aus h. W. amorph, F. 206—207°. — *2-Thio-1,2,3,4-tetrahydro-5,6-benzo-1,3,4-triazin*, $C_7H_7N_3S$, aus h. verd. HCl gelbes Prod., F. 298—300°, l. in A., mit $K_3[Fe(CN)_6]$ blutrote Farbe; Benzoylderiv. F. 174°; Disulfit F. 208—210°. — *Benzoketotetrahydrotriazin*, $C_7H_7ON_3$, $2H_2O$, aus h. W. lange Tafeln, F. 310—312°, sublimierbar, unl. in Säuren, l. in k. Alkalien. — *Benzoheptatriazinverb.*, $C_8H_7N_3$, H_2SO_3, F. 212—214° (unter Zers.), unl. in W. u. A., ll. in Pyridin. — *1-o-Amidophenyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_{13}H_{14}N_4S$, HCl, aus A. u. Ä. umkrystallisiert, F. 253—255° (unter Zers.). *2-Phenylimino-1,2,3,4-tetrahydro-5,6-benzo-1,3,4-triazin*, $C_{13}H_{11}N_3S$, aus A. umkrystallisiert, F. 150—151°, unl. in W. u. Alkalien, l. in konz. HCl. — *1-o-Nitrophenyl-4-allylthiosemicarbazid*, $C_{10}H_{12}O_2N_4S$, aus A. gelbe Krystalle, F. 164—165°, unl. in W. u. Mineralsäuren, l. in k. verd. Alkalien mit blauvioletter Farbe. — *μ-Phenyl-*

benziminazolchlorhydrat, $C_{13}H_{10}N_2$, HCl, aus W. spitze Krystalle, F. 306°, mit $AgNO_3$ in wss. Lsg. Nd. von AgCl. Die Base wird mit NH_3 im Freiheit gesetzt, F. 288 bis 289°. — *Salicylidenderiv. des o-Nitrophenylhydrazins*, $C_{13}H_{12}O_3N_3$, aus o-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat u. Salicylaldehyd in alkoh. Lsg. Aus A. karmesinrote Krystalle, F. 190°, unl. in W., l. in A. — *Benzoylderiv. des o-Nitrophenylhydrazins*, F. 180°. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **2**. 83—94. 1925. Univ. Dacca.) Haev.

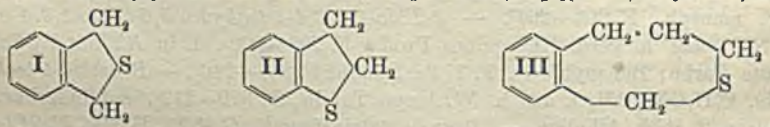
Julius v. Braun und **Wilhelm Kaiser**, *Synthesen in der fettaromatischen Reihe.* XV. *Über das o-γ-Brompropylbenzylbromid.* (XIV. vgl. v. Braun u. Zobel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2142; C. **1923**. III. 1481.) *o-γ-Chlorpropylbenzonitril* gibt mit Na in sd. A. die *Äthoxyverb.* $C_{12}H_{15}ON$ (I), wenig gelb gefärbte Fl., Kp.$_{16}$ 150°,



IV $C_6H_4<^{[CH_2]_3}_{CH_2}>N(CH_3)_2Br$

riecht schwach. Gibt bei der Hydrierung mit Ni in Dekalinlsg. bei 100° u. 30 Atm. *o-γ-Äthoxypropylbenzylamin*, Kp.$_{14}$ 155—158°; HCl-Salz, $C_{12}H_{20}ONCl$, Nadeln, aus A. + äth. HCl, F. 112°, ll. in W.; daneben entsteht anscheinend Verb. II, woraus wieder hervorgeht, wie groß die Bildungstendenz der Derivv. des *Tetrahydronaphthalins* ist. — Das Äthoxypropylbenzylamin gibt mit $NaNO_2$ in Essigsäure den *Oxyäther* $C_{12}H_{18}O_2$ (III), Kp.$_{15}$ 165—170°. — III gibt mit 60%ig. HBr in der Wasserbadkanone eine Br-Verb., Kp.$_{15}$ 168—175°, in der vorwiegend der Eintritt von Br an Stelle von OH erfolgt ist, die aber auch bis zu 20% *o-γ-Brompropylbenzylbromid* enthält; dies erhält man bei weiterer Behandlung mit HBr; schwerer als W., schwach gelb gefärbt, läßt sich unzers. dest., Kp. 175°. — Brompropylbenzylbromid gibt mit benzol. Dimethylamin (2 Moll.) *quart. as.-Homotetrahydro-i-chinolinbrommethylat*, $C_{12}H_{18}NBr$ (IV); aus A., F. 241—242°; Pt-Salz, Nadeln, aus W., F. 257—258°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2162—64. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) Busch.

Julius v. Braun, *Über cyclische Sulfide.* III. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 3220; C. **1917**. I. 227.) Bei dem Vergleich der Bildungstendenz von Benzopolymethyleniminen mit der der entsprechenden S-Verbb. zeigte es sich, daß die Gliederzahl im S-haltigen Ring keine ausschlaggebende Rolle beim Ringschluß spielt, wohl aber — im Gegensatz zu den Benzopolymethyleniminen — die unmittelbare oder mittelbare Verknüpfung des S mit dem aromat. Kern. Da sich der bas. Charakter einer NH_2-Gruppe sehr stark beim Übergang von der aromat. zur nichtaromat. Bindung ändert, bei einer Sulfhydrylgruppe aber eine solche Änderung kaum eintritt, beobachtet man das Gegenteil von dem, was man eigentlich erwarten sollte. — Verss. (Bearbeitet von **O. Bayer** u. **W. Kaiser**.) *o-Xylylensulfid*, C_8H_8S (I), aus o-Xylylenbromid in A. mit Na_2S in W.; Kp.$_{14}$ 108°; Krystalle, F. 26°;



an der Luft verfärbt es sich schnell; D.$^{26}_4$ 1,143; Geruch erinnert an Thiophen. — Jodmethylat, $C_9H_{11}JS$, schneeweiß, F. 175°. — *2,3-Dihydrothionaphthen*, C_8H_8S (II), aus o-β-Chloräthylanilinchlorhydrat beim Diazotieren + Kaliumxanthogenat bei 70°; Kp.$_{13}$ 104°; riecht styrolähnlich; D.$^{21}_4$ 1,129. Gibt in wss. Lsg. mit Permanganat das *Sulfon* $C_8H_8O_2S$; farblose Nadeln, F. 98°. Das Dihydrothionaphthen entwickelt mit S bei 200° H_2S unter B. von Thionaphthen. — *Homo-i-thiochroman*,

$C_{10}H_{12}S$ (III), aus o-γ-Brompropylbenzylbromid (vgl. vorst. Ref.) u. Na_2S; Kp.$_{14}$ 141 bis 145°; mit Wasserdämpfen flüchtig; F. 95—96°; riecht schärfer als I, ist ebenso haltbar. — Jodmethylat, $C_{11}H_{15}JS$; F. 154°; wl. in A. Gibt mit $KMnO_4$ das *Sulfon* $C_{10}H_{12}O_2S$, farblose Blättchen, aus h. W., F. 176°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2165—68. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Ernst Späth und **Wilhelm Stroh**, *Zur Kenntnis des Calycanthins.* Die von GORDIN (Journ. Americ. Chem. Soc. **33.** 1626; C. **1911.** II. 1816) für das aus Calycanthus floridus gewonnene *Calycanthin* aufgestellte Formel $C_{11}H_{14}N_2$ muß nach Verss. der Vff. (kryoskop. Methode in Campher, Siedemethode in Bzl., Verf. von BLEIER u. KOHN, Jodbest. des Calycanthinjodhydrats) verdoppelt werden zu $C_{22}H_{28}N_4$. — *Calycanthin*, F. 245° (im evakuierten Röhrchen). — Jodhydrat $C_{22}H_{28}N_4$, 2 HJ, B. in verd. H_2SO_4 + KJ. — Die Best. der akt. H-Atome nach ZEREWITINOW ergab Werte, die auf zwei sek. N-Atome stimmten. — Bei 100° getrocknetes Calycanthin zeigte in absol. A. $\alpha_D^{18} = +7{,}78°$ (0,1222 g in 10,748 ccm); $[\alpha]_D^{18} = +684{,}3°$. — Calycanthin gibt mit CH_3J im evakuierten Rohr bei 100° das quaternäre Jodid $C_{22}H_{26}N_4(CH_3)_2$, 2 CH_3J; F. 261—262° (schwache Braunfärbung); bei längerem Erhitzen auf 140° findet Abspaltung von CH_3J statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2131—32. 1925. Wien, Univ., II. Chem. Lab.) BUSCH.

A. Hamsik, *Zur Darstellung des Oxyhämins.* Zur Darst. von Oxyhämin wurden Rohpräparate von Oxyhäminanhydrid, Oxyhämin u. Chlorhämin (Ztschr. f. physiol. Ch. **133.** 173; C. **1924.** I. 2269) mit alkoh. KOH in K-Salze übergeführt, diese Salze durch Eg. oder durch alkoh. Lsg. von Oxalsäure oder H_2SO_4 in die Hämine verwandelt u. diese durch W. hydrolysiert. Unterblieb die Hydrolyse, so gelang die Darst. von α-Acetylhämin, jedoch nicht diejenige von Oxalylhämin. Das Sulfäthylämin war durch Einw. von H_2SO_4 verändert. Die im Blut enthaltene α-Modifikation des Farbstoffs wird bei der Darst. u. Reinigung von Oxyhämin, Oxyhäminanhydrid u. Chlorhämin leicht umgewandelt in die ψ-Form der α-Modifikation, in die β-Form u. in weitere Prodd., die die Krystallisation des Hämins u. der Kalisalze stören. Schließt man diese umlagernden Einflüsse — längere Einw. von alkoh. Säuren oder Alkalien — nicht aus, so werden statt der α-Formen, Gemische von α-, β- u. ψ-Formen erhalten, aus welcher die α-Form wegen der größeren Löslichkeit mit alkoh. KOH extrahiert werden kann. Verschiedenes Alter der Tiere u. geringe Fäulnis erwiesen sich ohne Einfluß auf die Ausbildung der β-Form.

Zur Darst. der Rohpräparate von *Oxyhämin* u. *Oxyhäminanhydrid* wird 1 l Rinderblut mit 1 l 85%ig. A. vermischt, nach 3 Stdn. koliert u. das abgepreßte Koagulum mit 2 l 90—95%ig. A., der 2—3% Oxalsäure oder 1 Vol.-% H_2SO_4 enthält, ausgezogen. Der Auszug wird mit 2 Vol. W. verd. u. zur Darst. des Oxyhämins in der Kälte belassen, zur Darst. des Oxyhäminanhydrids $^1/_4$ Stde. gekocht. Der Nd. wird filtriert, mit W., A. u. Ä. ausgewaschen. Ausbeute 3,5—4,5 g. — *Oxyhämin*, $C_{34}H_{35}O_5N_4Fe$, braunschwarzes Pulver mit violettem Stich, unl. in W., A., Ä., Chlf., verd. wss. Säuren, l. in wss. Laugen, CH_3OH + KOH, wenigerl. in A. + KOH, langsam l. in verd. Soda u. in Pyridin, wl. in Eg., zl. in H_2SO_4 + A. Zur Darst. gereinigter amorpher Präparate wird 1 g Rohprod. mit 100 ccm A. + 1% KOH behandelt, der Rückstand mit 100 ccm CH_3OH + 1% KOH gel., das Filtrat mit alkoh. Lsg. von Eg., oder Oxalsäure oder H_2SO_4 bis zur stark sauren Rk. versetzt, mit 200 ccm W. verd., der Nd. filtriert, mit verd. Säure, W., A. u. Ä. gewaschen. Ausbeute 0,9 g. Zur Darst. von kryst. Oxyhämin wird ein 1 g Rohpräparat mit A. + KOH behandelt u. der Rückstand mit 100 ccm Eg. übergossen, wobei sich Krystalle bilden. Ausbeute 0,8 g. Krystallisation erfolgte auch, wenn der mit A. + KOH vorbehandelte unl. Rückstand in äthyl- oder methylalkoh. KOH gel. u. mit Eg. abgeschieden wird oder wenn man mit alkoh. $C_2H_2O_4$ oder H_2SO_4 löst u. die Lsgg. abdampft. — *Acetylhämin*, $C_{36}H_{35}O_6N_4Fe$, braunviolettes Pulver,

l. in verd. Lauge, verd. Soda, Pyridin, wl. in Eg., zl. in angesäuertem A. (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 99—110. 1925.) Guggenheim.

Rolf Meier, *Studien über Methämoglobinbildung.* VI. Mitteilung. *Ferricyanid und Chinon bei verschiedener Reaktion.* (V. vgl. Heubner, Meier u. Rhode, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **100**. 149; C. **1924**. I. 933.) Die frühere Angabe des Vfs. über das Verhältnis von für gleiche Wrkg. erfordertem Ferricyanid u. Chinon (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **100**. 128; C. **1924**. I. 932) ist von Hanrowitz (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **138**. 68; C. **1924**. II. 1925) beanstandet worden, wodurch neue Verss. unter Verbesserung der gasometr. Methodik u. unter Wechsel der [H'] veranlaßt sind. Ferricyanid reagiert mit Oxyhämoglobin bei $p_H = 5,7$ u. $p_H = 9,2$ in fast gleicher Weise. Bei $p_H = 5$ u. dem molaren Verhältnis (m. V.) 1 werden ca. 98%, bei $p_H = 7$ ca. 95% derjenigen O_2-Menge entbunden, die durch gesätt. Ferricyanidlsg. in Freiheit gesetzt wird, bei alkal. Rk. ca. 90%. Vom m. V. 2 an wird bei neutraler Rk. ebenfalls maximale Abgabe von O_2 erreicht, während sie bei alkal. Rk. u. m. V. 2 noch ein wenig dahinter zurückbleibt. Chinon reagierte bei saurer Rk. fast ebenso intensiv wie Ferricyanid, so daß die maximale Abgabe von O_2 schon bei 2-fachem molarem Überschuß erreicht wird, bei neutraler Rk. werden dagegen erst bei 10-fachem Überschuß 90% des verfügbaren O frei. Für alkal. Rk. lassen sich ganz sichere Schlüsse nicht ziehen, weil dabei Chinon selbst oxydiert wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **108**. 280 bis 294. 1925. Göttingen, Pharmakol. Inst.) Spiegel.

E. Peiser, *Über Anomalien nucleinsaurer Salze.* Schon die anorgan. Basen zeigen Eigentümlichkeiten in ihrem Verh. zu den einfachen *Nucleinsäuren* (vgl. Levene u. Jacobs, Journ. Biol. Chem. **12**. 421; C. **1912**. II. 1665), die vielleicht durch den Ampholytcharakter der Nucleinsäuren mitbedingt sind. Bei den Salzen mit organ. Basen treten solche Anomalien noch viel deutlicher hervor. Von den Nucleinsäuren wurden die einfachsten ausgewählt: *Guanylsäure, Adenylsäure, Inosinsäure, Cytosylsäure* u. *Uracylsäure.* Von organ. Basen wurden *Brucin* u. *Strychnin* verwandt. Die Salze wurden durch Neutralisation der Nucleinsäuren mit einer der Basen dargestellt; sie lassen sich aus W. unverändert umkrystallisieren. Extrahiert man sie aber mit Chlf., so nimmt letzteres schon bei gewöhnlicher Temp. dem Brucinsalz der Guanylsäure die Hälfte, den Brucinsalzen der Adenyl- u. Inosinsäure die ganze Base fort. Das Strychninsalz der Adenylsäure zeigt die gleiche Eigentümlichkeit. Die Guanylsäure hält jedoch unter gleichen Bedingungen das Strychnin fest. Von der Cytosyl- u. Uracylsäure sind die neutralen Brucinsalze gegen Chlf. beständig, auch in der Wärme.

Versuche. *Saures guanylsaures Brucin*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_{10}H_{14}O_8N_5P$, aus dem aus der Säure u. Brucin erhaltenen neutralen Salz durch Extraktion mit Chlf., aus W. — *Neutrales guanylsaures Strychnin*, $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2 \cdot C_{10}H_{14}O_8N_5P$, wird durch Chlf. nicht verändert. — *Neutrales adenylsaures Brucin*, $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2 \cdot C_{10}H_{14}O_7N_5P$, ergab bei der Extraktion mit Chlf. freie Adenylsäure, ebenso *adenylsaures Strychnin.* — — *Inosinsaures Brucin* ergab mit Chlf. freie Inosinsäure. — *Cytosylsaures Brucin*, $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2 \cdot C_9H_{14}O_8N_3P$, u. *uracylsaures Brucin*, $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2 \cdot C_9H_{13}O_9N_2P$, sind gegen Chlf. beständig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2051—54. 1925. Berlin, Univ.) Zan.

Zdenko Stary und **Ingomar Andratschke**, *Beiträge zur Kenntnis einiger Skleroproteine.* (Vgl. Stary, Ztschr. f. physiol. Ch. **144**. 147; C. **1925**. II. 933.) Die *Skleroproteine — Gorgonin, Conchiolin, Byssus, Spongin* u. *Ovokeratin* — zeigen nach totaler Hydrolyse eine den andern Proteinen analoge N-Verteilung. Der nach van Slyke bestimmbare N der *Haare* beträgt 0,975—1,049%, des Spongins 1,89 bis 2,105% des Gesamt-N u. ist nicht wesentlich geringer als bei andern Proteinen. Es scheint, daß die Eigenart der Skleroproteine weniger durch charakterist. Einzelbausteine bedingt wird, als durch deren verschiedenartige Zusammenfügung, die

sich während des Alterns ändert. — *Gorgonin.* Die getrockneten Korallenstöcke von Gorgonia cavolinii wurden mit 10-n. Sodalsg. gequollen, das abgetrennte Achsenskelett mit verd. Sodalsg., A. u. Ä., Abdauen mit Trypsin u. Pepsin gereinigt u. getrocknet. Pepsin u. Trypsin sind ohne Einw. Tryptophanrk. negativ. Bei jüngeren Ästen Ninhydrinrk. positiv, was auf die Anwesenheit von Aminogruppen deutet, die auch nach van Slyke nachweisbar waren. Intensive Rk. mit Dinitrobenzol. PbS-Rk. nur schwach, dagegen starke Millonsche u. Xanthoproteinrk. Molisch-Rk. deutlich. Gesamt-N 16,5—17,0%. NH_3-N 3,364 (3,26), Humin-N 1,11 (1,22), Diamino- u. Cystin-N 22,76 (22,95), Monoamino N 72,776 (72,57%) des Gesamt-N. — *Spongin.* Ninhydrinrk. + Carbonylrk. am unbehandelten Präparat negativ, nach längerem Stehen in 2-n. HCl positiv. Nach Neuberg konnten keine Kohlehydrate abgetrennt werden. Gesamt-N 15,8%. NH_3-N 6,24 (6,41), Humin-N 1,49 (1,51), Diamino- u. Cystin-N 14,73 (14,8), Monoamino-N 77,54 (77,28)% des Gesamt-N. — *Conchiolin* — aus den Muschelschalen von Mythilus edulis durch Behandeln mit k. 2%ig. HCl. Tryptophan, Millons u. Xanthoproteinrk. + PbS-Rk. schwach, Molisch-Rk. deutlich, Pikrinsäurerk. deutlich. Gesamt-N 15,46%, NH_3-N 4,17, Humin-N 6,16, Diamino- u. Cystin-N 19,33, Monoamino-N 70,34% des Gesamt-N. — *Byssus*, Tryptophanrk. + PbS-Rk. negativ, Millons u. Xanthoproteinrk. + Gesamt-N 15,4%. NH_3-N 5,55, Humin-N 4,51, Diamino- u. Cystin-N 16,02, Monoamino-N 73,191% des Gesamt-N. — *Ovokeratin* aus Hühnereiern. Ninhydrinrk. +, Dinitrobenzol- u. Pikrinsäurerk. ++, Tryptophanrk. ++, NH_3-N 3,51, Humin-N 2,73, Diamino- u. Cystin-N 20,91, Monoamino-N 72,85% des Gesamt-N. (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 83—98. 1925.) Guggenheim.

E. Biochemie.

E_1. Enzymchemie.

Richard Willstätter, Karl Schneider und **Eugen Bamann**, *Zur Kenntnis des Invertins.* X. Mitt. (IX. vgl. S. 128.) Reinere Enzympräparate sind zusammengesetzt aus: a) Enzymat. Substanz (bei Präparaten aus Hefe: Saccharase, sowie die übrigen polyosen- u. glucosidspaltenden Enzyme) u. aus Substanzen, die den Enzymen am nächsten verwandt sind. Dies sind nachweislich Zersetzungsprodd. (inaktiviertes Enzym) u. wahrscheinlich Vorstufen. b) Fremde vom Zerfall des Hefeprotoplasmas herrührende Stoffe. — Die einzelnen Begleitstoffe (z. B. Hefegummi, Tryptophanpeptid oder Tyrosinpeptid) üben eine Schutzwrkg. aus, sind aber ohne spezif. Bedeutung; ihre Abtrennung hat eine Änderung der Beständigkeit zur Folge. Die Adsorptionsmethode führt häufig zur Abtrennung der Stoffe unter b), ist jedoch nicht befähigt, die Abtrennung der enzymartigen Stoffe (unter a) zu bewirken. — Zur Darst. der Saccharase ist die Anreicherung dieses Enzyms gegenüber den anderen Enzymen günstig. Dieses in der vorigen Abh. (l. c.) angewandte Verf. (Gärführung bei geringer Zuckerkonz.) wird dadurch verbessert, daß die erhaltene Hefe vom Zeitwert 20 unverdünnt mit Toluol verflüssigt u. abgetötet wird u. dann bei 30° der Autolyse überlassen wird. Noch wesentlich bessere Ergebnisse werden erhalten, wenn man die in 45 Min. bei 30° verflüssigte Hefe von dem an Hefegummi usw. reichen Verflüssigungssaft abtrennt u. die Hefe nach Verrühren mit W. + Toluol autolysiert. Erhalten werden Saccharaselsgg. vom Zeitwert 2,5—5 (S.-W. 0,4—0,2), die dann durch Dialyse auf S.-W. 1,82 (Zeitwert 0,55) gesteigert werden. In der Bierhefe treffen auf 1 S.-E. 1100 mg Hefegummi u. 150 mg Tryptophan, während in den neuen in längstens 24 Stdn. erhaltenen Autolysaten auf 1 S.-E. 8 mg Hefegummi u. 2,5 mg Tryptophan kommen. — Im Gegensatz zu den früheren zeitraubenden Verff. kann man aus diesen Lsgg. durch einmalige Adsorption an Kaolin u. Elution mit 0,5%ig. Diammonphosphatlsgg.

Präparate, die nach Entfernung der Phosphate u. Dialyse S.-W. 5,65 (Zeitwert 0,177) bei einem Tryptophangehalt von etwa 4% hatten. Bei einigen Präparaten konnte durch weitere Adsorptionen an Tonerde u. Kaolin Zeitwert 0,117 (S.-W. 8,55) erreicht werden (Tryptophangehalt 8,5%).

Die Best. von *Hefegummi* geschieht in verbesserter Form folgendermaßen. Man fällt mit dem 5—6fachen Vol. A., zentrifugiert nach einigen Stdn. u. extrahiert den Nd. in der Zentrifuge 4mal mit je 5 ccm 20-n. CH_3COOH. Die erhaltene reinere Lsg. von Hefegummi wird mit 20 ccm Fehlingscher Lsg. auf dem Wasserbad erwärmt, der Nd. nach 4—5 Stdn. abzentrifugiert, nach Lösen in 2 ccm 8%ig. HCl mit 35 ccm 95%ig. A. gefällt, mit 15 ccm A. ausgewaschen u. in ein Meßkölbchen von 10 ccm gespült. Die Best. des Hefegummis erfolgt durch Polarisation; $[\alpha]_D^{20} = +80,3^0$ für exsiccatortrockenen Hefegummi; 1 mg Hefegummi entspricht ungefähr 0,03°. Es werden eine größere Anzahl von Beststt. des Hefegummis angeführt. — *Tryptophan.* Der Quotient Tryptophan: S.-E. wird bei der Reinigung stark zugunsten des Enzyms verschoben. — Auch mit den invertinreichen Hefen kann die früher beschriebene proteolyt. Entleerung der Hefe u. Freilegung der Saccharase mittels Diastase durchgeführt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **147.** 248—74. 1925. München, Lab. Akad. d. Wiss.) Hesse.

Karl Josephson, *Enzymatische Spaltung von Glucosiden. Über die Wirkungsweise der β-Glucosidase des Emulsins.* Das Ziel der Arbeit ist das Studium der Aciditätsverhältnisse der *β-Glucosidase* u. die Ermittlung der Affinitätskonstanten für Enzym-Substratverbindung einerseits und der Affinitätskonstanten zwischen Enzym und den Spaltprodd. der Substrate andererseits. Diese schon an der Rohrzuckerspaltung gemachten Unterss. führen hier zu klareren Ergebnissen, da man bei der Glucosidspaltung nur mit der Existenz der mutameren Formen des einen Spaltungsprod. (α- bezw. β-Glucose) zu rechnen hat, während bei der Rohrzuckerspaltung die mutameren Formen zweier Zucker zu berücksichtigen sind. — Für die Unters. dienten nach Willstätter u. Csányi (Ztschr. f. physiol. Ch. **117.** 172; C. **1922.** I. 469) hergestellte Präparate aus entfetteter „Placenta amygdalarum amararum". Da Vf. annimmt, das entspr. den Verhältnissen bei der Saccharase bei allen anderen Carbohydrasen die zu untersuchenden Eigenschaften vom Reinheitsgrad unabhängig sind, wurde auf weitere Reinigung verzichtet. Die benutzten Präparate hatten β-Glucosidasewerte zwischen 4,5 und 1,5 (Sal. f 0,1—0,3). — Die Verfolgung der Glucosidspaltung erfolgte polarimetrisch; die Anwendbarkeit dieser Methode wurde besonders geprüft. Bei optimalem p_H wurde gefunden, daß die Spaltungen von *β-Methylglucosid, Salicin* u. *Helicin* fast genau nach dem Gesetz für monomolekulare Rkk. verlaufen. Bei β-Methylglucosid und bei Helicin wurde innerhalb eines großen Bereiches der Enzymmengen (1 : 40 bezw. 1 : 100) Proportionalität zwischen Enzymmenge u. Reaktionsgeschwindigkeit gefunden. Bei der Spaltung von *Arbutin* wurden abnehmende Werte der Reaktionskoeffizienten erster Ordnung erhalten. Diese konnte auf eine Hemmung durch das entstehende Hydrochinon zurückgeführt werden. Hiernach erscheint es möglich, die β-Glucosidase durch ihre Wrkg. auf Salicin zu charakterisieren. In Anlehnung an die für Saccharase vorgeschlagenen Einheiten wird die Salicinspaltungsfähigkeit angegeben als Sal. $f = k/g$ Enzympräparat. k ist der Reaktionskoeffizient erster Ordnung festgestellt bei Spaltung von 1 g Salicin in 50 ccm Lsg. (die also 0,07 n. ist) bei optimaler Acidität (p_H = 4,4, eingestellt durch KH_2PO_4) u. 30°; g Enzympräparat = Trockengewicht der Enzymlsg. Die Umrechnung von Sal. f auf den β-Glucosidasewert (β-Gl.-W.) von Willstätter, Kuhn u. Sobotka (Ztschr. f. physiol. Ch. **129.** 33; C. **1923.** III. 1172) erfolgt nach folgender Formel: ist der β-Gl.-W. = 1, so ist Sal. $f = 0,1204 \cdot \frac{1 + K_M \cdot 0,02}{1 + K_M \cdot 0,07}$ für das vorliegende Präparat, für das K_M der

Salicin-Glucosidaseverbindung zu etwa 33 ermittelt wurde, ist der Umrechnungsfaktor 0,0605. — Bei Unters. der p_H-Abhängigkeit ergaben sich für die Spaltung von β-Methylglucosid, Salicin, Helicin Kurven, welche ihr Optimum bei p_H 4,4 hatten; die Kurven für Salicin- u. Helicinspaltung fallen im Gegensatz zu den Angaben von WILLSTÄTTER u. OPPENHEIMER (Ztschr. f. physiol. Ch. **121**. 183; C. **1922**. III. 1201) nahe zusammen; die Kurve für Spaltung von β-Methylglucosid ist etwas nach der saueren Seite verschoben; die Kurve für Arbutinspaltung ist noch weiter verschoben u. hat ihr Optimum bei p_H 4,1. — Vf. wendet sich gegen die Auffassung von HEDIN (S. 126), welcher die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes bei enzymat. Rkk. (besonders bei Berechnung der Affinitätskonstanten) bestreitet. Die von HEDIN aufgestellte Beziehung zwischen den Reaktionskonstanten der Spaltung durch Enzymmenge a u. die durch Enzymmenge $n \cdot a$ lautet $K_1 : K_2 = (b-x):(b-nx)$, wobei b = gesamte Substratmenge u. x = Konz. der Enzym-Substratverb. ist. Nimmt man an, daß x die um eine Zehnerpotenz verschiedenen Werte 10^{-7} und 10^{-6} hat, so wäre selbst bei der selten vorkommenden äußerst geringen Substratkonz. 10^{-3} (z. B. 0,001 n.-Rohrzuckerlsg.) $K_1 : K_2 = 1{,}001$; da K aber nur mit einer Genauigkeit von etwa 5 % bestimmt werden kann, fällt diese Änderung von K selbst unter Annahme strenger Proportionalität zwischen Enzymmenge u. Enzym-Substratverb. nicht ins Gewicht. — Aus den Aktivitätskurven in Abhängigkeit von der Substratkonz. [S] wurden graph. u. rechner. die Dissoziationstanten K_m bezw. die Affinitätskonsanten K_M der Enzym-Substratverbb. ermittelt. K_M wurde gefunden für Spaltung von β-Methylglucosid ~ 1,4, Salicin ~ 33, Helicin ~ 62, Arbutin ~ 24. Es zeigt sich, daß auch Arbutin von der gleichen β-Glucosidase wie die anderen Glucoside gespalten wird; die Annahme einer *Arbutinase* (FICHTENHOLZ, Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 199 [1909]) entbehrt jeder Begründung. Die Kritik der Ergebnisse von WILLSTÄTTER, KUHN u. SOBOTKA (l. c.) muß im Original nach gelesen werden. — Die Änderung des Verlaufes der Aktivitäts-[S]-Kurve der Salicinspaltung mit dem p_H zeigt, daß die Affinität dieses Glucosides zur Glucosidase im sauren Gebiet eine größere Änderung erleidet als im alkal. Gebiet. Dies entspricht den bei Saccharase gefundenen Verhältnissen. — Für die Aktivitäts-p_H-Kurven wird unter Annahme der elektrochem. Natur von β-Glucosidase und β-Glucosidase-Substratverb. ($K_a = 4 \cdot 10^{-7}$) eine Berechnung durchgeführt, die mit den erhaltenen Ergebnissen in guter Übereinstimmung steht; berücksichtigt werden muß die Änderung von K_M der Enzym-Substratverbindungen mit der Acidität. — Während bei enzymat. Hydrolyse das Verhältnis der Reaktionskoeffizienten der Salicin- u. Arbutinspaltung sich zu 9,3 berechnet, ist das gleiche Verhältnis bei Hydrolyse in 0,05 n.-HCl gleich 0,39 (Arbutin wird 2,6mal schneller gespalten als Salicin). Die entsprechenden Zahlen für Spaltung von Salicin u. β-Phenylglucosid sind 8,3 u. 0,46. Es herrscht also eine auffallende Parallelität zwischen β-Phenylglucosid u. Arbutin. — Bei den häufig beobachteten Hemmungserscheinungen bei Zusatz verschiedener Stoffe können vier Fälle unterschieden werden: 1. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Beschlagnahme eines Teils des Enzyms (hierbei findet also eine durch das Massenwirkungsgesetz geregelte Konkurrenz von Substrat u. Hemmungskörper um das Enzym und damit eine Änderung der Konz. der reaktionsvermittelnden Moleküle I. Ordnung, d. i. der Enzym-Substratverb. statt). 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird geändert durch Änderung der Natur des Lösungsm. oder durch Änderung der Zerfallsgeschwindigkeit der Enzym-Substratverb. (Änderung der R. v. M. II, d. i. des Umlagerungsprod. der R. v. M. I). 3. Teilweise oder völlige Vernichtung der Aktivität durch reversible „Vergiftungen" (Schwermetallsalze usw.). 4. Irreversible Inaktivierung (z. B. durch Hitze). — β-Glucosidase wird bei Spaltung von β-Methylglucosid, Salicin u. Helicin durch beide Formen der *Glucose* gehemmt; die Hemmung durch β-Glucose ist etwas stärker ausgeprägt.

Aus diesen Verss. berechnet sich die Affinitätskonstante K_{M_1} der β-Glucosidase-Gleichgewichtsglucoseverb. zu 5,2 bezw. 6,3 bezw. 5,1. In Anbetracht der stark voneinander abweichenden Affinitäten der β-Glucosidase zu Salicin (33) und β-Methylglucosid (1,4) ist die Übereinstimmung der Werte bemerkenswert und dient als Stütze für die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes. *Xylose* hemmt in der frisch gelösten (α?)-Form stärker als in der Gleichgewichtsform. Auch *Galactose* u. *Arabinose* hemmen, u. zwar scheinbar in den β-Formen; die Hemmung ist nicht so groß wie die bei den anderen Zuckern beobachtete. Alle Ergebnisse über Hemmungen durch Zucker sind den bei *Saccharase* erhaltenen äußerst ähnlich. Fructose u. Disaccharide hemmen die β-Glucosidase nicht. Die Hemmungen lassen sich quantitativ durch Annahme von spezifischen Affinitätskräften zwischen Enzym und hemmendem Stoff erklären. Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der „Glucose-Affinitäten" der beiden Enzyme Saccharase u. β-Glucosidase. Es scheint hiernach, daß bei der Ähnlichkeit zwischen den beiden Enzymen die „Zwei-Affinität-Theorie" der Saccharase (Verschiedenheit der von einander getrennten „Fructose"- u, „Glucose"-Affinitäten) eine neue Stütze bekommt.

Zusatz von Alkoholen hemmt die Wrkg. der β-Glucosidase. Diese Hemmung scheint aus zwei Erscheinungen zusammengesetzt zu sein; die eine ist durch Existenz einer (hypothetischen) Alkohol-β-Glucosidaseverb. entsprechend dem obigen Fall 1 hervorgerufen; die zweite Hemmungserscheinung entspricht dem Fall 2 und wird vielleicht hervorgerufen durch eine Änderung des Molekularzustandes des Enzyms. Unter Berücksichtigung dieser zweiten Hemmungsart können aus der ersten Hemmungsart scheinbare Dissoziations- bezw. Affinitätskonstanten der anzunehmenden Alkohol-Enzymverbb. berechnet werden. Die erhaltenen Konstanten sind unabhängig von Änderung der Subsfratkonz.; sie sind unabhängig von der Affinitätskonstante der Enzym-Substratverb., so daß die bei Spaltung verschiedener Substrate erhaltenen Werte übereinstimmen. Die so berechneten Konstanten K_{M_2} betragen für CH_3OH 0,27; Saligenin 5,8 (bei Spaltung von Salicin) und 6,2 (bei Helicinspaltung): Salicylaldehyd (Helicinspaltung) 10,2; Phenol (Salicinspaltung) 4,7; Hydrochinon 11,3 (Arbutinspaltung) bezw. (Salicinspaltung) 11,4; Hydrochinonmonomethyläther (Salicinspaltung) 9,7. Die Spaltung von Salicin u. Arbutin erscheint auch nach diesen Verss. durch das gleiche Enzym bewirkt zu werden. — Im Gegensatz zu der von Kuhn (Ztschr. f. physiol. Ch. **129**. 57; C. **1923**. III. 1173) für Saccharase vertretenen Ansicht wird auf die Bedeutung der beiden Komponenten der Glucoside für die relative Spezifität der β-Glucosidase hingewiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **147**. 1—154. 1925.) Hesse.

Karl Josephson, *Enzymatische Synthese von Glucosiden. Über die synthetisierende Wirkung der β-Glucosidase des Emulsins.* Mit den Präparaten der vorangehenden Arbeit (vgl. vorst. Ref.) wurden Verss. zur Synthese des β-Methyl- u. β-Äthylglucosides, sowie einige orientierende Verss. zur Synthese des β- Phenylglucosides unternommen. Die Geschwindigkeit der meist während mehrerer Tage verfolgten Synthese von β-Methyl- u. β-Äthylglucosid ist der Enzymmenge proportional. Die Aktivitäts-p_H-Kurve fällt mit der Kurve der β-Glucosidspaltung nahe zusammen. (Zur Methodik der *p_H-Messung* wird gezeigt, daß bis zu einer Konz. von 40% Alkohol bei Anwendung der Gaskettenmethode auf Methylalkohol-wassergemische die Berechnung wie in reinen wss. Lsgg. erfolgen kann.) Das Optimum der Synthese liegt bei p_H 4,6; die Hälfte der maximalen Geschwindigkeit wurde bei $p_H \sim 3,6$ bezw. $\sim 6,2$ gefunden. — Bei Änderung der Substratkonz. läßt sich eine Affinitätskonstante der Glucose-Enzymverb. berechnen. Die so berechnete Affinität des synthetisierenden Enzyms zum Substrat (Glucose) hat nahezu den gleichen Wert (nämlich $K_M = 5,4$) wie die in der vorigen Arbeit ermittelte Konstante der Glucose-Enzymverb. Dies ist zugleich ein Beweis für die Leistungs-

fähigkeit der (noch umstrittenen) Auffassung der Aktivitäts-[S]-Kurven als Dissoziationsrestkurven. Die Affinitätskonstante ist unabhängig von der Konz. (30 bezw. 40%) u. Natur (Methyl-, Äthyl-) des Alkohols. — Die Geschwindigkeit der Synthese wird durch die Konz. des CH_3OH gehemmt; diese Hemmung ist von ähnlicher Größenordnung wie die „Hemmung zweiter Art" durch CH_3OH bei der Salicinspaltung (vgl. vorst. Ref.). — Verss. zur Synthese von β-Phenylglucosid führten zur Bindung von rund 4% Glucose. Es scheint also das bei der Spaltung erreichbare Gleichgewicht nahe bei der vollständigen Spaltung des Glucosides zu liegen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **147**. 155—83. 1925. Stockholm, Hochschule.) HESSE.

Viktor Syniewski, *Untersuchungen über Diastase.* II. Mitt. *Wirkt α-Diastase auch β-diastatisch, und umgekehrt β-Diastase auch α-diastatisch?* (I. vgl. Biochem. Ztschr. **158**. 87; C. **1925**. II. 1171.) *α-Diastase* (zur Nomenklatur vgl. I. Mitt.) wirkt niemals β-diastat. Die bei Gerstenauszügen festgestellte geringe β-diastat. Wrkg. muß daher der Ggw. von β-Diastase zugeschrieben werden. — *β-Diastase* hat niemals α-diastat. Wrkg. α-Diastase (Spaltung von Grenzdextrin II) wird beim Erhitzen eines Malzextraktes auf 60—61° vernichtet. Sollte diese Lsg. dann noch α-diastat. Wrkgg. zeigen, so sind diese auf Ggw. geringer Mengen unzerstörter α-Diastase zurückzuführen. (Biochem. Ztschr. **162**. 228—35; Bull. Internat. Acad. Polon. Scie. Lettres **1925**. 47—50. 1925. Lemberg, Techn. Hochsch.) HESSE.

Viktor Syniewski, *Untersuchungen über Diastase.* III. a. Mitt. *Über die Geschwindigkeit der unter Vermittlung von α-Diastase verlaufenden Stärkehydrolyse.* (Vorl. Mitt.) (II. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurde die Geschwindigkeit, mit der das *Amylodextrin* in Maltose + Grenzdextrin I durch α-Diastase (aus Gerste) gespalten wird. Die geringe Menge β-Diastase, welche vorhanden ist, wird wegen ihrer Gerinfügigkeit nicht berücksichtigt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten werden unter der Annahme berechnet, daß aus dem Amylodextrin $C_{216}H_{372}O_{186}$ (= ein Dextrinring + 12 Maltosereste) 69,09% Maltose gebildet werden, nach der Formel: $k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{69{,}09 \cdot a}{69{,}09 \cdot a - 100\,x}$, worin x die in den einzelnen Zeitabschnitten entstehende Menge Maltose bedeutet. Die nach dieser Formel berechnete Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit der Zeit u. hat bei B. von 63,5—65% Maltose ein Maximum erreicht. Da es sich um Abspaltung von 12 Maltoseresten handelt, wird der ganze Verlauf in 12 Abschnitte geteilt. Die Geschwindigkeit steigt in den einzelnen Abschnitten, jedoch wird die Intensität dieses Anstieges immer geringer, um im elften Abschnitt den Wert 0 zu erreichen. Hier verläuft die Spaltung also fast genau nach der logarithmischen Funktion. Im zwölften Abschnitt nimmt die Geschwindigkeit mit der Zeit ab. Damit ist gezeigt, daß die Stärkehydrolyse nicht als monomolekular verlaufender Prozeß anzusehen ist. (Biochem. Ztschr. **162**. 236 bis 244; Bull. Internat. Acad. Polon. Scie. Lettres **1925**. 51—54. 1925. Lemberg, Techn. Hochschule.) HESSE.

K. George Falk, **Helen Miller Noyes** und **Kanematsu Sugiura**, *Studien über Enzymwirkung.* XXXIII. *Lipasewirkungen der Extrakte aus ganzen Ratten von verschiedenem Alter.* (XXX. vgl. Journ. Biol. Chem. **62**. 697; C. **1925**. I. 2010; XXXI u. XXXII. Journ. Cancer Research **9**. 105 u. 129 [1925]). Untersucht wurde die Spaltung einer Reihe von Estern durch Extrakte aus ganzen Ratten im Alter zwischen 1 u. 1100 Tagen. Die erhaltenen Ergebnisse werden in einer Anzahl von Kurven wiedergegeben. Mit steigendem Alter wird auch eine stärkere Spaltung, namentlich von Methyl- u. Äthylbutyrat, beobachtet. (Journ. Gen. Physiol. **8**. 75—88. 1925. New York, ROOSEVELT Hospital.) HESSE.

Ernst Waldschmidt-Leitz und **Anna Harteneck**, *Über die tryptische und ereptische Wirkung der Pankreasdrüse.* II. Mitt. *Zur Spezifität tierischer Proteasen.*

(I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1356; C. 1925. II. 1281.) Durch Anwendung der Adsorptionsmethoden ist es gelungen, *Pankreas-Trypsin* u. *Pankreas-Erepsin* voneinander zu trennen. Damit ist der Nachweis geliefert, daß es sich hier um zwei verschiedene enzymat. Individuen handelt; ferner ist so ein neuer Beweis für die Auffassung der Enzyme als Stoffe im Gegensatz zur Ansicht von Fodor (Fermentproblem [1922]) geliefert. Die Trennung der beiden Enzyme erfolgt durch Behandlung der Glycerinextrakte aus getrockneter Drüse mit Al-Hydroxyd C. Dabei wird das Erepsin an die Tonerde adsorbiert, man findet dann in den Elutionen (mit NH_3) den größten Teil des adsorbierten Erepsins. Das Trypsin wird zunächst anscheinend in geringfügiger Menge u. bei Wiederholung der Adsorption überhaupt nicht mehr adsorbiert. Man findet es in den vom Adsorptionsmittel getrennten Mutterlaugen. Die dreimalige Wiederholung der Behandlung eines verd. Glycerinextraktes mit Tonerde liefert Mutterlaugen, die den größten Teil des Trypsins enthalten u. frei von Erepsin sind, während die Elutionen aus den 3 Adsorbaten nur Erepsin enthalten. Man erhält also zwar nicht enzymat., wohl aber proteolyt. einheitliche Lsgg. — Gegenüber der früher angewandten Methode zur Best. des Trypsins wird jetzt mit einer erhöhten Konz. an Substrat gearbeitet, wodurch die Empfindlichkeit der Methode gesteigert wird. — Erepsin wird folgendermaßen bestimmt. 0,1882 g d,l-Leucylglycin werden in 5,00 ccm $^1/_5$-mol. Phosphatpuffer von $p_H = 7,8$ gelöst; man setzt zu der Lsg. 1,90 ccm 0,2-n. NaOH hinzu, wodurch wieder $p_H = 7,8$ eingestellt wird. Nach Zusatz der Enzymlsg. wird auf 15 ccm mit W. aufgefüllt; zur Unterbrechung der Enzymwrkg. (bei 30°) trägt man in 165 ccm 93%ig. Methylalkohol ein u. titriert nach Zusatz von 2,0 ccm 0,5%ig. Lsg. von Thymolphthalein mit $^1/_5$-n. alkoh. KOH bis zur schwachblauen Färbung des Indicators. Das Ergebnis einer Leerbest. muß in Abzug gebracht werden. Die Hydrolyse soll nicht über 40% hinausgehen. Ggw. von bis zu 20% Glycerin stört die Best. nicht. Im Bereich der Enzymmengen 1 : 4 herrscht Proportionalität zwischen Enzymmenge u. Reaktionsgeschwindigkeit. Als „Pankreaserepsin-Einheit (P.-Er.-E.)“ wird das tausendfache derjenigen Enzymmenge bezeichnet, für welche sich unter den obigen Bedingungen die Konstante der Gleichung für monomolekulare Rk. gleich 0,001 ergibt; die Reaktionskonstante bezeichnet also zugleich den Gehalt der Analysenprobe an Pankreaserepsineinheiten. Die enzymat. Konz. wird als „Pankreaserepsin-Wert (P.-Er.-W.)“ bezeichnet u. stellt die Anzahl Einheiten in 1 cg des Präparates dar. — Erepsin ist in der getrockneten Drüse weniger beständig als Trypsin. — Zusatz von Blutserum hemmt das Trypsin u. das Erepsin; Eieralbumin hemmt die Wrkg. des Trypsins u. ist ohne Einfluß auf das Erepsin. — Schaeffer u. Terroine (Jl. Physiol. et Pathol. gén. 12. 905 [1910]) haben angegeben, daß durch Dialyse von Pankreassaft gegen dest. W. die beiden Proteasen getrennt werden können; nach der Dialyse war nämlich die Innenflüssigkeit nicht mehr zur Spaltung von Eieralbumin befähigt, während die dem Erepsin zugeschriebene u. durch Kinase nicht zu steigernde Spaltung von Casein, Histon oder Pepton erhalten blieb. Dagegen waren in Ggw. von NaCl die trypt. u. die erept. Wrkg. erhalten; die letzte war dann auch durch Kinase zu steigern. Vff. machen gegen diese Verss. folgende Einwände. Die angewandten Substrate sind ungeeignet. Ferner wurde gefunden, daß bei Dialyse die Wrkg. beider Enzyme gleichmäßig abnimmt; dabei setzt dann die „Selbstaktivierung“ des Trypsins durch die aus der Drüsensubstanz gebildete *Enterokinase* ein; dieser letzte Vorgang wird durch NaCl gestört u. verläuft langsamer. Eine Trennung der beiden Enzyme durch Dialyse wird nicht erreicht. — Der Vergleich von Pankreaserepsin u. *Darmerepsin* ergab, daß beide Enzyme am besten bei $p_H = 7,8$ wirken. Mit proteolyt. nicht einheitlichen Lsgg. wurde gezeigt, daß die Spaltung verschiedener Dipeptide (Leucylglycin, Alanylglycin, Glycylglycin, Leucylalanin) durch die beiden Erepsine in

quantitativ verschiedener Weise erfolgt. Jedoch kommt diesen Verss. nur vorläufige Bedeutung zu. (Ztschr. f. physiol. Ch. **147**. 286—308. 1925. München, Lab. d. Akad. d. Wiss.) HESSE.

Vladimír Jedlička und **Vladimír Kreisinger**, *Zur Frage des Nachweises der pankreatischen Lipase im Serum bei Pankreaserkrankungen.* Durch Verss. an Hunden wurde gezeigt, daß *Pankreaslipase* nur dann in das Blut gelangen kann, wenn akute Störungen vorhanden sind, verbunden mit einer Parenchymdestruktion oder mit einer verhältnismäßig großen u. plötzlichen Zurückhaltung des Sekretes im Organ selbst. Ein Übertritt von Pankreaslipase ins Blut bei rein funktionellen Organstörungen ist unwahrscheinlich. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 513—33. 1925. Prag, Karls-Univ.) HESSE.

Vladimír Jedlička, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Blutlipase.* (Vgl. vorst. Ref.) Pankreaslipase wird durch Cholesterin, sowie durch dessen Palmitinsäureester (von diesem nur in eiweißfreier Lsg.) gehemmt, während Serumlipase von den beiden Substanzen nicht beeinflußt wird. Durch diese Ergebnisse werden die Ergebnisse der vorigen Arbeit, daß Pankreaslipase durch Serum nicht gehemmt wird, erklärt, da im Serum das Cholesterin sich nur als Ester findet. Die angegebenen Eigenschaften können als Unterscheidungsmittel der beiden (grundverschiedenen) Lipasen dienen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 534—41. 1925. Prag, KARLS-Univ.) HESSE.

J. Smorodinzew und **C. Lemberg**, *Über den Einfluß verschiedener Präparate der Chiningruppe auf die fermentativen Funktionen des Organismus.* IV. Mitt. *Über den Einfluß der Chininsalze auf das Magenpepsin.* (III. vgl. Biochem. Ztschr. **161**. 178; C. **1925**. II. 1987.) Salzsaures Chinin, Chinin-Hydrobromid, saures Chininhydrobromid, schwefelsaures u. freies Chinin in Konzz. von 0,000009—0,02% haben weder hemmende noch fördernde Wrkg. auf die Caseinhydrolyse durch Pepsin (bestimmt nach GROSS, (Berl. klin. Wchschr. **45**. 643 [1908]). Bei der Spaltung von Casein durch Pepsin in Ggw. von Chinin ändert sich das p_H nicht. (Biochem. Ztschr. **162**. 266—70. 1925. Moskau, Volkskommiss. f. Gesundheitswesen.) HESSE.

E_2. Pflanzenchemie.

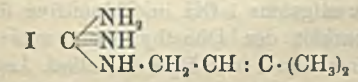
Ryo Yamamoto, *Über das insektentötende Prinzip des Insektenpulvers* (*Chrysanthemum Cinerariifolium Bocc.*). Der erste Teil dieser Unters. wurde schon früher referiert (vgl. Ber. d. Ōhara Inst. f. landwirtsch. Forsch. **1**. 389; C. **1920**. III. 517). Aus den Verseifungsprodd. des *Pyrethrons* wurden bisher rein isoliert: Zwei feste Alkohole, ein fl. Alkohol, eine fl. u. eine feste Säure. — 1. Fester Alkohol $C_{21}H_{34}O$, Krystalle aus A., F. 199°, $[\alpha]_D^{10} = +85,72°$ (1,33%ig. Lsg. in Chlf.), Jodzahl 63,0 (ber. 84,7 für 1 Doppelbindung). Zweifellos ident. mit dem *Pyrethrol* von FUYITANI. *Acetylderiv.*, $C_{23}H_{36}O_2$, F. 222—230°. — 2. Fester Alkohol $C_{27}H_{46}O$, Krystalle aus A., F. 175—179°, $[\alpha]_D^{10} = +67,67°$ (1,33%ig. Lsg. in Chlf.). *Acetylderiv.*, F. 188 bis 198°. — Das rohe Säuregemisch wurde in die Äthylester übergeführt u. diese unter 1 mm fraktioniert. Aus der Fraktion 77—83° wurde eine Säure von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten, die Vf. *Pyrethronsäure* nennt. Gelbliches Öl, dessen Geruch an Citronellsäure erinnert, Kp. 110—115°, $D.^{15}$ 0,9685, $n_D^{18} = 1,4762$, Jodzahl 163,6 (ber. 158,0 für 1 Doppelbindung), opt.-inakt., ll. außer in W. Ag-, Ba- u. Pb-Salze haben n. Zus. *Äthylester*, $C_{12}H_{20}O_2$, $Kp._0$ 88—90°. *Amid*, aus PAe., F. 128°, u. *Anilid*, F. 106—107°, gaben keine befriedigenden Analysenzahlen. Bei der Hydrierung nimmt die Säure 1 Mol. H auf unter B. der Säure $C_{10}H_{18}O_2$. — Aus der Esterfraktion 113—145° wurde reine *Palmitinsäure*, aus der Fraktion 173 bis 179° eine feste Säure isoliert, vielleicht ein Gemisch von Palmitinsäure mit einer anderen Fettsäure. — Oxydation der Pyrethronsäure als neutrales Na-Salz in wss.

Lsg. mit $KMnO_4$ bei 0° führt unter Addition von 2 OH an die Doppelbindung zur *Dioxypyrethronsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, Nadeln, F. 146°. Ca- u. Ba-Salze haben n. Zus. Bei weiterer Oxydation dieser Säure mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 wird *trans-Caronsäure*, $C_7H_{10}O_4$, F. 212°, erhalten, die an der Überführung mit HBr in Terebinsäure (F. 174°) u. mit Acetanhydrid in cis-Caronsäure (F. 174°) sicher erkannt wurde. — Bei der Ozonisation der Pyrethronsäure in Chlf. wurde ebenfalls trans-Caronsäure u. außerdem *trans-Caronsäurehalbaldehyd* (*Semicarbazon*, $C_8H_{13}O_3N_3$, aus A., F. 218°) erhalten. Ferner wurde die B. von *Propionsäure* u. *Propionaldehyd* an ihren Rkk. festgestellt, ohne daß es gelang, diese beiden Substanzen in irgend einer Form zur Analyse zu bringen. — Auf Grund sämtlicher Unterss. erteilt Vf. der Pyrethronsäure die Konst. $CO_2H \cdot \underbrace{CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH}_{} \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. — Bei der Verseifung des Pyrethrons entsteht außer den oben beschriebenen festen Alkoholen auch ein fl. Alkohol, der wegen großer Zersetzlichkeit schwer rein zu gewinnen ist. Eine Fraktion vom $Kp._{0,4}$ 90—107° lieferte auf die Formel $C_{14}H_{22}O_2$ stimmende Zahlen. Jodzahl 265 (ber. 230 für 2 Doppelbindungen). Acetylierung u. Verseifung des Acetylderiv. ($Kp._{0,05}$ 70—90°) zeigen die Ggw. einer OH-Gruppe an. — Keines von allen Verseifungsprodd. des Pyrethrons besitzt insektentötende Wrkg. Um das wirksame Prinzip zu ermitteln, wurde daher sowohl die fl. wie die feste Säure mit jedem der drei Alkohole verestert, wobei sich zeigte, daß nur das Prod. aus der fl. Säure u. dem fl. Alkohol insektentötende Wrkg. besitzt u. also das wirksame Prinzip darstellt.

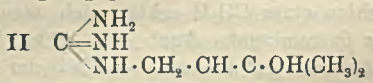
Weiter hat Vf. das Pyrethron selbst der Hochvakuumdest. unterworfen u. dabei außer Pyrethronsäure u. Palmitinsäure zwei neue fl. Alkohole erhalten: 1. $C_{14}H_{24}O$, $Kp._{0,03}$ 57—63°, $D.^{15}$ 0,9272, $n_D^{20} = 1,4945$, $[\alpha]_D^{19} = +7,155°$, Jodzahl 273 (ber. 244 für 2 Doppelbindungen). Enthält wahrscheinlich ein tertiäres OH. Wird von w. alkoh. KOH nicht angegriffen, nur war danach $[\alpha]_D^{19} = +11,34°$. — 2. $C_{14}H_{22}O_2$, $Kp._{0,03}$ 100—115°, $[\alpha]_D^{19} = -9,73°$, Jodzahl 227 (ber. 229 für 2 Doppelbindungen). *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{24}O_3$. — Beide Alkohole besitzen stärkere insektentötende Kraft als Pyrethron, verlieren diese aber durch Behandeln mit Alkali, obwohl dadurch die Zus. nicht geändert wird. Verestert man Pyrethronsäure mit diesen beiden Alkoholen, so sind die erhaltenen Ester noch stärker insektentötend als die Alkohole. Vf. vermutet daher im Pyrethron Verbb. der Formel $C_9H_{15} \cdot CO$, $C_{14}H_{23}O$ u. $C_9H_{15} \cdot CO$, $C_{14}H_{21}O_2$. Da auch der aus der Verseifung des Pyrethrons hervorgehende Alkohol $C_{14}H_{22}O_2$ nicht insektentötend wirkt, so steht fest, daß Alkali eine molekulare Umlagerung dieses Alkohols verursacht. — Die Pyrethronsäure steht in naher Beziehung zu den Chrysanthemumsäuren von STAUDINGER u. RUZICKA (Helv. chim. Acta **7**. 448; C. **1924**. II. 181 u. vorhergehend). Keiner der vom Vf. erhaltenen Alkohole ist ident. mit dem Pyrethrolon jener Autoren. — Vf. hat schließlich noch Insektenpulver der trockenen Dest. bei ca. 260° unterworfen. 3500 g lieferten 1000 ccm einer bräunlichen, sauer reagierenden u. etwas teerige Substanz enthaltenden Fl. Aus derselben wurden isoliert: 2 g *Acetaldehyd*, Spuren *Propionaldehyd*, 14 g *Essigsäure*, etwas *Propionsäure*, 0,8 g *Pyridin* u. *Homologe*, *n-Amylamin*, *n-Butylamin*, *Trimethylamin*, *Methylamin* usw. Sämtliche Substanzen wurden auf ihre insektentötende Kraft untersucht. Acetaldehyd wirkt wesentlich narkot. Essigsäure wirkt tox., aber schwächer als Ameisensäure. Von primären Aminen besitzt Butylamin die stärkste Wrkg. bei gewöhnlicher Temp. tert.-Butylamin übertrifft alle Amine, ebenso bei gewöhnlicher Temp. heterocycl. Basen wie Pyrrol, Pyridin, Piperidin, Nicotin. Bei höherer Temp. wirken dagegen letztere toxischer, u. zwar nimmt ihre Wrkg. mit dem Mol.-Gew. zu, so daß Nicotin alle anderen übertrifft. (Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **3**. 193—222. 1925. Tokio, Inst. of Phys. and Chem. Research.) LINDENBAUM.

V. Grafe und **H. Magistris**, *Zur Chemie und Physiologie der Pflanzenphosphatide.* II. Mitt. *Die wasserlöslichen Phosphatide aus Aspergillus oryzae.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. **159.** 449; C. **1925.** II. 1451.) Reinkulturen von Aspergillus oryzae wurden zwischen 13—17° 24 Stdn. mit W. extrahiert. Nach der Pukallfiltration wurde aus der klaren Lsg. mit neutralem Bleiacetat ein *Monoamino-monophosphatid* der Zus. $C_{48}H_{95}NPO_{15}\cdot 2Pb$ (P : N = 1 : 1,21) gefällt, teilweise l. in A. u. Ä. Bei der Hydrolyse mit 5—10%ig. H_2SO_4, alkoh. KOH oder wss. $Ba(OH)_2$ wurden als Spaltprodd. erhalten: *Betain* (Betainhydrochlorid, F. 243° u. Zers.; Chloraurat, F. 233—234° u. Zers.), *Glucose* ($[\alpha]_D^{20}$ = + 51,55°; Diphenylhydrazon, F. 162°), *Glycerinphosphorsäure* (Ba-Glycerophosphat, $C_3H_6PO_7Ba\cdot H_2O$), *Ölsäure* u. *Palmitinsäure.* — Durch A.-Extraktion der Pb-Fällung bei 60° wurde mit Bzl. eine Verb. der Zus. $C_{43}H_{83}NPO_{10}$ erhalten. Spaltungsprodd. sind: *Betain, Palmitinsäure*(?), *Ölsäure, Glucose, Glycerinphosphorsäure.* — Das Filtrat der 1. Bleiacetatfällung gab nach Zusatz von NH_3 eine 2. Pb-Fällung, ein *Diamino-monophosphatid,* $C_{29}H_{60}N_2PO_8\cdot 5Pb$ (P : N = 1 : 2,01). Die Hydrolyse lieferte *Cholin* (Chloraurat), *Betain, Palmitinsäure, Glycerinphosphorsäure.* — Das ursprüngliche Dialysat gab mit $CdCl_2$ eine Fällung der Zus. $C_{48}H_{91}NPO_{17}\cdot 2CdCl_2$. Die Spaltungsprodd. waren dieselben wie bei der Pb-Fällung in neutraler Lsg. — Aus dem Filtrat des Pb-Nd. wurde mit A. ein weiteres Phosphatid isoliert, dagegen nicht aus dem Filtrat nach der Fällung mit A. Doch wird die Ggw. eines besonderen Phosphatids angenommen, da nach Hydrolyse mit 5%ig. H_2SO_4 *Cholin, Adenin* (Chloraurat, F. 215—16°; Pikrat, F. 278°), *Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, Glycerinphosphorsäure* u. *Glucose* erhalten wurden; die Asche enthielt Ca, Mg, K. — Verss. zur Isolierung der Phosphatide aus ihren Metallverbb. führten nicht zum Ziel. Die verschiedene Löslichkeit der Phosphatide beruht wahrscheinlich auf einer irreversiblen Zustandsänderung derselben oder sehr nahe verwandter Phosphatidkomplexe. (Biochem. Ztschr. **162.** 366—98. 1925. Neue Wiener Handelsakad.) LOHMANN.

Helmut Müller, *Physiologische und chemische Studien über die Tanretsche Guanidinbase Galegin.* Die von TANRET (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1182; C. **1914.** II. 52) in den Samen des Geißklees entdeckte Base *Galegin,* $C_6H_{13}N_3$ (I) wurde von BARGER u. WHITE (Biochemical Journ. **17.** 827; C. **1924.** I. 1543) als Guanidino-i-amylen erklärt. — Zur quantitativen Gewinnung von I wurde der Samen mit 50%ig. A. extrahiert u. nach dem Kolieren die auf $^1/_3$ eingeengte Fl. mit bas. Pb-Acetat versetzt, der Nd. abgesaugt, das Filtrat mit H_2SO_4 entbleit, lackmussauer eingeengt u. I aus kleinem Volumen mit wss. Pikrinsäure gefällt. — Die Gewinnung als Galeginsulfat nach SPÄTH u. PROKOPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 474; C. **1924.** I. 2272) wird dahin vereinfacht, daß der Same mit Leitungswasser ausgezogen, die Fl. nach dem Kolieren stark eingeengt, alkal. gemacht u. mit derselben Menge Amylalkohol 3 mal extrahiert wird, aus dem seinerseits I als Sulfat mit verd. H_2SO_4 ausgeschüttelt wird. Nach dem Einengen zur Trockne wird der Rückstand mit A. extrahiert. — Bei der Methylierung von I mit Dimethylsulfat entsteht eine Base, die Vf. als *dreifach methyliertes* (an ein oder mehreren N-Atomen) *Äthylguanidin* ansieht. — I kommt auch in den Blättern des Geißklees vor. In den Samen wurde kein Arginin gefunden; vielleicht vertritt I die Stelle des Arginins. — Bei der Fäulnis bildet etwa die Hälfte von I unter Wasseraufnahme *Oxydihydrogalegin* (II). Noch widerstandsfähiger gegen die Saprophytenwrkg. er-



I $C(=NH)(NH\cdot CH_2\cdot CH:C\cdot(CH_3)_2)(NH_2)$



II $C(=NH)(NH\cdot CH_2\cdot CH\cdot C\cdot OH(CH_3)_2)(NH_2)$

wies sich das Monomethylguanidin, das zu $^3/_4$ unverändert bleibt. — Durch dreitägiges Kochen von I-Sulfat mit Oxalsäure werden II u. Dihydrogalegin gebildet. — II wirkt weniger giftig als I. Bei subcutaner Einführung von I in Ziegen (4,2

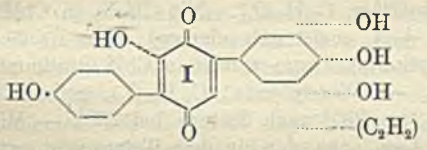
bezw. 6,9 g innerhalb 6 Tagen) wurden nach Exitus 2,4 bezw. 4% im Harn wiedergefunden. In der Galle war kein I, in der Milch u. im Mageninhalt höchstens Spuren. In der Milch konnte *Cholin* nachgewiesen werden.

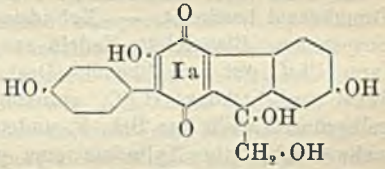
Galeginpikrat, $C_8H_{13}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$; F. 178° (unkorr.). Löslichkeit in W. von 17° 1 : 753. — *Galeginchloraurat*, $C_8H_{13}N_3 \cdot HAuCl_4$; F. 156°. — *Galeginpikrolonat*, $C_8H_{13}N_3 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$; Zers. bei 254°. — *Chloraurat des Methylierungsprod.*, $C_6H_{15}N_3 \cdot HAuCl_4$; F. 147° (unkorr.). — *Dihydrogaleginpikrat*, $C_6H_{15}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. — *Dihydrogaleginchloraurat*, $C_6H_{15}N_3 \cdot HAuCl_4$; F. 158° (unkorr.). — *Oxydihydrogaleginpikrat*, $C_6H_{15}N_3O \cdot C_6H_3N_3O_7$; F. 155—156°. — *Oxydihydrogalegincarbonat*, $C_{13}H_{32}N_6O_5$; F. 189 bis 190° (unter Aufschäumen). — *Cholinchloraurat*, $C_5H_{14}NO \cdot AuCl_4$. (Ztschr. f. Biologie **83**. 239—64. 1925. Würzburg, Univ.) LOHMANN.

Br. Bloch und **F. Schaaf**, *Pigmentstudien.* Das *Pigment* (*Melanin*) wird in den pigmentbildenden Zellen, den Melanoblasten, aus einer farblosen Vorstufe durch ein intracelluläres Oxydationsferment, die Dopaoxydase, gebildet. Es läßt sich durch die Umwandlung von *3,4-Dioxyphenylalanin* (I) zu *Dopamelanin* (II), die „Dopark.", nachweisen. — Das Absorptionsspektrum von II zeigt keine Banden wie das des Dopas selbst. Der Absorptionskoeffizient wächst bis ins äußerste Ultraviolett an. II wird in einer braunschwarzen, kolloidalen Lsg. durch Einleiten von Luft in eine kaltgesätt. Lsg. von I in $^1/_{10}$-n. $NaHCO_3$ oder n. NaOH dargestellt, wobei NH_3 u. bei NaOH beim Ansäuern auch CO_2 abgespalten werden. Es wird ausgefällt durch Eintrocknen, durch n. NaCl, besser mit HCl, $Al_2(SO_4)_3$ u. kolloidalem $Fe(OH)_3$, nicht mit Talk, Tierkohle u. $NaHNH_4 \cdot PO_4$. Das Sol ist ein negatives Kolloid, es löst sich wieder in Alkalien, W., A. u. Pyridin. Der N-Gehalt schwankt je nach der Darst. zwischen 5—8%. Mit Oxydations- u. Reduktionsmitteln wurden bisher keine Abbauprodd. gefaßt. — Das Verhältnis des bei der Darst. von II als NH_3 gefundenen N_2 zur Amino-N-Abnahme ist 1 : 2. Die Desaminierung unter dem Einfluß von O_2 allein findet ohne Wrkg. einer Desamidase u. ebenso in Ggw. von KCN, also unter Ausschluß von Fe als Katalysator, statt. — Aus den Analysen über den Gehalt an Gesamt-N u. den nach VAN SLYKE nachweisbaren Amino-N in nach verschiedenen Methoden dargestellten II, ferner in Tyrosinmelanin, Roßhaar-, Schafwolle- u. Tumorpigment (Lebermetastasen) folgern Vff., daß in den künstlichen wie in den natürlichen Melaninen Amino-N keinen integrierenden Bestandteil bildet. — Eine Arbeitshypothese über die B. von II aus I wird formuliert. (Biochem. Ztschr. **162**. 181—206. 1925. Zürich, Univ.) LOHMANN.

Fritz Kögl und **J. J. Postowsky**, *Untersuchungen über Pilzfarbstoffe.* III. *Über das Atromentin.* II. (II. vgl. LIEBIGS Ann. **444**. 1; C. **1925**. II. 1451. — I. Mitt. über Atromentin vgl. LIEBIGS Ann. **440**. 19; C. **1924**. II. 2660.) Der Pilz, von dem das *Atromentin* (I) stammt, heißt Paxillus atrotomentosus (nicht atromentosus). — Der in der I. Mitt. als $C_{15}H_{12}$ beschriebene KW-stoff wurde neuerdings in größeren Mengen erhalten, zeigte den F. 205—206°, gab das Mol.-Gew. 224 (in Campher) u. bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. *Diphenyl-4-carbonsäure* (F. 216 bis 217°). Er ist daher ident. mit *p-Diphenylbenzol* (Terphenyl), $C_{18}H_{14}$. I ist dementsprechend als substituiertes 2,5-Diphenylchinon aufzufassen, zeigt auch eine merkliche Ähnlichkeit mit dem p,p'-Dioxy-2,5-diphenylchinon von PUMMERER u. PRELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 3105; C. **1923**. I. 163). Seine stark saure Natur bei Fehlen eines CO_2H erklärt sich, wenn man wenigstens 1 OH im Chinonring (in 3 oder 6) annimmt. Auch die leichte Verseifbarkeit des Dimethyläthers von I stimmt damit gut überein. — Bei der Oxydation von I mit H_2O_2 in alkal. Lsg. wurde als einziges faßbares Prod. *p-Oxybenzoesäure* erhalten. Analog lieferten *Pentaacetylatromentin* (II) u. *Heptaacetylleukoatromentin* (III) mit CrO_3 in Eg. *p-Acetoxybenzoesäure.* Da sich das Diacetat der obigen Pummererschen Verb. ebenso

verhält, ist die chinoide Natur des mittleren Ringes gestützt. In einem der beiden äußeren Ringe befindet sich nur 1 OH, u. zwar in p. — THÖRNER erhielt bei der Einw. von HNO_3 auf I Oxalsäure, Pikrinsäure u. ein amorphes „Nitroatromentin". Vff. haben mit 18%ig. HNO_3 kurz aufgekocht, dann noch 2 Min. auf 70° erhitzt u. folgende Rk.-Prodd. erhalten: *Oxalsäure*, erhebliche Mengen *3-Nitro-4-oxybenzoesäure* (F. 183—184°), Spuren *Pikrinsäure* u. kleine Mengen einer krystallisierten Verb. von der Formel $C_{18}H_{10}O_{10}N_2$ oder $C_{19}H_8O_{10}N_2$. Letztere Formel ist die wahrscheinlichere. Die Verb. enthält 2 NO_2- u. 3 OH-Gruppen. — Der Grundkörper von I unterscheidet sich vom Diphenylchinon durch ein Mehr von C_2H_2. Eine Vinylseitenkette, deren Abspaltung bei der Zn-Staubdest. den Erfahrungen wohl entspräche, kann unmöglich vorliegen, denn bei der Red. von I mit H, Eg.-HJ oder Hydrosulfit entsteht nur Leukoatromentin, u. III vermag keinen H mehr aufzunehmen. Daß auch einer der äußeren Ringe chinoid wäre, würde der Ggw. von 5 freien OH-Gruppen (nach ZEREWITINOFF bestimmt) in I widersprechen. Auch die dimolekulare Formel $(C_{20}H_{15}O_7)_2$ ist nicht haltbar, obwohl I früher in A. (allerdings nur 1%ig. Lsg.) das doppelte Mol.-Gew. ergeben hatte. Denn sowohl III (in Campher) als neuerdings auch II (in Phenol) besitzen die einfachen Mol.-Geww. Während I mit Br u. $KMnO_4$ reagiert, tut dies III nicht mehr. Dieser Tatsachenkomplex führt zur Annahme eines vierten Ringes. Vorläufig kann I durch die unten folgende Formel ausgedrückt werden. Formel Ia würde die bisherigen Befunde erklären — in der Dinitroverb. wäre der Rest $>C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ durch CO ersetzt —, soll aber nur eine Möglichkeit andeuten. — Eine etwas mildere Alkalispaltung von I als die in der I. Mitt. angegebene lieferte eine schön krystallisierte Verb. $C_{13}H_{10}O_5$, die in die eine der beiden in der I. Mitt. beschriebenen Verbb. $C_{11}H_{10}O_3$ übergeführt werden konnte.





Versuche. *Pentaacetylleukoatromentindimethyläther*, $C_{32}H_{30}O_{12}$. Aus Atromentindimethyläther mit sd. Acetanhydrid, Na-Acetat u. Zn-Staub. Krystalle aus Eg., F. 260—261° nach Sintern bei 251°. — *Pentaacetylleukoatromentin*, $C_{30}H_{26}O_{12}$. Aus II mit Zn-Staub in sd. Eg. Nadeln, F. 251—252°. — *Dinitroverb.* $C_{18}H_{10}O_{10}N_2$ oder $C_{19}H_8O_{10}N_2$. Das Rohprod. wird mit Essigäther extrahiert, das Auskrystallisierte aus viel Eg. umkrystallisiert. Gelbe Nädelchen, schm. nicht bei 300°, wl. Lsgg. in Alkalien u. konz. H_2SO_4 rotbraun. — *Triacetylderiv.*, $C_{25}H_{14}O_{13}N_2$. Mit Acetanhydrid in Pyridin. Gelbe Prismen aus Nitrobenzol, F. 282—284° (Zers.). — *Verb.* $C_{13}H_{10}O_5$. Durch eine Lsg. von 0,5 g I in 21 g W. + 9 g KOH wird 20 Min. Dampf geblasen, abgekühlt, angesäuert, Filtrat ausgeäthert. Krystalle aus W. mit $2H_2O$, aus Ä.-Chlf. ohne W., F. 200—202° unter Aufschäumen nach Erweichen bei 110—114°. Eine nach 24-std. Stehen in $^1/_{10}$-n. NaOH zurückgewonnene Probe schm. restlos bei 110—114° unter Aufschäumen, doch steigt beim Liegen an der Luft ohne Gewichtsveränderung der F. langsam wieder auf 200°. Die konstant getrocknete Substanz schm. bei 156°. Ll. in A., Eg., Pyridin, wl. in k. W., Ä., swl. in Bzl., Chlf., PAe. Lsg. in Laugen gelb, bei Verdünnung grünlichgelb mit Farbvertiefung. H_2SO_4-Lsg. gelblich. Mit $FeCl_3$ in A. schmutzig violett, dann grün, braun, hellgelb. Die Rkk. scheinen auf Ketoenoltautomerie hinzuweisen. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. — *Verb.* $C_{11}H_{10}O_3$. Aus dem vorigen mit 50%ig. KOH bei 150—160° ($^3/_4$ Stdn.). Kryställchen aus W., F. 183°. (LIEBIGS Ann. **445**. 159—70. 1925.) LINDENBAUM.

Fritz Kögl und **G. von Taeuffenbach**, *Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. IV. Über das Xylindein, den Farbstoff des grünfaulen Holzes.* I. (Mitbearbeitet von **J. Kraus**.) (III. vgl. vorst. Ref.) Das von dem Pilz Peziza aeruginosa hervorgebrachte *Xylindein* wurde für vorliegende Unters. aus grünfaulem Buchenholz mittels möglichst wasserarmem Phenolum liquefactum (vgl. LIEBERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**. 1102 [1874]) bei 60° extrahiert. Setzt man zum Filtrat W., bis sich eine Schicht des letzteren abtrennt, u. läßt stehen, so krystallisiert der Farbstoff aus. Die Ausbeute konnte auf 0,5—0,8% des Holzes gebracht werden. Zum Umkrystallisieren wird möglichst wasserreiches Phenol bei 80° verwendet. Man erhält rhomb. Blättchen (gemessen von **Steinmetz**), die u. Mk. verschiedene Farben (hellgrün, gelb, tiefbraun) zeigen. Aus den Analysen u. denen einiger Derivv. wurde die Formel $C_{34}H_{26}O_{11}$ errechnet. Enthält kein OCH_3. In allen Lösungsmm. swl. bis unl. Löslichkeit in Phenol bei Zimmertemp. ca. 1‰; es liegt keine Molekülverb. vor, da bei 175° u. 2 mm Gewichtskonstanz erzielt wird. Ll. in konz. H_2SO_4 (dunkelgrün), h. Eg. fällt aus dieser Lsg. mkr. wetzsteinförmige, S-freie Kryställchen (also kein Oxoniumsulfat!). Zieht fein verteilt auf Cr- u. Al-gebeizte Wolle flaschengrün auf, Baumwolle wird kaum angefärbt. Leicht verküpbar, Färbungen auf Wolle u. Baumwolle smaragdgrün. Die Absorptionsspektren in Chlf., Phenol u. konz. H_2SO_4, ferner das des Na-Salzes in W. wurden bestimmt. — *Na-Salz.* Durch Stehen mit NaOH. Nach Waschen mit 50%ig. A. amorph, sll. in W. (blaugrün), wird daraus von Soda, Laugen oder Salzlsgg. sofort gefällt. — *Tetraacetylderiv.*, $C_{42}H_{34}O_{15}$. Mit sd. Acetanhydrid + 1 Tropfen H_2SO_4 über eine violette Zwischenstufe. Gelbe Nadeln aus Acetanhydrid, ohne F., unl. in k. A., Ä., swl. in h. A., Aceton, Bzn., Toluol, Äthylenbromid, zl. in Xylol, Eg., Essigester, Bromoform, l. in Bzl., Chlf., Anilin, Brombenzol. Das Mol.-Gew. wurde in sd. Brombenzol bestimmt. — *Xylindeindimethyläther*, $C_{36}H_{30}O_{11}$. Mit CH_2N_2 in Chlf.-Suspension. Blauviolette Nadeln aus Chlf. + Ä., meist unl. oder swl., zl. in Bromoform, Chlf., gut l. in Phenol. Das Absorptionsspektrum wurde in Chlf. bestimmt. Wird von h. konz. H_2SO_4 entmethyliert. — *Diacetylderiv.*, $C_{40}H_{34}O_{13}$, gelbe bis gelbgrüne Nadeln aus Bzl., F. undeutlich 294—295° nach Sintern bei 260°. — Mit mehr CH_2N_2 gibt Xylindein eine gelbe Lsg., aus der ein dem Tetraacetat entsprechender Tetramethyläther nicht gewonnen werden konnte. — Merkwürdigerweise nimmt der Dimethyläther auch bei der Acetylierung in Ggw. von Zn-Staub nur 2 Acetyle auf unter B. von *Diacetylleukoxylindeindimethyläther*, $C_{40}H_{36}O_{13}$, gelbe Nadeln aus Eg., dann Bzl., F. 293—295° nach Sintern, mit dem obigen Diacetylderiv. 10° Depression. — Bei der Alkalischmelze u. Oxydationen des Xylindeins tritt penetranter Fettsäuregeruch auf. — Von den 11 O-Atomen des Xylindeins sind 4 als OH-Gruppen festgelegt, 2 liegen vielleicht in chinoider Bindung, die übrigen anscheinend in Oxyd- oder Lactonform vor. Ketonderivv. konnten bisher nicht erhalten werden. (LIEBIGS Ann. **445**. 170—80. 1925. München, Techn. Hochsch.) LB.

N. Wattiez, *Über die Gegenwart von β-Methylglucosid in den Blättern von Scabiosa succisa L. (Dipsaceae).* (Bull. Soc. Chim. Biol. **7**. 917—24. 1925. Brüssel, Univ. — C. **1925**. I. 1330.) SPIEGEL.

Marc Bridel, *Primverose, Primveroside und Primverosidase.* (Bull. Soc. Chim. Biol. **7**. 925—32. 1925. — C. **1925**. II. 408.) SPIEGEL.

M. Bridel und **C. Charaux**, *Über Rhamnicosid, ein neues aus der Stammrinde des Kreuzdorns (Rhamnus cathartica L.) gewonnenes Glucosid, die Stammsubstanz des Chinagrüns.* (Bull. Soc. Chim. Biol. **7**. 811—21. Journ. Pharm. et Chim. [8] **2**. 375—87. 1925. — C. **1925**. II. 1452.) LINDENBAUM.

C. G. Schwalbe und **R. Schepp**, *Zur Kenntnis des alten italienischen Geigenholzes.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 346; C. **1925**. II. 194.) Längeres Aufbewahren von *Fichtenholz* im Kühlwasserabfluß eines W.-Destillationsapp. führte zu

keiner Abnahme an organ. Substanz, aber zu Zunahme der Asche durch Aufnahme von Kalk. Der Aschegehalt liegt den Werten des alten Amatigeigenholzes sehr nahe. Vf. schlägt vor, an Geigenholzbrettchen zu versuchen, ob lange Wässerung u. Kalkaufnahme die akust. Eigenschaften beeinflußt. (Ztschr. f. angew. Ch. **38.** 965—66. 1925. Eberswalde.) JUNG.

E. Deussen, *Beiträge zur Kenntnis der Bärentraubenblätter* (*Fol. Uvae ursi, Fol. Arctostaphyli*). Überblick über unsere Kenntnisse von den Bestandteilen der *Bärentraubenblätter* (Arbutin, Methylarbutin, Quercetin, Urson, Gerbstoffe u. anderes) u. ihrer physiolog. Wrkg. (Dermatolog. Wochenschrift **79.** 8 Seiten. 1925. Sep.) LB.

E. Deussen, *Beiträge zur Kenntnis des Bruchkrautes* (*Herba Herniariae*). Überblick über unsere Kenntnisse von den Bestandteilen des *Bruchkrautes* (Herniarin, Saponin, Paronychin) u. seiner physiolog. Wrkg. (Dermatolog. Wochenschrift **81.** 4 Seiten. 1925. Sep. Leipzig, Univ.) LINDENBAUM.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Adolf Mayer, *Der Zuckertransport durch die Pflanze.* Vf. wendet sich gegen die Auffassung von TOLLENAAR (Omzetlingen von Koolhydraten in het blad van Nicotiana tabacum L. Wageningen 1925. Diss.) welcher den Stärkeschwund im assimilierenden Organ mit der Pflanzenatmung zu erklären versucht. Er weist auf die Unlogik dieser Hypothese hin, wenn er auch manche andere Befunde des genannten Forschers gut heißt u. sie weiter verfolgt sehen möchte, so kann er sich mit dieser Hypothese nicht einverstanden erklären. (Landw. Vers.-Stat. **104.** 103 bis 108. 1925.) HAASE.

A. v. Szent-Györgyi, *Zellatmung.* IV. Mitt. *Über den Oxydationsmechanismus der Kartoffeln.* (III. vgl. Biochem. Ztschr. **157.** 67; C. **1925.** II. 305.) Eine endgültige Bestätigung der Theorie von den „Wasserstofftransporteuren" (l. c.) konnte noch nicht gebracht werden. Es werden einige Einzelbeobachtungen mitgeteilt. — Der Mechanismus der „Guajakreaktion" ist folgender. Durch die Oxydase wird *Brenzcatechin* zum *o-Diketochinon* oxydiert, welches nun ohne Mitwrkg. von Fermenten das Guajacol oxydiert. — Im Oxydationssystem der Kartoffeln findet sich außer Brenzcatechin ein zweiter aromat. Körper; dieser scheint ein Respirationspigment im Sinne von PALLADIN zu sein. Er wird nicht direkt von der Oxydase, sondern ebenfalls durch das o-Diketochinon oxydiert unter B. von rotem Pigment. Diese Substanz, welche auch im Warmblüterblut in ansehnlicher Menge vorkommt, erhält den Namen *Tyrin.* (Biochem. Ztschr. **162.** 399—412. 1925. Groningen, Reichsuniv.) HESSE.

Antonin Rolet, *Die Zusatzernährung der Pflanzen durch Kohlendioxyd.* Vf. erinnert daran, daß man fast immer bei der Berücksichtigung der für das Pflanzenwachstum wichtigen Nährstoffe die CO_2 außer acht gelassen hat. Vf. glaubt auf Grund früherer Angaben, daß bei Ggw. von reichlich CO_2 neben den anderen Pflanzennährstoffen man mit einem Mehrertrag von 800% rechnen könne. Eine geeignete Quelle zur Lieferung der notwendigen CO_2-Menge seien die Hochöfen u. Kokereien. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **36.** 541—46. 1925. Ecole prat. d'Agricult. d'Antibes.) HAASE.

Kurt Noack, *Photochemische Wirkung des Chlorophylls und ihre Bedeutung für die Kohlensäureassimilation.* Vf. untersucht die Frage, ob die Chlorophyllfarbstoffe bzgl. ihrer O_2-Aktivierung den photodynam. Eigenschaften von fluorescierenden organ. Farbstoffen entsprechen. I. Vorverss. zeigen, daß belichtetes *Eosin* in wss. Lsg. *Benzidin* zu einem in W. wl. violetten Farbstoff oxydiert; durch Mn-Salze wird die Rk.-Geschwindigkeit beträchtlich beschleunigt; Benzidinblau wird als Zwischenstufe nachgewiesen; (z. B. bei Ggw. von 12% NaCl); in organ. Lösungsmm. ist die Rk.-Geschwindigkeit größer. II. Nur fluorescierende Chlorophyllfarbstoff-

lsgg. geben die beschriebene Rk.; Vernichtung der Fluorescenz — z. B. durch Ersatz des Mg durch Cu in den Phäophytinen — hebt die photooxydative Wrkg. auf. — *Carotin* u. *Xanthophyll* werden bei Ggw. von fluorescierendem Chlorophyll beschleunigt gebleicht u. üben andererseits selbst auf das Chlorophyll einen Lichtschutz aus, der anscheinend nicht nur opt. Natur ist. Auch Benzidin wirkt in chem. Rk. schützend auf die photooxydative Zerstörung des Chlorophylls; nicht fluorescierendes Chlorophyll ist lichtbeständiger als fluorescierendes. — III. In von den Fermenten befreiten Chloroplasten von Fontinalis u. Elodea — u. auch in lebenden Blättern — konnten die gleichen unter I.—III. angegebenen Rkk. nachgewiesen werden; insbesondere ergaben chlorophyllfreie Blätter u. solche, in denen das Chlorophyll in nicht fluorescierendes Cu-Chlorophyll umgewandelt ist, keine Photork. mit Benzidin; *neutrales Natriumsulfit* wirkt wie Benzidin als Lichtschutz. Lipoidfreie Chloroplasten bleichen im Licht ebensoschnell wie normale Chloroplasten.

In *quantitativer* Hinsicht werden die Unterss. von Lasareff bestätigt; mit steigendem O_2-Gehalt wächst die Geschwindigkeit der O_2-Aufnahme linear. Bei Fontinalis war die O_2-Adsorption im Dunkeln in einem Falle 0. — IV. Wird die Assimilation durch CO_2-Entzug, durch Behandlung mit Phenylurethan oder SO_2 gehemmt, so wird die Photork. auf die Chloroplastenfarbstoffe selbst gelenkt; der Lichttod von grünen Organen in CO_2-freier Luft tritt also dadurch ein, daß der normale Acceptor, die CO_2, durch Chlorophyll u. Protoplasma ersetzt wird. Die tox. Wrkg. der SO_2 wird darauf zurückgeführt, daß sie die Rk. zwischen dem belichteten fluorescierenden Chlorophyll u. der CO_2 aufhebt u. die Oxydationsenergie des Chlorophylls auf andere Acceptoren ansetzt. — Die Photooxydation von Na_2CO_3 durch intermittierend belichtetes Eosin ergibt bei Perioden von $^1/_{200}$ sec. dieselben Werte wie bei kontinuierlicher gleichlanger Belichtungszeit. Den Schluß bildet eine theoret. Erörterung über die Rolle des fluorescierenden Chlorophylls im Chloroplasten für die Assimilation. (Ztschr. f. Botanik **17**. 68 Seiten. 1925. Bot. Inst. Erlangen.) Trénel.

André Dubosc, *Die natürlichen Duftstoffe und ihre Bildung in der Pflanze.* Übersicht über die diesbezüglichen pflanzenphysiolog. Unterss., insbesondere derjenigen von Charabot u. von Bourquelot nebst Mitarbeitern. (La Parfumerie moderne **18**. 98—99. 1925.) Heller.

Mary E. Larson, Mamie Hope van Epps und **Stanley T. Brooks**, *Die Reaktion von Opalina auf verschiedene Salzlösungen.* Es wird der Einfluß einiger Salzlsgg. auf die Lebensdauer von Opalina obtrigonoidea studiert u. gefunden, daß nicht die gewöhnlich zur Erhaltung dieser Infusorien benutzte physiolog. Salzlsg. die besten Ergebnisse zeitigt, sondern Lsgg., die 50% Seewasser enthalten. (Science **62**. 289—90. 1925. Univ. von Kansas.) Hantke.

M. Gundel und **Horst Habs**, *Über die Resistenz von Milzbrandsporen gegen Hitze und Chemikalien.* Die der Einw. von Desinfektionsmitteln ausgesetzt gewesenen Testbakterien sät man nach bestimmten Zeiten zur Prüfung der Leistungsfähigkeit solcher Präparate auf oder in geeignete Nährböden, um zu sehen, ob sie noch vermehrungsfähig geblieben sind oder nicht. Das Ziel der Unters. war, die Resistenz der Milzbrandsporen ein u. desselben Stammes gegen Hitze u. Chemikalien festzustellen u. zu erkennen, ob hitzebeständige Stämme auch entsprechend resistent gegen Chemikalien sind. Zur Prüfung der Resistenz der Sporen wurde der Ohlmüllersche App. benutzt. Um die Widerstandskraft gegen Chemikalien damit vergleichen zu können, wurden die Testobjekte der Wrkg. von 1%ig. $HgCl_2$- u. 1%ig. HCHO-Lsg. ausgesetzt. Es ergab sich ein außerordentlich verschiedenes Verh. der Stämme in ihrer Resistenz gegen Dampf u. $HgCl_2$. Eine Gesetzmäßigkeit zwischen der Dampfresistenz einerseits u. der $HgCl_2$- u. HCHO-Resistenz

andererseits konnte nicht gefunden werden. Das HCHO scheint die Sporenmembranen zu gerben u. zu härten, so daß, ohne daß das Protoplasma im Innern der Schale geschädigt zu sein braucht, nur sein Auskeimen durch die Härtung unmöglich gemacht wird. (Desinfektion **10**. 143—46. 1925. Kiel, Hyg. Inst.) DIETZE.

E. Wollman, *Untersuchungen über die Bakteriophagie (Twort-d'Herellesches Phänomen)*. (Vgl. C. r. soc. de biologie **92**. 552; C. **1925**. II. 475.) Überblick über die einschlägigen Forschungen u. zusammenfassende Darst. der vom Vf. in einer Reihe von Abhandlungen bereits veröffentlichten Ergebnisse. Die parasitäre wie auch die diastat. Deutung der Bakteriophagie scheinen dem Vf. nach allen Beobachtungen wenig wahrscheinlich. Er versucht eine solche auf dem Boden der materiellen Erblichkeitsträger, der „Pangene" im Sinne DARWINS. Die Bakteriophagie wäre danach das Ergebnis einer Variation (Mutation?), deren bestimmendes Element direkt von Mutterzelle zu Tochterzelle oder durch das äußere Milieu indirekt von der angegriffenen Zelle auf die n. Zelle übertragbar wäre. Diese Anschauung ließe sich auf andere ihrer Natur nach noch dunkle Vorgänge, übertragbare Tumoren, Mosaikkrankheit usw. übertragen. (Ann. Inst. Pasteur **39**. 789 bis 832. 1925.) SPIEGEL.

Jacques J. Bronfenbrenner und **Charles Korb**, *Studien über den d'Herelleschen Bakteriophagen. III. Einige der Zahl und Umfang der Löcher bakterieller Lysis auf Agar bestimmenden Faktoren.* (Vgl. Journ. Exp. Med. **41**. 73; C. **1925**. I. 1409.) Die Ergebnisse der hier berichteten Verss. bestätigen die Auffassung, daß das lyt. Prinzip in der akt. Lsg. im Zustande unteilbarer Einheiten verteilt ist. Deren quantitative Best. kann sowohl durch reihenweise Verd. als auch durch Anlage von Agarplatten erfolgen; das zweite Verf. gibt indessen oft beträchtlich niedrigere Werte. Verss. mit Änderung der Agarkonz. zeigten, daß der Unterschied durch Adsorption des lyt. Agens an Agar bedingt ist; Steigerung der Konz. von 0,3 auf 2,5% verminderte die Anzahl der Löcher um mehr als das 100-fache, wobei zugleich deren Umfang auf ca. $^1/_{10}$ vermindert wurde. Umfang u. Zahl hängen auch vom Zustande der für die Best. benutzten Kultur ab. Besteht diese aus jungen, empfänglichen Bakterien, so sind die Löcher um so kleiner, je größer die Konz. jener ist. Bei Ggw. von jungen u. alten empfänglichen Bakterien nehmen Zahl u. Umfang der Löcher mit wachsendem Gehalte an alten Individuen ab. Ggw. resistenter Bakterien ist ohne Einfluß, so lange die relative Zahl von empfänglichen die B. von Löchern noch gestattet, während diese bei hoher Konz. von widerstandsfähigen Keimen infolge Überwachsens undeutlich werden. Unter sonst gleichen Bedingungen ist auch der Charakter des lyt. Filtrats von Einfluß. (Journ. Exp. Med. **42**. 483—97. 1 Tafel. 1925. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Gregory Shwartzman, *Untersuchungen über die Regeneration des Bakteriophagen. I. Der Einfluß partieller Anaerobiose auf die Regeneration eines hochverdünnten lytischen Prinzips.* Die Regeneration einer sehr starken Bakteriophagenverdünnung in viel Bouillon (vgl. GRATIA u. DE KRUIF, C. r. soc. de biologie **88**. 308; C. **1923**. IV. 492) wird auf den Einfluß partieller Anaerobiose zurückgeführt. Dieser Einfluß zeigte sich in folgender Weise von verschiedenen Faktoren abhängig: Das Verhältnis Oberfläche : Gesamtvol. = 0,5 bezeichnet den für die erwähnte Regeneration notwendigen Grad der Anaerobiose. Diese Regeneration beginnt deutlich in der 3. Stde. des Bakterienwachstums u. ist ungefähr nach der 6. Stde. vollendet. Innerhalb der ersten 3 Stdn. des Wachstums gelingt die Regeneration einer extremen Bakteriophagenverdünnung auch, wenn man die Zufuhr von Luft zu der jene enthaltenden Kultur für 1 Stde. abschneidet. (Journ. Exp. Med. **42**. 507—16. 1925. New York, New York Homeopath. med. coll.; FLOWER-Hosp.) SP.

C. Neuberg und **G. Gorr**, *Über den Mechanismus der Milchsäurebildung bei Bakterien.* Milchsäurebakterien (Bacterium coli) vermögen, ebenso wie ein Ferment

der tier. Zelle, *Methylglyoxal* rasch u. quantitativ in *Milchsäure* umzuwandeln. Diese wurde als (ausschließlich) racem. Zinksalz $(C_3H_5O_3)_2Zn \cdot 3H_2O$ isoliert. — Die „Idealgleichung der Coligärung" wird in folgende Stufen aufgelöst:

$$\alpha)\ 2C_6H_{12}O_6 = 2CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH + 2CH_3 \cdot CO \cdot COOH + 2H_2,$$
$$\beta)\ 2CH_3 \cdot CO \cdot COOH = 2CH_3 \cdot COH + 2CO_2,$$
$$\gamma)\ 2CH_3 \cdot COH + H_2O = C_2H_5OH + CH_3 \cdot COOH.$$

Von dem intermediär entstehenden Methylglyoxal werden 2 Mol. zu Milchsäure stabilisiert. Der „Gärungswasserstoff", der bei der Erhebung zweier weiterer Moll. Methylglyoxal bezw. eines Zuckeräquivalents auf die Brenztraubensäurestufe disponibel wird, entwickelt frei. Die Coligärung ähnelt also im Grunde der Hefegärung. (Biochem. Ztschr. **162**. 490—95. **163**. 501. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für Biochemie.) LOHMANN.

Nicolaus Iwanow, *Über den Ursprung des von Schimmelpilzen ausgeschiedenen Harnstoffs.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **157**. 229; C. **1925**. II. 308.) Auf Gelatine + Malzextrakt gezüchtet enthielten die Mycelien folgender *Pilze Harnstoff*: Phycomycetes nitans; Acremonium; Diplocladium; Penicillium multicolor; Botrytis cinerea; Amblyosporium; Trichothecium. Der Harnstoff entsteht aus dem unter den Zerfallsprodd. der Eiweißstoffe befindlichen Arginin; bei Züchtung auf Gemischen von Aminosäuren, die kein Arginin enthalten, wird trotz guter Mycelbildung kein Harnstoff gebildet. — Bei Entw. von Aspergillus niger auf Arginin geht eine Hälfte des N in Harnstoff, die andere in NH_3 über. Dabei sind die Kulturen frei von *Urease*, so daß der Harnstoff im Gegensatz zu den Verhältnissen bei höheren Pilzen als Abfallprod. erscheint. — Die B. von Harnstoff aus Arginin mit Hilfe von Pilzen ist so charakteristisch, daß sie als Nachweis von Arginin in Eiweißstoffen bezw. Spaltprodd. dienen kann. (Biochem. Ztschr. **162**. 425—40. 1925.) HESSE.

Nicolaus Iwanow, *Über den Eiweißstoff des Protoplasmas der Myxomyceten.* Aus dem Protoplasma von Myxomyceten konnten durch partielle Hydrolyse bis zu 16,25% eines in W. u. 80—85%ig. A. l. Eiweißstoffes mit 16,47—16,77% N erhalten werden. Fast die Hälfte des Gesamt-N ist nach Hydrolyse mit Säuren durch Phosphorwolframsäure fällbar; er enthält 12,24% *Arginin*. Der Eiweißstoff ist dem Eiweiß höherer Pilze (Stäublinge, Edelsteinpilz) sehr ähnlich. — Das nach Behandlung der Myxomyceten mit W., A., 10%ig. NaCl, 0,2%ig. KOH u. 0,2%ig. HCl erhaltene sog. *Plastin* (REINKE, Einl. in die theoret. Biologie, Berlin 1901) enthält 10,0—12,74% N u. 0,324—1,34% P; es enthält manchmal ein Kohlenhydrat, welches bei Spaltung durch Säure oder Takadiastase Glucose liefert. Plastin enthält nicht über 38,48% Eiweiß. (Biochem. Ztschr. **162**. 441—54. 1925.) HESSE.

Nicolaus Iwanow, *Über die Trehalose und Trehalase bei Myxomyceten.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus Myxomyceten, besonders aus der auf faulendem Birkenholz lebenden Reticularia Lycoperdon, konnte bei Extraktion mit h. A. *Trehalose* erhalten werden. Das dieses Disaccharid spaltende Ferment *Trehalase* konnte aus unreifen etwa pfefferkorngroßen Fruchtkörpern von Myxomycetes Lycogola erhalten werden. (Biochem. Ztschr. **162**. 455—58. 1925. Petersburg, Univ.) HESSE.

Otto Meyerhof, *Über den Einfluß des Sauerstoffs auf die alkoholische Gärung der Hefe.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 991; C. **1925**. II. 729.) Die Sauerstoffatmung wirkt auf die alkoh. Gärung des Zuckers qualitativ wie quantitativ ebenso ein wie auf die Milchsäurespaltung in Geweben, d. h. die Oxydation eines Moleküls Zucker schützt 4—6 Zuckermoleküle vor der Vergärung. Diese Gesetzmäßigkeit ist unabhängig von dem Verhältnis der Gärungsgröße zur Atmungsgröße, die sich bei den verschiedenen Heferassen um mehr als den 30fachen Betrag unterscheidet. — Die Hefe wurde in KH_2PO_4-Lsg. mit u. ohne Zusätze aufgeschwemmt. Die Messung der CO_2-B. u. des O_2-Verbrauchs in N_2 bezw. O_2 erfolgte manometr.

entweder nach der Warburgschen Küstchenmethode (Biochem. Ztschr. **152**. 51; C. **1925**. I. 1351) oder, wo diese nicht anwendbar war, nach den älteren Methoden. — Bei Preßhefen ist Q_{O_2} (cmm O_2-Verbrauch pro mg Trockengewicht u. Stde. bei 28°) in Phosphatlsg. = 10; in Glucose wird er auf das 8—10fache gesteigert. Die Gärungsgröße in N_2(Q_{CO_2}) mit Glucose ist = 250—300. Die B. der Gärungs-CO_2 (ebenso wie die des A.) wird durch die Atmung also um das 3—4fache verringert, Bei Vergiftung mit HCN verhält sich die Hefe wie in einer N_2-Atmosphäre. Die Atmungswirksamkeit der Zucker entspricht völlig ihrer Gärungswirksamkeit. *Fructose* u. *Saccharose* wirken auf die Atmung wie Glucose, *Maltose* verursacht nur eine halb so große Steigerung u. *Galaktose* erhöht die Atmung nur um 60%. Hexosephosphorsäure u. Glykogen sind unwirksam. — Bei den Brauerei- u. Weinhefen ist die Atmung ebenfalls klein. Q_{O_2} in Phosphatlsg. ist 6—10; der Wert wird in Glucose bei den verschiedenen Rassen ungleichmäßig, jedoch höchstens auf das Doppelte gesteigert. Q_{CO_2} in N_2 = 200. — Eine Erklärung für die unterschiedliche Atmung der Kulturhefen in Glucose gibt das Verh. der wilden Hefen, von denen die Kahmhefe Mycoderma variabilis u. eine Torula untersucht wurden. Die Atmungsgröße ist im Vergleich zur Gärung so groß, daß der Gärungsstoffwechsel nahezu ganz verschwindet. Für die Torula ist Q_{O_2} in Phosphatlsg. 19—25, in Glucose ist er wie bei der Preßhefe um das 8fache gesteigert, also 160—200 (Q_{O_2} ist für das Gewebe junger Ratten etwa 10). Q_{CO_2} = 250—300. Bei der Kahmhefe ist die absolute Größe des Stoffwechsels geringer. Bei ihr wurde auch B. fixer Säuren beobachtet. — Die Kulturhefen unterscheiden sich also von den wilden Hefen, von denen sie abstammen, darin, daß sich ihre Sauerstoffatmung verringerte, zunächst auf den Stand der Preßhefe, dann auf den der Brauerei- u. Weinhefen. Der Stoffwechseltypus der Torula kann mit dem des embryonalen Gewebes, der der Kulturhefen mit dem des Carcinoms (Warburg) verglichen werden. — Durch längere Gärung in Zuckerlsg. (15 Stdn.) wird der Stoffwechseltypus besonders der Brauereihefen umgestimmt. Das Oxydationsvermögen steigt allmählich an, während die Gärungsgröße herabgeht. Das Verhältnis vergorene Zuckermoleküle: oxydierte Zuckermoleküle ist bei der Brauereihefe zunächst 50, nach der Umstimmung 4, bei der Preßhefe ist die Verschiebung geringfügiger.

Für den Mechanismus des O_2-Einflusses ist wie für den Muskel auch für die alkohol. Gärung äußerst wahrscheinlich, daß ein Kreislauf besteht derart, daß die End- oder Zwischenprodd., z. T. unter Aufwand von Oxydationsenergie, in die Ausgangsstufe (Kohlenhydrat) zurückverwandelt werden. — Die Atmung steigern am stärksten *A.*, dann *Brenztraubensäure*, *Acetaldehyd*, *Methylglyoxal*, *Milch-* u. *Essigsäure*. *Dioxyaceton* ist weniger wirksam. Die Wrkg. ist spezif.; denn die nächst verwandten u. homologen Verbb. sind ohne Einfluß, ferner auch β-Oxybuttersäure, Acetoin u. Acetaldol, ebenso Glycerin, Glycerinaldehyd, Aceton, Bernsteinsäure, Asparagin u. Aminosäuren. — Die Rückverwandlung in Zucker aus den atmungssteigernden Substanzen ergibt sich z. T. aus Analogieschlüssen, wie bei Milch- u. Brenztraubensäure, die auch im Muskel zu Kohlenhydrat aufgebaut werden, z. T. aus den respirator. Quotienten, wie bei A. u. Acetaldehyd. — Der Hauptkreislauf des Kohlenhydrats verläuft wohl hauptsächlich über die Brenztrauben- bezw. Milchsäure; daneben findet wahrscheinlich auch die Resynthese des A. statt. Als spezif. Träger der Atmungswirksamkeit muß der Zucker angesehen werden. — Bei dem angenommenen Kreislauf des Kohlenhydrats verschwindet im Vergleich zur Gärungs-CO_2 aerob mehr Zucker als anaerob. Der Unterschied beruht auf der (teilweisen) Assimilation des Kohlenhydrats (Wachstum der Hefe) während der Atmung. — Die Gärung der Acetonhefe u. des Hefemacerationssaftes wird in den späteren Phasen der Gärung durch O_2 herabgesetzt. Dieses Verh. beruht jedoch wahrscheinlich teils auf der Wegoxydation eines gärungsbeschleunigenden Faktors, da

hier im Gegensatz zur Hefe der Gärungsabfall in reinem O_2 größer ist als in Luft, teils ist es aus Verss. mit Hexosephosphorsäure damit zu erklären, daß bei der Oxydation kein oder nur wenig CO_2 gebildet wird, daß also der Schwund der Gärungs-CO_2 in O_2 durch das Fehlen der Atmungs-CO_2 nur vorgetäuscht wird. (Biochem. Ztschr. **162**. 43—86. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Biol.) LOHMANN.

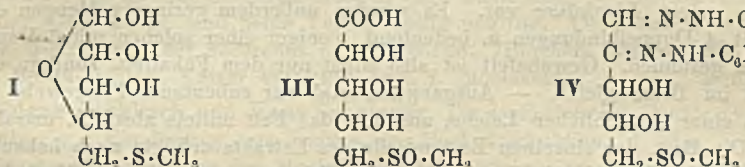
Fritz Lieben und **Daniel Lászlo**, *Über den Einfluß einiger Ionen auf die Zuckerassimilation durch sauerstoffgeschüttelte Hefe.* Untersucht wird der Einfluß, den verschiedene Anionen u. Kationen auf die Assimilation von Zucker durch Hefe ausüben, wenn die Hefesuspension entsprechend den Verss. von FÜRTH u. LIEBEN (Biochem. Ztschr. **132**. 165; C. **1924**. II. 2407) im O_2-Strome geschüttelt wurde. Es wird gezeigt, daß $^1/_{10}$-n. Lsgg. der betreffenden Stoffe die Selbstgärung der Hefe nicht schädigen. Cl', NO_3' u. $NH_4^{\cdot}$ sind ohne Einfluß; SO_4'', CNS', J', $K^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ bewirken eine Erhöhung, F' eine Verminderung der Zuckerassimilation. Hierbei wurden die Anionen als Na-Salze, die Kationen als Chloride zugesetzt. K_2SO_4 u. KCNS verursachen eine deutliche Herabsetzung der Zuckerassimilation. Irgendwelche allgemeinen Gesetze für diese Erscheinungen konnten nicht gefunden werden. (Biochem. Ztschr. **162**. 278—88. 1925. Wien, Univ.) HESSE.

Hans Popper, *Über die Einwirkung von Adrenalin und verwandter Substanzen auf die Selbstgärung der Hefe.* Untersucht wurde die Selbstgärung von Preßhefe bei 37° in zehnfacher Verd. mit Leitungswasser. Adrenalin steigert in einer Konz. 1 : 20000 die CO_2-Entw. um 30%; Konz. 1 : 50000 ist ohne Einfluß; höhere Konzz. üben keine stärkere Wrkg. aus. Die gleiche Wrkg., welche von der Dauer des Vers. unabhängig ist, wird mit Brenzcatechin u. Resorcin, nicht aber durch Hydrochinon erhalten. Mit colorimetr. Methoden wurde nachgewiesen, daß ein Verbrauch der Aktivatoren nicht stattfindet. Setzt man zu den Lsgg. Saccharose, so bleiben die Phenole ohne Wrkg. Es konnte, auch bei Vergleich mit der geringen Wrkg. einer großen Menge $FeSO_4$, nicht festgestellt werden, ob es sich nur um eine Reduktionswrkg. handelt. (Biochem. Ztschr. **162**. 271—77. 1925. Wien, Univ.) HESSE.

St. Weiß und **M. Altai**, *Untersuchungen über den Mechanismus der antiketogenen Wirkung.* Vff. bestätigen die Beobachtungen von LUNDIN (Biochem. Ztschr. **142**. 463; C. **1924**. II. 65), daß die Hefe *Acetessigsäure* in geringem Maße abzubauen fähig ist. Die Menge der abgebauten Säure hängt von Hefemenge u. Versuchsdauer ab. Diese Fähigkeit kann durch Zusatz von Kohlenhydraten, die durch Hefe vergoren werden, stark erhöht werden, namentlich durch *Fructose*, *Dextrose*, *Saccharose*, wenig durch *Maltose* u. *Galaktose*, garnicht durch *Lactose*. Da diese Wrkg. auch mit Abbauprodd. des Zuckermol. u. Acetaldehyd zu erreichen ist, muß man die (wenigstens im Hefevers.) antiketogene Wrkg. des Zuckers in seiner an den Acetaldehyd geknüpften Eigenschaft suchen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 606—16. 1925. Budapest, Univ.) WOLFF.

U. Suzuki und **T. Mori**, *Über einen durch Hydrolyse von Adenylthiozucker der Hefe entstehenden schwefelhaltigen Zucker.* Die Konst. des von SUZUKI, ODAKE u. MORI (Biochem. Ztschr. **154**. 278; C. **1925**. I. 1216) aus der *Adenylthiomethylpentose* dargestellten *Thiozuckers*, $C_6H_{12}O_4S$ (I) wird bestätigt; der Nachweis der Thioäthergruppe $—S—CH_3$ verlief jedoch nicht quantitativ. I ist ein hellbrauner Sirup, schmeckt schwach süßlich mit brennendem, bitteren Nachgeschmack. Neben den allgemeinen Zuckerrkk. gibt er die Pentose-, nicht die Methylpentoserkk., da durch HCl die $—S—CH_3$-Gruppe zuerst abgespalten wird. Er absorbiert Br_2, gibt eine (weiße) Fällung mit $HgCl_2$, $Hg(NO_3)_2$ u. $HAuCl_4$, nicht mit $AgNO_3$ u. H_2PtCl_6. — *Triacetylderiv.*, $C_6H_9O_4S\cdot(OC\cdot CH_3)_3$, Öl, nicht rein dargestellt. — *Dibenzoylderiv.*, $C_6H_{10}O_4S\cdot(OC\cdot C_6H_5)_2$; aus Bzl. Nadeln; F. 185° (unkorr.); wl. in k. A., Bzl., Chlf.

u. Eg., leichter l. bei Erwärmen, unl. in W. u. Ä. — *Thiozuckeralkohol*, $C_6H_{14}O_4S$ (II), mit Na-Amalgam aus I. Aus Bzl.-Eg. büschelförmige Nadeln; F. 115—117°; ll. in A., W., Aceton u. Eg., unl. in Ä., Bzl. u. Chlf.; schmeckt süßlich, reduziert nicht; keine Nitroprussidrk., absorbiert Br_2. — Das aus II dargestellte Acetylderiv. (Öl) scheint ein Gemisch von Tri- u. Tetraacetat zu sein. — *Dibenzalderiv.*, $C_6H_{10}O_4S \cdot (CH \cdot C_6H_5)_2$, aus A. Nadeln, F. 135—136° (unkorr.); l. in Aceton, Bzl., Chlf.; unl. in W. — Durch milde Oxydation von I mit HNO_3 (D. 1,15) ohne Zusatz von Vanadin B. einer sulfoxydierten *Monocarbonsäure*, $C_6H_{12}O_5S$ (III); aus Eg. Tafeln;



F. 183—184° (unkorr.); l. in w. W. u. Eg.; wl. in h. A. u. k. Eg.; unl. in k. A., Ä., Aceton u. Bzl.; reduziert nicht Fehlingsche Lsg. u. absorbiert kein Br_2. III liegt nicht als Lacton vor. — *Phenylosazon* des sulfoxydierten *Thiozuckers*, $C_{18}H_{22}O_3N_4S$ (IV), aus I mit Br_2; aus h. A. hellgelbe Nadeln; F. 223—224° (unkorr.); sll. in Pyridin, zl. in h. A., wl. in Ä., Eg., k. A., unl. in W., Aceton, Chlf. u. Bzl. Mit Zn + HCl erhitzt schwacher Mercaptangeruch. (Biochem. Ztschr. **162**. 413—24. 1925. Tokio, Univ.) LOHMANN.

Artturi I. Virtanen, *Die Cozymasen bei verschiedenen Gärungen.* Veranlaßt wurde die Unters. durch die frühere Beobachtung (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 696; C. **1925**. II. 48), daß *Insulin* bei Gärung durch Bact. casei ε nicht aber bei Gärung durch Hefe die Cozymase ersetzen kann. Diese Ergebnisse schienen durch die Annahme einer Verschiedenheit der beiden Cozymasen erklärlich. Es hat sich jetzt jedoch herausgestellt, daß in Hefe, Muskel u. in den Bakterien die gleiche Cozymase vorkommt. Cozymasefreie Milchsäurebakterien werden durch Cozymaseextrakte aus Hefe, Muskeln u. Propionsäurebakterien, Propionsäurebakterien werden durch wss. Extrakte der Milchsäurebakterien aktiviert. Nach den Verss. von **K. Myrbäck** wird Hefe durch die Trockenpräparate von Bact. casei ε u. Propionsäurebakterien aktiviert. Es wird nochmals bestätigt, daß Hefe durch Insulin nicht aktiviert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2441—45. 1925. Helsinki (Finnland), Butter-Exportges. Valio m. b. H.) HESSE.

Hans v. Euler und **Ragnar Nilsson**, *Cozymase.* VII. (VI. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **139**. 281; C. **1924**. II. 2851.) Bei der Vergärung von Glucose in phosphathaltiger Lsg. bei p_H = 6,0—6,5 (Optimum!) verläuft etwa das erste Drittel der Gesamtrk. mit konstanter Geschwindigkeit; dann fallen die Gärungskurven ab u. die Gärung schreitet langsamer fort. Es zeigt sich, daß die Erscheinung auf einem reversiblen Unwirksamwerden der Cozymase beruht. Durch Erhitzen der Hefesuspension wird die Cozymase wieder in Freiheit versetzt. Es scheint also, als ob die Cozymase eine reversible Bindung an Bestandteile der Hefe einginge. — Da zur Vergärung von *Brenztraubensäure* Cozymase nicht erforderlich ist, kann die von Cozymase befreite Hefe durch die Wirksamkeit gegen Brenztraubensäure charakterisiert werden. — Getrocknete Oberhefe steht den Unterhefen in der Gärwrkg. nicht nach. — Cozymase läßt sich aus getrockneten Oberhefen nicht oder höchstens zum geringen Teil auswaschen, dagegen kann sie aus Unterhefen ganz oder zum größten Teil ausgewaschen werden. Ähnliche Unterschiede scheinen im Verh. des Phosphats zu bestehen. — Auch Oberhefen liefern einen an Cozymase reichen Kochsaft. (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 23—40. 1925. Stockholm, Univ.) HESSE.

E_4. Tierchemie.

H. C. Eckstein, *Die Fettsäuren im subcutanen Fett des Menschen.* Vorliegende Unters. bestätigt die Auffassung von Sperry u. Bloor (Journ. Biol. Chem. **60.** 261; C. **1924.** II. 1704), daß das Fäkalfett aus dem tier. Körper selbst herrührt, kein Fett ist, das aus der Nahrung stammt u. nicht resorbiert worden ist. Die Zus. des Fäkalfetts u. des Reservefetts stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein, das Verhältnis der festen zu den fl. Fettsäuren im Reservefett ist das gleiche wie das von Sperry u. Bloor für das Fäkalfett angegebene. Von den ungesätt. Fettsäuren wiegt *Linolsäure* vor. Es wurden außerdem geringere Mengen einer Säure mit 4 Doppelbindungen u. bedeutend weniger einer solchen mit 3 Doppelbindungen gefunden. Gewebefett ist also nicht nur dem Fäkalfett, sondern auch dem Fett im Blute gleich. — Ausgangsmaterial war subcutanes Fettgewebe vom Unterleib einer menschlichen Leiche, aus dem das Fett mittels absol. A. extrahiert wurde. Die Best. der einzelnen Bestandteile des Extrakts erfolgte nach bekannten Methoden. Die Säuren mit 2 u. mehr Doppelbindungen wurden als Methylester fraktioniert. Mittels der Digitoninmethode wurden 0,24% *Cholesterin* festgestellt (im Fett der äußeren Schichten der menschlichen Haut fand Vf. 24% Cholesterin, im ganzen 1,47% an Lipoiden im trockenen Gewebe, darauf berechnet 0,35% des Sterins in der trockenen Haut). Als Mittelwerte seiner Analyse des menschlichen Subcutanfettes gibt Vf. an: Nicht Verseifbares = 0,37%, Gesamtfettsäuren = 94,6%, ungesätt. Fettsäuren 63,6%, gesätt. Fettsäuren 26,6%. (Journ. Biol. Chem. **64.** 797—806. 1925. Univ. of Michigan.) Schuster.

Stefan Hajdu, *Über ein Tartarylhämin.* Ähnlich dem Verf., das zur Gewinnung von Methylformylhydroxyhämin geführt hat (vgl. Partos, Biochem. Ztschr. **105.** 49. **110.** 216; C. **1920.** III. 197. 771. Küster u. Gerlach, Ztschr. f. physiol. Ch. **119.** 98; C. **1922.** III. 53), wurde aus Rinderblut mit weinsäurehaltigem CH_4O ein mikrokrystallin. Körper gewonnen, der als entsprechendes Tartarylderiv. aufgefaßt wird. Sehr kleine, zu Rosetten oder Drusen vereinigte Nadeln, l. in verd. NaOH-Lsg., in 0,5—5%ig. Lsgg. von Na_2CO_3, in Pyridin, swl. in reinem CH_4O, in geringem Grade auch in Mineralsäuren u. starker Essigsäure, unl. in W., A., Chlf. u. Ä. Zers. 250—300° unter B. brauner Dämpfe. Maximum der Lichtabsorption bei ca. 603 $\mu\mu$. Es scheinen 4 Häminmoll. mit 1 Mol. Weinsäure verbunden. (Biochem. Ztschr. **163.** 233—40. 1925. Budapest, K. Ungar. Univ.) Spiegel.

D. Breese Jones, Otto Moeller und **Charles E. F. Gersdorff**, *Die Stickstoffverteilung und Prozentzahlen einiger Aminosäuren im Muskel der Garnele, Peneus setiferus (L.).* Garnelenmuskulatur wurde bei Zimmertemp. mit 95% A. u. dann mit Ä. ausgezogen. Der luftgetrocknete Extrakt bestand aus einem weißen, geschmack- u. geruchlosen grobem Pulver, das auf asche- u. W.-freien Muskel berechnet die Zus. C 52,93, H 6,33, N 16,88, S 1,55 besaß. Nach van Slykes Methode ergab sich 8,13% Amido-N, 1,29% Humin-N, 1,21% Cystin-N, 19,52% Arginin-N, 6,07% Histidin-N, 8,63% Lysin-N (% Gesamt-N). Auf asche- u. W.-freien Muskel umgerechnet wurden folgende %-Werte erhalten: Cystin 1,75, Arginin 10,24, Histidin 3,78, Lysin 7,60. Colorimetr. erhielten Vff. Cystin 1,78, Tryptophan 1,21, Tyrosin 4,88. Asparaginsäure (6,98%) u. Glutaminsäure (15,0%) wurden gravimetr. bestimmt. (Journ. Biol. Chem. **65.** 59—65. 1925. Washington, Protein Investig. Labor. U. S. Dep. of agricult.) Oppenheimer.

E_5. Tierphysiologie.

C. Neuberg und **A. Gottschalk**, *Über das physiologische Verhalten des Acetoins.* II. Mitt. *Über das Verhalten des Acetoins im Tierkörper.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. **160.** 250; C. **1925.** II. 1608.) Im Stoffwechsel der Hefe kann durch Zusatz von

Zucker u. Acetaldehyd B. von *Acetoin* (I) erzwungen werden. Da auch für die animal. Zelle Acetaldehyd im Mittelpunkt der Abbaurkk. steht, wurde das Verh. von I zu seinem Red.-Prod., dem *β,γ-Butylenglykol* (II) im Tierkörper (subcutane Einverleibung in Kaninchen) untersucht. Die gesuchten Umwandlungsprodd. Milchsäure, *β*-Oxybuttersäure (bezw. Acetessigsäure u. Aceton), ebenso Zucker wurden nicht gefunden. Bei I lag ein kleiner Teil im Urin unverändert vor; der Gehalt an gepaarter Glucuronsäure war ein wenig erhöht, ob als I- oder II-Deriv. wurde nicht entschieden. Bei II trat reichliche B. von gepaarter Glucuronsäure auf; Oxydation zu I in eliminierbaren Mengen fand nicht statt. — Für die Hefezelle u. den tier. Organismus sind beide Verbb. völlig ungiftig. Der letztere setzt I entweder weiter um oder verbrennt es weitgehend. (Biochem. Ztschr. **162**. 484—87. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Biochemie.) LOHMANN.

Edgar Wöhlisch und **Hans Schriever**, *Die isoelektrischen Punkte der Muskeleiweißkörper. Ein Beitrag zum Problem der Muskelkontraktion.* I. Mitt. Vff. lehnen die Säurequellungstheorie der Muskelkontraktion ab; sie erheben als weiteren Einwand, daß nach ihr das Verkürzungsprotein in (irreversibles) Acidalbumin umgewandelt würde. Unter der Voraussetzung, daß das H-Ion die eigentlich kontraktionsauslösende Substanz ist, sprechen die Befunde zum Teil für die Hill-Meyerhofsche Entquellungstheorie der Kontraktion, nach der ein Muskelprotein, dessen isoelektr. Punkt bei etwa $p_H = 6$ liegt, als Verkürzungsprotein wirkt, während ein anderes Protein, dessen isoelektr. Punkt weiter im sauren ($p_H = 4{,}7$) liegt, Alkali an das Verkürzungsprotein abgibt, also als Puffersubstanz dient. — Die isoelektr. Punkte der Muskeleiweißkörper wurden durch Best. des Trübungs-, bezw. Flockungsmaximums ermittelt. Verwendet wurden Kaninchen-, Katzen-, Frosch- u. Karpfenmuskulatur. Der Wert für „Ammonsulfat-*Myosin*" [$(NH_4)_2SO_4$-frei] war p_H = ca. 5,4, für „Dialyse-Myosin" ca. 4,8, für *Myogen* 4,4 ± 0,2; für *Myoproteid* 3,3, für Muskelpreßsaft 4,6—4,2. — Myoproteid wurde auch im Frosch- u. Säugetiermuskel gefunden. Im Froschmuskelpreßsaft lag in der Hälfte der Verss. der isoelektr. Punkt bei $p_H = 3{,}3$. (Ztschr. f. Biologie **83**. 265—82. 1925. Würzburg, Physiol. Inst. Univ.) LOHMANN.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen.* Nr. 78. **S. Uchida**, *Der Einfluß der Schilddrüse auf die wachstumsfördernden Eigenschaften des Blutes bezw. ein Beitrag zum Nachweis der Wachstumsstoffe im Blut.* (76. vgl. ASHER u. WÜSCHER, Biochem. Ztschr. **156**. 426; C. **1925**. II. 50.) Die Wachstumsstoffe im Kaninchenplasma wurden durch Einw. auf Gewebskulturen nachgewiesen. Es zeigte sich so, daß nach Entfernung der Schilddrüse die wachstumsfördernden Eigenschaften des Plasmas stark vermindert waren, stärker noch, wenn außer der Schilddrüse auch die Thymusdrüse entfernt war, während Exstirpation von dieser allein einen zwar merklichen, aber geringen Verlust herbeiführte. Exstirpation des Ovariums blieb ohne Einfluß. (Biochem. Ztschr. **163**. 75—94. 1925.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen.* Nr. 79. **S. Uchida**, *Die Abhängigkeit der Erregbarkeit des zentralen Nervensystems von den Ovarien, geprüft durch die Hyperglykämie nach Diuretininjektion.* (78. vgl. vorst. Ref.). Die Angabe von TAKAKUSU (Biochem. Ztschr. **128**. 1; C. **1922**. III. 536), daß nach Exstirpation des Ovariums Injektion von *Diuretin* geringere Hyperglykämie als sonst im Gefolge hat, wird bestätigt. Die physiol. Schwankungen des Blutzuckerspiegels werden durch jene Operation nicht beeinflußt. Wurde zunächst eine Nebenniere exstirpiert u. der Splanchnicus der anderen Seite durchschnitten, so war nach darauffolgender Injektion von Diuretin die zentral bedingte Hyperglykämie noch nachweisbar. Sie verminderte sich auf einen ganz kleinen Betrag, wenn außerdem noch die Ovarien exstirpiert waren. Damit scheint einwandfrei erwiesen, daß die Erregbarkeit des

vegetativen Teiles des zentralen Nervensystems u. a. von den Ovarien abhängt. (Biochem. Ztschr. **163**. 95—108. 1925.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen.* Nr. 80. **George M. Curtis**, *Die Wirkungsweise der spezifischen Diuretica nebst Beiträgen zur Lehre von der Harnabsonderung.* (79. vgl. vorst. Ref. Vgl. auch Klin. Wchschr. **4**. 824; C. **1925**. II. 209.) Die Diurese nach Injektion eines spezif. Diureticums (*Euphyllin*) wurde eingehend untersucht, wobei innerhalb möglichst physiol. Bedingungen auf Unversehrtheit der Tiere (männliche Kaninchen), Vermeidung von unphysiol. Änderung in der Zus. des Blutes, Gewinnung von möglichst vielen chem. u. physikal.-chem. Daten fortlaufender Harnproben, geringfügige Blutentnahmen für die Einzelanalysen geachtet wurde. Es konnte gezeigt werden, daß die Wrkg. der spezif. Diuretica, falls hinreichend W. zur Verfügung steht, ausschließlich auf Übertritt von Chloriden aus den Geweben in das Blut beruht u. durch Ablenkung der Chloride in die Bauchhöhle aufgehoben werden kann. Weder die sekretor. noch die mechan. Theorie der Harnabsonderung kann diese Wirkungsweise erklären. Das Bild der Harnabsonderung, das die chem. u. physikal.-chem. Analyse des Harns bei der Euphyllindiurese u. bei ihrer Modifikation durch intraperitoneale Injektion von *Zucker* ergab, ist auch nicht mit der Theorie von CUSHNY in Einklang zu bringen. Bei der Euphyllindiurese sind die Vorgänge bis in die Einzelheiten weitgehend von den Chloriden beherrscht, bei der Zuckerdiurese von Zucker. Dies spricht für eine vornehmliche Bedeutung von qualitativ chem. Bedingungen bei der Regelung der Harnabsonderung, mithin auch der Körpergewebe, die unter physiol. Bedingungen die chem. Veränderungen setzen, u. läßt für die Nierenzelle eine fein abgestimmte Anpassung an geringfügige chem. Veränderungen fordern. (Biochem. Ztschr. **163**. 109—60. **165**. 245. 1925.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen.* Nr. 81. **Hideo Nakao**, *Die Beziehungen zwischen Schilddrüse, Thymus, Milz und Knochenmark.* (80. vgl. vorst. Ref.). Die mehrfach ausgesprochene Annahme, daß Schilddrüse, Thymus u. Milz antagonist. Funktionen besitzen, findet eine weitere Stütze in den Verss. des Vfs. mit Injektion von *Nucleinsäure* als Na-Salz. Diese erzeugt beim n. Kaninchen eine Veränderung in der Leukocytenzahl u. im relativen weißen Blutbild, als Knochenmarksreaktion zu deuten. Nach Entfernung von Schilddrüse u. Thymus bleiben diese Veränderungen aus. Entfernung der Milz bedingt keine merkliche Veränderung der n. Nucleinsäurereaktion u. stellt sie am schilddrüsen- u. thymuslosen Tiere vollständig wieder her. Demnach macht Fehlen von Schilddrüse u. Thymus die Funktion des Knochenmarks unterwertig, während Fehlen der Milz die unterwertig gewordene Funktion wieder herstellt. (Biochem. Ztschr. **163**. 161 bis 175. 1925.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen.* Nr. 82. **W. Kichikawa**, *Untersuchungen über die Beziehungen der Nebennieren zu der Entwicklung der sekundären Geschlechtsmerkmale.* (81. vgl. vorst. Ref.) Der Rückgang der Geschlechtsmerkmale nach Exstirpation von Hoden bezw. Ovarien ist nach fernerer Exstirpation der Nebennieren schwächer als bei deren Vorhandensein. Wurden den hoden- bezw. ovarienlosen Tieren andersgeschlechtliche Gonaden implantiert, so war wiederum die Maskulinisierung bezw. Feminisierung deutlicher bei den Tieren mit Nebennieren. Es läßt sich daraus ein Einfluß der Nebennieren auf die Entw. der Geschlechtsmerkmale folgern, bedingt durch Anregung derjenigen App., von denen die Ausbildung der sekundären Geschlechtsmerkmale abhängt. (Biochem. Ztschr. **163**. 176—86. 1925. Bern, Univ.) SPIEGEL.

N. Kudrjawzew, *Untersuchungen über die Physiologie der genitalen Hormone. Die Einwirkung der Extrakte aus den Genitaldrüsen und der Testiculär- und Ovarial-(Durchspül-)Flüssigkeiten auf die peripheren Gefäße.* II. Mitt. (I. vgl. DANILEWSKY,

PRICHODKOWA u. SCZAWINSKAJA, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **44.** 670; C. **1925.** I. 2173.) Alkoh.-wss. Extrakte aus Eierstock (*Ovariin*) von Rindern besitzen am isolierten Kaninchenohr ebenso wie die Ovarial-(Durchspül-)Fl. eine stark gefäßverengernde Wrkg. Ebensolche Extrakte aus Hoden (*Spermol*) haben gleiche, aber geringere Wrkg., die Durchspülfl. hat hier nur sehr schwache Wrkg. Die Wrkg. des Ovariins u. der Ovarialfl. auf die Gefäße hält nicht lange an; die Dauer ist von der Konz. abhängig. Kochen beeinflußt die gefäßverengenden Eigenschaften des Ovariins u. Spermols wenig, die der Durchspülfl. garnicht. Extrakte aus *Schilddrüse* verstärken die gefäßverengernde Kraft des Ovariins u. der Overialfl. erheblich. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47.** 568—79. 1925. Charkow, Med. Inst.) WOLFF.

Daniel Alpern, *Die Rolle einiger Elektrolyte im Innervationsmechanismus des Sekretionsprozesses.* I. Mitt. *Die Wirkung vegetativer Gifte auf die Tätigkeit und den Elektrolytgehalt des Speichels der Glandula submaxillaris.* Der Speichel hat eine Konstanz an Ca- u. K-Salzen, auch in deren Verhältnis zueinander. Der Koeffizient der Beziehung Ca : K bestimmt den Charakter des sekretor. Prozesses der Drüse. *Pilocarpin,* namentlich aber *Physostigmin* u. Brotpulver bewirken Speichelabsonderung von miteinander sehr nahestehenden Koeffizienten der Wechselbeziehungen dieser Elektrolyte. *Suprareninspeichel* unterscheidet sich wesentlich durch das Ansteigen des Gehaltes an Ca oder Verminderung des K. Der *Adrenalinspeichel* ist ein gemischtes Sekretionsprod. Ca sensibilisiert die sympathicotrope Wrkg. des Suprarenins, das K ist der Antagonist dazu. Das Ca ist zweifellos an die Wrkg. des sympath. Nerven der Speicheldrüse gebunden. Eine Beziehung des K zum Parasympathicus ist nur auf Grund des Antagonismus zum Suprarenin anzunehmen. Der Sympathicus scheint bei Reizung die quantitative Zus. des Speichels zu ändern u. der troph. Nerv der Drüse zu sein. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **209.** 723—37. 1925. Charkow, Psychoneurolog. Inst.) WOLFF.

Daniel Alpern, *Die Rolle einiger Elektrolyte im Innervationsmechanismus des Sekretionsprozesses.* II. Mitt. *Einfluß von Durchschneidung und Reizung der Nervenleitungen auf die Tätigkeit und elektrolytische Zusammensetzung des Speichels aus der Glandula submaxillaris.* (I. vgl. vorst. Ref.) Aus den Unterss. geht u. a. hervor, daß die Erhöhung des Ca-Gehaltes mit einer Abnahme des K-Gehaltes parallel geht u. umgekehrt. Beide Glieder des Koeffizienten Ca : K sind vom sympath. Nerven der Drüse abhängig. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **209.** 738—52. 1925.) WOLFF.

Otto Risse und **Fritz Poos,** *Über die Möglichkeit röntgenexperimenteller Verschiebung des physiologischen Inkretgleichgewichtes zwischen Pankreas und Nebennieren und ihren Einfluß auf das vegetative System.* (*Studien an der denervierten Kaninchenriris.*) I. Mitt. *Bestrahlungsmiosis und -mydriasis.* In Verss. an Kaninchen wurde die ganze Oberbauchgegend mit Nebennieren, Pankreas, Leber u. Milz bestrahlt. Hierbei gelangen pharmakolog. hochwirksame Stoffe in einer Menge in die Blutbahn, die deutliche Ausschläge an der denervierten u. maximal atropinisierten Pupille im Sinne einer Mydriasis wie einer Miosis ergaben. Der mydriat. Stoff ist wahrscheinlich *Adrenalin.* Die Miosis ist peripher bedingt u. wird höchstwahrscheinlich durch eine schon n. im Blut kreisende hormonale Substanz hervorgerufen, deren Hauptkennzeichen neben der Miosis die Fähigkeit ist, die Atropinlähmung der Pupille zu durchbrechen u. in kurzer Zeit die Lichtempfindlichkeit wieder herzustellen. Diese Fähigkeit bleibt dem bestrahlten Organismus monatelang erhalten. Als Ursprungsstätte des hypothet. Hormons kommt vor allem das Pankreas in Betracht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **108.** 121—48. 1925. Freiburg, Univ.) WO.

Robert E. Mark, *Hyperthyreoidisationsversuche an Hunden.* I. Mitt. *Zugleich ein Beitrag zur Frage der physiologischen Auswertung von Schilddrüsenpräparaten.* Zur Beurteilung der Wirksamkeit von Schilddrüsenpräparaten benutzt Vf. Hunde unter

N-freier Einheitskost, bei der in 5-tägiger Vorperiode sich die mittlere N-Ausscheidung auf 160—200 mg pro kg Körpergewicht täglich einstellt. Einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Bewertung zweier Präparate gewinnt man dann durch Best. von N-Ausscheidung pro kg Körpergewicht, Diurese, Pulsfrequenz u. Gewichtssturz. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **209**. 437—64. 1925. Wien, Physiol. Inst.) WOLFF.

E. Kylin, *Über die Einwirkung der Ca- und K-Ionen auf Pituitrin-Blutzucker-Reaktion.* Nach Kaliuminjektion erwies sich die blutzuckersteigernde Wrkg. des *Pituitrins* kräftiger als vor der Injektion, als Calciuminjektion dagegen als schwächer. (Klin. Wchschr. **4**. 2068. 1925. [Eksjö Schweden].) HÜCKEL.

E. Geiger und **L. Müller**, *Über die entgegengesetzte Wirkung hoher und niederer Calciumkonzentrationen auf die Zuckerabgabe der isolierten Froschleber.* Die Wrkg. von Ca auf die Zuckerabgabe der isolierten Froschleber setzt sich aus 2 Komponenten zusammen; die fördernde ist an die Intaktheit der Leber gebunden, wohl mit dem gleichen Mechanismus wie die *Adrenalin*wrkg. Die hemmende Wrkg. beruht auf Permeabilitätsherabsetzung der Leber. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **108**. 238—47. 1925. Pécs, Univ.) WOLFF.

V. Kogan und **N. Ponirowsky**, *Der Antagonismus zwischen Adrenalin und Insulin in bezug auf das autonome Nervensystem.* Insulin in kleinen, nicht tox. Dosen ruft eine schwache, kurzdauernde Blutdruckherabsetzung hervor, hemmt aber bereits die Blutdruckerhöhung von Adrenalin; größere Dosen wirken auf entsprechende Adrenalingaben ebenso. Diese Einw. des Insulins beruht auf Erregung der Vasodilatatoren wie anscheinend auch Lähmung des peripheren Nervenapp. der Vasokonstriktoren. Kleine Insulingaben rufen keine Speichelsekretion hervor, hemmen aber die entsprechende Adrenalinsalivation. Große, tox. Insulinmengen bewirken starke Speichelsekretion mit bestimmten Allgemeinsymptomen; alle diese Erscheinungen werden durch eine entsprechende Adrenalindosis sofort ausgeglichen bezw. verhütet. Insulin u. Adrenalin müssen überhaupt als Antagonisten bzgl. des autonomen Nervensystems aufgefaßt werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 557—67. 1925. Charkow, Staatl. Veterinärinst.) WOLFF.

M. Tscheboksarow und **Z. Malkin**, *Zur Frage des Einflusses von Insulin auf die Adrenalinsekretion der Nebennieren.* Insulin übt auf die Absonderung des Adrenalins eine stimulierende Wrkg. aus. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 580 bis 584. 1925. Kasan, Univ.) WOLFF.

Rudolf Hürthle, *Insulin und Glucuronsäure.* Die B. von Glucuronsäure mit *Chloralhydrat*, *Amylenhydrat* oder *Menthol* erleidet unter der Einw. von Insulin keine Änderung. Diese Erfahrungen sprechen für die ältere Ansicht, daß die Glucuronsäure kein n. intermediäres Prod. der Traubenzuckeroxydation darstellt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 141—44. 1925. Breslau, Univ.) WOLFF.

G. Endres und **C. Neuhaus**, *Austauschvorgänge zwischen Gewebe und Blut.* I. Mitt. *Die Wirkung des Aderlasses auf die Blutgase und das Säurebasengleichgewicht des Organismus.* Aus dem Grade der Verd. nach Aderlaß wurde bei gesunden Menschen u. Hunden ungefähr die Menge der in das Blut eingeströmten Gewebsfl. bestimmt u. die Wrkg. dieser Flüssigkeitsfluxion auf die Gasbindungsfähigkeit u. das Säurebasengleichgewicht des Blutes untersucht. Die CO_2-Bindungskurve verläuft nach Aderlaß besonders im Anfang steiler u. liegt tiefer als n. Kleine u. mittelgroße Blutentziehungen stören die Blutrk. nicht, große Blutverluste führen zu einer Verschiebung nach der sauren Seite. Die Stärke der Beeinflussung der CO_2-Bindungsfähigkeit des Blutes hängt im allgemeinen von der Größe der Blutentziehung ab, aber ohne zahlenmäßigen Zusammenhang. Blutverluste bis ca. 3% des Körpergewichts sind ohne nachweisbaren Einfluß auf das Säure-Basengleichgewicht des Blutes. Der Aderlaß führt zu einer Erniedrigung der O_2-Bin-

dungskurve u. des O_2-Gehaltes des arteriellen Blutes, nicht dagegen zu einer auffälligen Beeinflussung der O_2-Sättigung u. des O_2-Druckes. Die Beeinträchtigung der O_2-Versorgung der Gewebe nach großen Blutverlusten besteht hauptsächlich in der Verminderung des im Blut zur Abgabe an das Gewebe verfügbaren O_2; die Bedingungen zu dessen Übertritt aus dem Blute ins Gewebe sind im wesentlichen unverändert. Neben der Verminderung der Blutmenge führt schon die Änderung der CO_2-Bindungsfähigkeit des Blutes nach Aderlaß an sich zu einer Einschränkung des Blutes, CO_2 zu transportieren. Es ist ein Regulationsvorgang, daß der Organismus große Blutverluste mit Änderungen der Blutzus., mit der Verschlechterung der Bedingungen des CO_2-Transportes u. mit einer Verschiebung des Säure-Basengleichgewichtes nach der sauren Seite beantwortet. Dadurch wird jedoch gleichzeitig die am meisten gefährdete O_2-Versorgung der Gewebe günstig beeinflußt. Selbst nach kleinen bis mittelgroßen Aderlässen sind in den ersten Stdn. der %ig. Anteil des Gesamt-P, der primären Phosphate, des Gesamt- u. NH_3-N, NH_3-Zahl u. Säuregrad erhöht, die Alveolar-CO_2-Spannung gleichzeitig erniedrigt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 585—605. 1925. Greifswald, Med. Klin.) WOLFF.

R. Liebeschütz-Plaut und **H. Schadow**, *Über den Aminosäuregehalt des Blutes bei der spezifisch-dynamischen Wirkung des Eiweiß.* Bei patholog. herabgesetzter spezif.-dynam. Wrkg. des Eiweißes bestand sogleich nach Eiweißnahrung eine Erniedrigung des Aminosäure-N im Blute. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **148**. 214—22. 1925. Hamburg, Univ.) WOLFF.

H. I. Bing und **H. Heckscher**, *Untersuchungen über Fett-Cholesterinmengen im Blute bei Adipositas und Myxödem.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **158**. 403; C. **1925**. II. 734.) Bei einigen Myxödemkranken waren die Fett-Cholesterinwerte im Blut vermehrt, anscheinend abhängig vom Fettgehalt der Nahrung. *Thyreoidin*gaben wirken hier erniedrigend. Bei Nephrose bleiben die Fett-Cholesterinwerte durch Thyreoidin unbeeinflußt. (Biochem. Ztschr. **162**. 32—42. 1925. Kopenhagen, Kommunehosp. Blegdamhosp.) WOLFF.

J. W. Pickering und **R. J. Gladstone**, *Die Entwicklung des Blutplasmas. I. Die Entstehung gerinnbaren Materials bei Hühnerembryonen.* (Vgl. S. 152.) Bei frühen Embryonen ist ein die B. von Gerinnseln hinderndes Prod., aber kein Antithrombin vorhanden. Es bestehen gewisse Analogien zum Blut von Hämophilen. — Wird embryonales Blut auf 60° erhitzt in einem Entwicklungsstadium, in dem noch kein Prothrombin vorhanden ist, so entstehen antithrombinartige Prodd. — Vor Agglutination u. Lysis von Thrombozyten kann embryonales Blut bei Zimmertemp. gerinnen. — Antithrombin scheint ein Kunstprod. zu sein. — Bei 12—19 Tage alten Embryonen fehlt iosiniertes Ca im Plasma. Vom 20. Tage ab nimmt die Gerinnungszeit ab. — Ca leitet die Gerinnung ein. — Die schnellere Gerinnung bei Mischen von embryonalem Blut (14—20 Tage) mit Menschenblut erklärt sich aus schnellem Thrombozytenzerfall. Thrombozytenfreies Plasma zeigt die Beschleunigung nicht. (Proc. Royal Soc. London Serie B **98**. 516. 1925. London.) MÜLLER.

M. Winternitz, *Über Urobilinämie.* Das bei Urobilinämie im Serum enthaltene Urobilin ist immer enterogenen Ursprungs; sein Anstieg im Serum beruht auf einer Funktionsstörung des reticuloendothelialen App. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 634—51. 1925. Prag, Deutsche Univ.) WOLFF.

Haimo Brunetti und **Ladislas Elek**, *Über das Verhalten des Eiweißes und seiner Fraktionen sowie der Chloride und der Viscosität im venösen und arteriellen Plasma.* Nach vergleichenden Unterss. ist der Eiweißgehalt in der Vene um 1,59% höher als in der Arterie; die Fibrinogenwerte stimmen überein; die Arterien haben im allgemeinen einen um 3,57% des Gesamteiweißes höheren Albumingehalt u. um 12,36 mg-% höhere Chloridwerte; die Viscosität ist im venösen Blute um 11,06% höher. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 277—84. 1925. Wien, Univ.) WOLFF.

Rudolf Mond, *Hämolysestudien.* II. Mitt. *Salzwirkung und Saponinhämolyse.* (I. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **208.** 574; C. **1925.** II. 1292.) Während K-Salze allgemein bei variierter [H'] die Hämolyse gegenüber den anderen Ionen steigern, besteht ein bemerkenswerter Gegensatz in der Wrkg. der SO_4'' u. Ca''. Die SO_4'' hemmen den Hämoglobinaustritt in der Nähe des isoelektr. Punktes der Blutkörperchen, während die Ca'' hier fördern, aber in weiterer Entfernung vom isoelektr. Punkt die lösende Wrkg. der OH' hemmen. Der zeitliche Verlauf der Hämolyse läßt sich für jedes Salz durch eine charakterist. Kurve darstellen, die sich mit anderen teilweise überschneiden u. auch die beschriebenen Eigentümlichkeiten von Ca'' u. SO_4'' aufweisen kann. Abgesehen von den H' u. OH' verändern die Ionen der Neutralsalze die Durchlässigkeit der Saponinblutkörperchen in ganz anderer, teils gegensätzlicher Weise wie die der n. Zellen. Das gilt besonders für den zeitlichen Ablauf der Hämolyse in Na_2SO_4 u. $CaCl_2$; aber auch hier lassen sich gesetzmäßige Beziehungen erkennen. Bei alkal. Rk. hemmt Saponin in kleinen Konzz. außer in $CaCl_2$-Lsg. deutlich den Hämoglobinaustritt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **209.** 499—511. 1925. Kiel, Physiol. Inst.) WOLFF.

K. Voit und **G. Roese**, *Über das Verhalten der Erythrocyten bleivergifteter Meerschweinchen zur Nuclealfärbung.* Die basophilen Granula u. die polychromat. Erythrocyten Pb-vergifteter Meerschweinchen liefern keine Nuclealfärbung. Die basophilen Granula stehen demnach mit dem regulären Zellkern nicht in Zusammenhang. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47.** 734—40. 1925. Marburg, Med. Klin.) WOLFF.

Luigi Villa, *Untersuchung über Veränderungen des Eiweißgehaltes im Serum, hervorgerufen durch Insulin, in ihrer Beziehung zum Wasserstoffwechsel.* Nach 8 bis 30 Einheiten Insulin stieg bei Hunden sowie bei Diabetes mellitus u. insipidus die gesamte Blutkonz., am meisten das Serumglobulin. (Arch. di patol. e clin. med. **4.** 79—86. Pavia, Univ.; Ber. ges. Physiol. **31.** 917. Ref. LAQUER.) WOLFF.

Ludwig Petschacher, *Spezifische Viscositätserhöhung und Kolloidzustand der Serumeiweißkörper.* II. Mitt. (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **41.** 142; C. **1924.** II. 488.) Ein zweites, dem früher angegebenen ähnliches Diagramm erlaubt genauere Analysen des Serums im Tiervers. u. in vitro; es lassen sich so feinere Veränderungen des physikal. Verh. der Serumeiweißkörper, d. h. ihres Kolloidzustandes erkennen. Durch Erfahrungen, die bei der Anwendung der Methode gemacht wurden, wird die Genauigkeit des Verf. noch erhöht. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47.** 325—47. 1925. Innsbruck, Univ.) WOLFF.

Ludwig Petschacher, *Veränderungen des Kolloidzustandes der Serumeiweißkörper unter physikalischen Einflüssen.* III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Durch Best. der Serumeiweißkörper nach ROBERTSON u. der Viscosität wurden die Veränderungen des Kolloidzustandes von nativem Serum unter dem Einflusse der Zeit, des Erwärmens bis 56—58°, von Schütteln u. Bestrahlung mit ultravioletten u. Röntgenstrahlen untersucht. In allen Fällen wurde mehr oder minder ausgesprochen eine Steigerung der Viscosität u. der Ammonsulfatfällbarkeit nachgewiesen, während der Gesamteiweißgehalt sich nicht merklich verändert. Die Veränderungen des Kolloidzustandes unter physikal. Einflüssen werden als zum Teil gleichartige Erscheinungen aufgefaßt; wahrscheinlich sind es allmählich fortschreitende Strukturveränderungen im Eiweißmol., die schließlich die Denaturierung herbeiführen. Die Annahme einer Umwandlung von Albumin in Globulin ist unnötig u. nicht genügend begründet. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47.** 348—58. 1925.) WOLFF.

H. Dold und **E. Freudenberg**, *Bemerkungen zur Mitteilung von E. Salkowski über die Herstellung eiweißfreier Antitoxinlösungen.* Die Angabe von SALKOWSKI (Biochem. Ztschr. **132.** 84; C. **1923.** I. 140), daß es ihm gelungen sei, eiweißfreie Antitoxinlsgg. herzustellen, kann nach den neueren Kenntnissen (namentlich über

den Einfluß der [H⁺]) nicht mehr aufrecht erhalten werden. (Biochem. Ztschr. **162**. 169—70. 1925. Marburg.) WOLFF.

Hans Schloßmann, *Der Gehalt des Blutes an Aminosäuren und Polypeptiden in Schwangerschaft, Geburt und Wochenbett mit besonderer Berücksichtigung der Schwangerschaftstoxämien.* In der Schwangerschaft u. bei der Geburt sind Rest-N, Aminosäure-N u. Polypeptid-N im Blut an sich nicht vermehrt. In den ersten Tagen des Wochenbettes steigen alle diese Werte, am meisten der Polypeptid-N, in Zusammenhang mit den puerperalen Rückbildungsvorgängen. Bei Schwangerschaftstoxämien ist der Polypeptid-N annähernd parallel mit der Schwere der klin. Erscheinungen vermehrt; der Amino-N ist nicht erhöht. Es ist nicht entschieden, ob die Vermehrung des Polypeptid-N Ursache oder Folge der Toxämie ist. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 487—502. 1925. Düsseldorf, Frauenklin.) WOLFF.

Oskar Weltmann und **A. Gotzmann**, *Zur biologischen Wirkung des Harnstoffs.* Die Unterschiede in der Infektionsresistenz verschiedener *Harne* beruhen nur zum Teil auf der verschiedenen [H⁺] u. sind weitgehend unabhängig von der Konz. Eine Einsaat von nitritbildenden Bakterien führt in erhitzten Harnen bei geeigneten Versuchsbedingungen ausnahmslos später zu Nitritbildung als in unerhitzten. Der verspäteten Nitritbildung geht eine Hemmung des Bakterienwachstums parallel; Ursache hierfür ist der Harnstoff. Gekochte Harnstofflsgg. hemmen die Nitritbildung durch Schädigung des Wachstums u. durch Abschwächung der reduzierenden Fähigkeit der Bakterien. Das biolog. wirksame Prinzip in der gekochten Harnstofflsg. ist wahrscheinlich das *Ammoniumcyanat. Kaliumcyanat* ist entgegen der fast allgemein gültigen Auffassung im Tierkörper giftig; es hemmt in Konz. 1 : 2000 das Wachstum u. bis zu Verdd. 1 : 100000 deutlich die reduzierende Fähigkeit der Bakterien; auch bei Lsg. im Serum hemmt es die Nitritbildung. Harnstofflsgg. lassen schon bei längerem Stehen im Brutschrank eine teilweise Umwandlung in Ammoniumcyanat u. die beschriebene Änderung in der biolog. Wrkg. erkennen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 369—85. 1925. Wien, Univ.) WOLFF.

Einar Langfeldt und **Jörgen Holmsen**, *Der „uricolytische Index" bei diabetischen Hunden.* Die Menge an Allantoin-N prozent. berechnet auf die Harnsäure-+ Allantoin-N-Menge heißt der „uricolyt. Index" (HUNTER). Er soll beim Hunde 98 sein, Vff. fanden ihn zu 84—95. Bei diabet. Hunden war er niedriger, wenn Nucleinsäure verfüttert wurde. Die Oxydationsgröße für Harnsäure ist entweder herabgesetzt oder die Uricase der Leber wird in geringerer Menge gebildet. (Biochemical Journ. **19**. 724—26. 1925. Oslo.) MÜLLER.

S. J. Thannhauser und **W. Markowicz**, *Über die Einwirkung des Eiweißes auf die Ketonkörperausscheidung beim schweren Diabetes mit Bemerkungen zur Theorie der diabetischen Störung.* Die Aminosäuren *Glykokoll* u. *Alanin*, die entsprechend ihrem Molekül keine Muttersubstanzen für Aceton sein können, lösten in keinem Vers. eine Vermehrung der Acetonbildung beim menschlichen Diabetes aus. Unterss. über die Wrkgg. von Leucin, Tyrosin u. Phenylalanin hinsichtlich der Acetonkörperbildung zeigten, daß auch diese ketoplast. Aminosäuren die Acetonkörperbildung nicht höher steigern als ihrem Molekül entspricht, also eine funktionelle Wrkg. auf die Ketonkörperausscheidung nicht stattfindet. (Klin. Wchschr. **4**. 2093—99. 1925. München, II. Med. Klinik.) HÜCKEL.

John Addyman Gardner und **Hugh Gainsborough**, *Cholesterinausscheidung im Harn. I.* Extraktion aus dem auf 2 % KOH-Gehalt alkalisierten Harn 4—5 Tage durch Ac. Rückstand hydrolysiert durch alkohol. Lsg. von Na_2O_2, u. Cholesterin mit Digitonin bestimmt. Der extrahierte Harn wurde zur Trockne verdampft u. nach Kochen mit Eisessig (5—6 Stdn.) u. alkalisieren ebenso Cholesterin bestimmt. — N. Harn enthält Cholesterin frei u. als Ester (0,18 bzw. 0,10 mg %), pro Tag im ganzen

3—4 mg. — Bei parenchymatöser Nephritis mit Zunahme des Cholesterin im Blut steigt es im Harn bis über 40 mg pro Tag. (Biochemical Journ. **19.** 667—71. 1925. ST. GEORGE Hosp.) MÜLLER.

J. Lukomsky und **M. Gurary**, *Über den Einfluß vagotroper Substanzen auf die Konzentration der H- und OH-Ionen im Speichel des Menschen.* Reizung des Vagus durch *Pilocarpin* verringert die [H'], *Atropin* dagegen vermehrt sie. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47.** 285—93. 1925. Moskau, I. Staatsuniv.) WOLFF.

K. Brucke, *Über den Gehalt des Liquor cerebrospinalis an Zucker und Calcium.* Ca findet sich zu 4,7—5,7 mg-%; keine Änderung bei Erkrankungen des Gehirns u. der Hirnhäute; an Zucker sind durchschnittlich 0,056% vorhanden; bei Erkrankungen kann der Wert sich ändern. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **148.** 183—94. 1925. Breslau, Allerheiligen-Hosp.) WOLFF.

Richard Dürr, *Beiträge zur Frage der Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von Reaktionsänderungen.* I. Mitt. *Der Einfluß einseitig saurer Kost.* Bei tagelanger an sauren Valenzen überreicher Kost steigt die Oxydationsgröße bis maximal 14% an. Die Verschiebungen im Säure-Basengleichgewicht sind am Absinken des Urin-p_H u. der alveolaren CO_2-Spannung sowie an Zunahme der Ventilationsgröße der Lunge zu erkennen. Gibt man zur sauren Kost NH_4Cl, so sinken die Oxydationen ab. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47.** 721—33. 1925. Greifswald, Med. Klin.) WOLFF.

Emil Abderhalden und **Ernst Wertheimer**, *Studien über den Einfluß der Ernährung auf Zellfunktionen.* III. Mitt. (II. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **207.** 215; C. **1925.** I. 2086.) Die niederen *Hippursäure*werte bei alkal. ernährten Tieren, die früher angegeben wurden, beruhen auf method. Eigentümlichkeiten (unvollkommene Ausschüttelung bei ungeeignetem p_H). Bei $p_H = 3$ erhält man vom Hafertier u. vom Grünfuttertier etwa die gleichen Werte an Hippursäure. Kontrollen über die *Mercaptursäure*synthese ergaben gleiche Resultate wie früher. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **209.** 611—12. 1925. Halle, Univ.) WOLFF.

Gabriel Bertrand und **Hirosi Nakamura**, *Untersuchungen über die physiologische Bedeutung des Eisens und Zinks im Vergleich.* (Bull. Soc. Chim. Biol. **7.** 933—41. 1925. — C. **1925.** II. 1692.) SPIEGEL.

Gabriel Bertrand und **Hirosi Nakamura**, *Über einen neuen Fall von physiologischer Mutation bei der Maus.* Bei Verss. über die Bedeutung von Fe u. Zn (vgl. vorst. Ref.) mußten die Mäuse mit einem von den Faktoren A, B u. C völlig freien Nahrungsgemisch ernährt werden. Während sie dabei sonst innerhalb 3—4 Wochen zugrunde gingen, überlebte ein Tier, ähnlich einem von BERTRAND u. BENZON (Ann. Inst. Pasteur **38.** 405; C. **1924.** II. 489) beobachteten, > 2 Monate u. zeigte erst 5 Tage vor dem Tode die ersten krankhaften Veränderungen. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß Verzehrung von Fliegen, deren sich das Tier etwa hätte bemächtigen können, die Lebensdauer nicht verlängert. (Bull. Soc. Chim. Biol. **7.** 942—45. 1925.) SPIEGEL.

Giuseppe Vercellana, *Die Empfindlichkeit vitaminfrei ernährter Tiere gegen Gifte im Gegensatz zu normal ernährten und zu fastenden Tieren.* Die mit Ratten u. Katzen ausgeführten Verss. ergaben bei vitaminfreier Kost (polierter Reis) eine bedeutend erhöhte Empfindlichkeit gegen Mineralgifte, Alkaloide u. Bakterien. Beifütterung von Bierhefe (Vitamin B) verringerte die Empfindlichkeit, hob sie aber nicht auf. (Annali D'Igiene **35.** 785—98. 1925. Parma.) GRIMME.

K. Voit, *Über den Übergang des Plasmalogens in Plasmal unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse im Magen bei der Verdauung.* Das *Plasmalogen*, eine lipoidartige Substanz, geht durch $HgCl_2$ u. Säuren leicht in einen Aldehyd, das Plasmal, über (vgl. FEULGEN u. VOIT, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **206.** 389; C. **1925.** I. 1408). Diese Rk. wird als eine Spaltung im chem. Sinne aufgefaßt, da

sie von der [H'] (pH $<$ 3,3), der Zeit u. der Temp. abhängig ist. Sie hat auch im menschlichen Magen statt, wenn die Acidität für eine Pepsinverdauung ausreichend ist. (Ztschr. f. Biologie **83.** 223—30. 1925. Gießen, Physiol. Inst., Univ.) LOHMANN.

H. W. Knipping, *Beitrag zur Technik der Gasstoffwechseluntersuchung.* Der vom Vf. angegebene App. (Ztschr. f. physiol. Ch. **145.** 154; C. **1925.** II. 1375) ergibt auch sehr gute Resultate, wenn man die CO_2 nicht in KOH, also spirometr., sondern pyknometr. bestimmt. Besonders ist auch auf die Atemmechanik des Patienten zu achten. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47.** 1—3. 1925. Hamburg-Eppendorf, Med. Klin.) WOLFF.

Wolfgang Lintzel, *Zur Frage des Eisenstoffwechsels.* I. Mitt. *Das Verhalten des Blutfarbstoffes bei künstlicher Verdauung.* Zur Best. des Gesamt-Fe (0,05—2,0 mg) wurde die organ. Substanz verascht, das Säuregemisch schwach ammoniakal. gemacht, mit Ammonsulfid gefällt, filtriert, der Nd. in $^1/_2$-n. HCl gelöst u. das Fe nach Oxydation mit $KClO_3$ als Ferrirhodanid colorimetr. bestimmt. Das nicht im Blutfarbstoff gebundene Eisen wurde entsprechend nach Enteiweißung mit Trichloressigsäure ermittelt. — Zur Verwendung gelangte frisches defibriniertes Rindsblut. Durch die Pepsin-Salzsäure- u. die Pankreatinverdauung wurden nach 14-tägiger Einw. bei 37° nur bis zu 10% des Gesamt-Fe abgespalten. Diese Abspaltung beruht nicht auf einer Fermentwrkg.; sie ist unabhängig von der Anwesenheit von O_2 u. verläuft ohne Porphyrinbildung. (Ztschr. f. Biologie **83.** 289—96. 1925. München, Univ.) LOH.

Eug. Moissejew, *Zur Bedeutung der Harderschen Drüse im Cholesterinstoffwechsel.* Die Hardersche Drüse der Kaninchen enthält stets eine ziemlich konstante Menge von Cholesterin bezw. Cholesterinestern. Bei Entfernung der einen Drüse tritt die andere vikariierend ein (Vergrößerung, Steigerung des absol. Cholesteringehaltes, wobei aber der %-Gehalt des Cholesterins im Verhältnis zur Trocken- wie zur frischen Substanz der Drüse unverändert bleibt). Beim Hungern tritt keine Abnahme des %-Gehaltes des Cholesterins dieser Drüse ein; der absol. Gehalt sowie das Gewicht der Drüse vermindern sich nicht erheblich. Die Drüse vergrößert sich bei Hypercholesterinämie nach chron. Cholesterinfütterung. Die Drüse ist eine echte exkretor. Drüse, aber kein Depotorgan für Cholesterin wie die Nebenniere. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47.** 359—68. 1925. Leningrad, Mil.-med. Akad.) WOLFF.

Ryuzo Iwatsuru, *Über den Einfluß des Histamins und des Tyramins auf den Stickstoffstoffwechsel beim Kaninchen.* Bei gleichbleibender Ernährung vermindert Histamin, unabhängig von den im Körper gebildeten Fett- u. Kohlenhydratdepots, den N-Gehalt des Harnes, während Tyramin die N-Ausscheidung stets beschleunigt. (Bull. Soc. Chim. Biol. **7.** 946—54. 1925. Osaka [Japan], Medizin. Fak.) SPIEGEL.

Eugen Baráth und **Tiberius v. Gyurkovich**, *Untersuchungen über die Calciumwirkung beim Menschen.* II. Mitt. *Der Einfluß von Calciumsalzen auf die Nitrogenausscheidung bei Gesunden und Nierenkranken.* (I. vgl. BARÁTH, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **45.** 595; C. **1925.** II. 669.) Ca-Salze intravenös oder in großen Dosen oral verminderten deutlich die N-Ausscheidung bei Nierengesunden u. -kranken. Während der Ca-Darreichung wird reichlich Eiweiß zurückgehalten; die Eiweißbilanz wird positiv. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47.** 741—44. 1925. Budapest, Univ.) WOLFF.

Einar Langfeldt und **Jörgen Holmsen**, *Die Ausscheidung von Purinkörpern bei Hunden.* Nur mit Brod u. Fett seit frühester Jugend gefütterte Hunde scheiden 15,5% des gesamten N als Allantoin im Harn aus. Zugabe von Pferdefleisch vermindert diesen Anteil bis auf 6—10%, wobei auch die Harnsäure mitgerechnet ist. Absol. wurden im ersten Fall pro Tag etwa 0,33 g, im zweiten 0,5—0,8 g Allantoin-N u. im zweiten Fall 0,03—0,08 g Harnsäure-N ausgeschieden bei Zunahme

des Gesamt-N von 2 auf 5,5—15,7 g pro Tag. Dabei ist das Pferdefleisch purinarm. — Bei anderen Tieren war die Harnsäure- u. Allantoin-N-Menge nur 2,5% des Gesamt-N von 18—22 g Gesamt-N. — Die Ausscheidungsgröße von Harnsäure u. Allantoin ist also bei genau gleicher Kost individuell sehr verschieden. Sie können keinesfalls aus Purinkörpern der Nahrung stammen. — Dazu stimmt die erstaunl. hohe Harnsäureausscheidung der Dalmatinerhunde. (Biochemical Journ. **19.** 717—23. Oslo.) MÜLLER.

W. Nekludow, *Über den Einfluß des Ausfalls der Nierenfunktion auf den Cholesterinstoffwechsel. Zur Frage der experimentellen Urämie.* Nierenexstirpation u. Unterbindung der Ureteren üben in Verss. an Katzen einen starken Einfluß auf den Cholesteringehalt des Blutes aus, der bis zum Tode des Tieres progressiv anwächst, u. zwar nicht infolge Änderung der Funktion der Nebennieren, da bei gleichzeitiger Nebennierenexstirpation der Cholesteringehalt ebenso ansteigt. Der höhere Grad der Cholesterinämie bei Nierenexstirpation als bei der Unterbindung der Ureteren weist darauf hin, daß der Ausfall des Niereninkretes auf die Cholesterinbildung einen Einfluß ausübt. Die Cholesterinämie kommt hier auf Kosten der erhöhten B. der Eiweißzersetzungsprodd. zustande. Die Krankheitssymptome der Tiere ähneln den uräm. beim nierenkranken Menschen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47.** 70—76. 1925. Leningrad, Med. Inst.) WOLFF.

Helmut Müller, *Versuche über die biologischen Beziehungen von Arginin zu Agmatin.* Die Decarboxylierung von Arginin zu Agmatin konnte in einem Fäulnis- u. einem Tiervers. (subcutane Einführung in Kaninchen) nicht beobachtet werden. — Im Tiervers. wurden 7,5% des verabfolgten Argininearbonats unverändert im Harn wiedergefunden. (Ztschr. f. Biologie **83.** 320—24. 1925. Würzburg, Univ.) LOHM.

Amandus Hahn und **Hugo Fasold**, *Über die gegenseitige Umwandlung von Kreatin und Kreatinin.* 7. Mitt. (6. vgl. Ztschr. f. Biologie **80.** 195; C. **1924.** I. 1952.) Auch bei 6 Wochen langer subcutaner Injektion (Kaninchen) von *Kreatin* (0,2—0,3 g täglich) war die Gesamtmenge des ausgeschiedenen *Kreatinins* + Kreatin zu keinem Zeitpunkt erhöht. Eine Aufspeicherung des Kreatins im Körper wird ausgeschlossen. Die Umwandlungsprodd. sind nicht bekannt. (Ztschr. f. Biologie **83.** 283—88. 1925. München, Univ.) LOHMANN.

W. Nonnenbruch, *Die therapeutische Verwendung der Anhydrozucker beim Diabetes.* Stoffwechselverss. am n. u. diabet. Menschen mit *Saccharosan* u. *Glucosan*, Anhydrozucker, hergestellt aus Saccharose durch Erhitzen unter vermindertem Druck. Die Anhydrozucker wurden sowohl vom Normalen wie vom Diabetiker verbrannt u. übten eine ähnlich günstige Wrkg. auf den übrigen Stoffwechsel aus, wie die Verbrennung einer äquivalenten Menge Traubenzucker. Beim Diabetiker sanken Acidosis u. N-Ausscheidung, die Glykosurie wurde nach dem Saccharosan in keinem Falle vermehrt, trotzdem der Blutzucker anstieg. Grundumsatz u. respirator. Quotient wurden beim Diabetiker erhöht, was erkennen ließ, daß Saccharosan in den Stoffwechsel einbezogen wurde u. dort eine grundumsatzsteigernde Wrkg. entfaltete. Der Geschmack des Saccharosans ist bittersüß, es kann leicht in Tee oder den verschiedensten Speisen beigemischt werden. (Münch. med. Wchschr. **72.** 1821—23. 1925. Frankfurt a. O.) FRANK.

Alfred Gigon und **Hermann Odermatt**, *Die Beeinflussung der Hefegärung des Zuckers durch Harnbestandteile und alkoholfreie Organextrakte. Versuch einer Deutung gewisser Alkoholschädigungen des Nervensystems.* Kleine Mengen Harn von nüchternen Menschen als Zusatz zu einer Traubenzucker-Hefelsg. beschleunigen stark die Gärung. *NaCl*, *Harnstoff*, *Harnsäure*, *Phosphorsäure*, Na_2HPO_4, Na_3PO_4, *CaO* u. *A.* hemmen sie ganz oder teilweise; dagegen wirken *Glykokoll*, die *Sulfate* u. NaH_2PO_4 beschleunigend; *Blut* ist ohne Einfluß. Bei 2-std. Erwärmung im Autoklaven auf 150° verliert Harn den größten Teil seiner aktivierenden Kraft;

demnach sind vermutlich zum großen Teil vitaminähnliche Substanzen Träger dieser Harnwrkg. Nach Genuß von konz. A. ist die Gärungsbeschleunigung durch Harn wesentlich verstärkt, ebenso beim Hunde; sie ist beim Menschen 1—2 Stdn. nach Alkoholgenuß am stärksten u. in der 3. Stde. schon abgelaufen. Zufuhr von 100 g *Traubenzucker* in 300 g W. verursacht im Harn eine Herabsetzung der gärungsbeschleunigenden Wrkg., während *Olivenöl*, *Casein* u. *Lävulose* ohne diese Einw. sind. Eiweißfreie Extrakte aus den motor. Wurzeln von Mensch u. Hund wirken auf die Hefegärung bedeutend stärker ein als solche aus den sensiblen Wurzeln. Vermutlich ist bei manchen Fällen von Alkoholismus (*Äthylismus*) eine Ausschwemmung gewisser vitaminähnlicher Stoffe aus dem Körper durch den A. als Ursache gewisser Krankheitserscheinungen (Polyneuritis) anzusehen; dafür spricht, daß bei den Verss. die sensiblen Nervenwurzeln sich als vitaminärmer erwiesen als die motor. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 294—308. 1925. Basel, Univ.) WOLFF.

Marcel Händel, *Klinisch-experimentelle Studien über die entgiftende Funktion der Leber*. II. Mitt. *Über die Alkaloidentgiftung bei Leberkranken*. (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **42**. 172; C. **1924**. II. 1706.) Nach *Chining*aben beginnt bei Lebergesunden die Ausscheidung in der 3. Stde., wird in den nächsten Stdn. maximal u. fällt in der 6.—7. Stde. ab; bei Icterusformen u. Lebercirrhose ist die Ausscheidung beschleunigt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 145—55. 1925. Wien, Univ.) WOLFF.

P. Rona, **E. Mislowitzer** und **S. Seidenberg**, *Untersuchung über Autolyse*. V. (IV. vgl. Biochem. Ztschr. **154**. 290; C. **1925**. I. 1223.) Der Glykogenabbau während der Leberautolyse hängt stark von der Rk. des Mediums ab. Am günstigsten verläuft er bei $p_H = 6,7$; bei alkal. wie bei saurer Rk. ist er geringer, bei $p_H = 3,5$ u. 8,8 nur eben nachweisbar. Die durch Red. nachweisbare, gleichzeitig entstandene Zuckermenge bleibt gewöhnlich hinter der entsprechenden Glykogenabnahme zurück. Namentlich bei sauren Rkk. (p_H = etwa 3) ist die fermentative Spaltung der nicht reduzierenden Kohlenhydrate stark verlangsamt. Während der Autolyse nimmt die Menge des *anorgan. P* stark zu, abhängig vom p_H, am größten bei neutraler oder schwach saurer Rk., am geringsten bei $p_H = 9$ oder 6. Im wesentlichen beruht die B. des anorgan. P auf fermentativer Spaltung der *Nucleine* u. *Phosphatide*, unabhängig von der Eiweiß- u. Glykogenspaltung. Für die Entstehung von Hexosephosphorsäureverbb. während der Autolyse bieten die Verss. vorläufig keinen Anhaltspunkt. Für die Zunahme der Acidität in der Leber während der Autolyse kommt die Milchsäure neben der Phosphorsäure nur untergeordnet in Betracht. (Biochem. Ztschr. **162**. 87—115. 1925. Berlin, Charité.) WOLFF.

Georg Schaltenbrand, *Beiträge zur Pharmakologie der Körperstellung und der Labyrinthreflexe*. 14. Mitt. *Die Wirkung des Bulbocapnins auf unverletzte Katzen*. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **103**. 1; C. **1924**. II. 1826. DE JONG u. SCHALTENBRAND, Klin. Wchschr. **3**. 2045; C. **1925**. I. 257.) In kleinen Dosen erzeugt Bulbocapnin Bewegungsarmut ohne Beeinflussung der Stell- u. Haltungsreflexe, bei mittleren Dosen werden die Katzen bewegungslos u. nehmen eine ausgesprochene Flexionshaltung ein; die Lage- u. Bewegungsakte sind teils abgeschwächt bis aufgehoben. Bei hohen Dosen kehren die Labyrinthstellreflexe auf den Kopf u. der Körperstellreflex auf den Körper wieder zurück. Die Flexionshaltung verwandelt sich in eine Extensionshaltung. Bei den höchsten Dosen kommt es zu ticartigen Zuckungen u. zu außerordentlicher Steigerung der Reflexerregbarkeit. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **209**. 623—42. 1925. Utrecht, Pharmakol. Inst.) WFF.

Georg Schaltenbrand, *Beiträge zur Pharmakologie der Körperstellung und der Labyrinthreflexe*. 15. Mitt. *Wirkung des Bulbocapnins auf Rückenmarks- und decerebrierte Katzen*. (14. vgl. vorst. Ref.) Die Reflexerregbarkeit von Rückenmarks-

katzen wird durch kleine Dosen Bulbocapnin vermindert, durch mittlere nicht beeinflußt. Hohe Dosen steigern den Tonus, rufen Zuckungen hervor u. haben eine strychninartige Wrkg. Decerebrierte Katzen reagieren auf hohe Dosen ebenso wie Rückenmarkstiere; außerdem tritt beschleunigte vertiefte Atmung auf; dagegen fehlt die Reflexverminderung bei kleinen Dosen. (Pflügers Arch. d. Physiol. **209**. 643—52. 1925.) Wolff.

Otto Girndt und **Georg Schaltenbrand**, *Beiträge zur Pharmakologie der Körperstellung und der Labyrinthreflexe.* 16. Mitt. *Die Wirkung des Bulbocapnins auf Thalamuskatzen.* (15. vgl. vorst. Ref.) Mittlere Dosen wirken hier noch kaum ein; die Tiere werden ruhiger. Große Dosen steigern die Spontanbewegungen, machen sie aber ungeschickt. Die größten Dosen wirken wie vorher beim Rückenmarkstier beschrieben. (Pflügers Arch. d. Physiol. **209**. 653—63. 1925.) Wolff.

Georg Schaltenbrand, *Beiträge zur Pharmakologie der Körperstellung und der Labyrinthreflexe.* 17. Mitt. *Die Wirkung des Bulbocapnins auf Katzen mit Cortexverletzungen. Versuch einer Lokalisation der Symptome, die bei Bulbocapninvergiftung unverletzter Tiere entstehen.* (16. vgl. vorst. Ref.) Striatumtiere verhalten sich wie Thalamustiere. Bulbocapnin greift am ganzen Zentralnervensystem an u. wirkt im allgemeinen bei kleinen Dosen deprimierend, bei großen erregend. Katalepsieähnliche Erscheinungen nach mittleren Dosen treten nur bei intakter Großhirnrinde auf. (Pflügers Arch. d. Physiol. **209**. 664—74. 1925. Utrecht, Pharmakol. Inst.) Wolff.

S. Janssen und **H. Jost**, *Über den Wiederaufbau des Kohlenhydrates im Warmblütermuskel.* Der blutdurchströmte Muskel des lebenden Warmblüters (Hund) nimmt während der Ruhe geringe Mengen *Glucose* aus dem Blut auf u. gibt ähnliche Mengen *Milchsäure* an die Zirkulation ab. Nach der Erhöhung des Milchsäurespiegels durch Infusion nimmt die Ruhemuskulatur große Mengen Milchsäure aus dem Blute auf. Unmittelbar nach Beendigung der Infusion hört die Aufnahme der Milchsäure durch die Muskulatur auf u. macht einer Ausschwemmung Platz. Der arterielle Spiegel sinkt dabei rasch bis zur Norm. Daraus folgt, daß nicht die Muskulatur, für die sich auch keine sicheren Anhaltspunkte einer oxydativen Kohlehydratsynthese erkennen lassen, sondern andere Organe den Hauptteil der Milchsäure aus dem Körper entfernen. Da nur ein unwesentlicher Teil der infundierten Milchsäure durch die Nieren ausgeschieden wird, so muß die Leber die aus der Muskulatur, wie aus dem übrigen Körper ausgeschwemmte Milchsäure aufnehmen u. weiter verarbeiten im wesentlichen zur Kohlehydratsynthese. Demnach würde für die Muskulatur im Gesamtorganismus eine weitgehende Arbeitsteilung bestehen. Der zur Energielieferung benötigte Abbau der Kohlehydrate findet im Muskel statt, während die Regeneration des Muskelbetriebsstoffes auf Kosten aller Nahrungsstoffe in der Leber erfolgt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 41—61. 1925. Freiburg i. B., Univ.) Guggenheim.

Zoltán Aszódi, *Tierische Calorimetrie.* VI. Mitt. *Milzexstirpation und Energieumsatz.* (III. vgl. Biochem. Ztschr. **152**. 472; C. **1925**. I. 252.) Milzexstirpation bezw. Fehlen eines Milzhormons übt anscheinend keinen Einfluß auf den Energieumsatz aus. Die nach Milzexstirpation verschiedentlich nachgewiesene Änderung des Energieumsatzes rührt entweder von Umständen her, die von der Milzexstirpation unabhängig sind (Änderung des Körpergewichtes bezw. der Körperzus.) oder ist sekundär durch Umstände bedingt, die primär durch die Milzexstirpation verursacht werden (Änderung der Zahl der roten Blutkörperchen). Die Wasserabgabe wird durch die Exstirpation nur vorübergehend beeinflußt. (Biochem. Ztschr. **162**. 128—51. 1925. Budapest, Univ.) Wolff.

L. Karczag und **L. Németh**, *Über Elektropie.* VIII. Mitt. *Vitalchemoskopie unter verschiedenen Einflüssen.* (VII. vgl. Biochem. Ztschr. **145**. 345; C. **1924**. II. 75.) Nach vitalchemoskop. Unterss. darüber, welche Faktoren die Potentiale der

Zell- u. Gewebskolloide so verändern können, daß Veränderungen im vitalfärber. Bilde zum Ausdruck kommen, erwies sich die Abkühlung bei Froschverss. im allgemeinen als ein die Potentiale erhöhender Faktor. Nur die Glomeruli der Niere zeigten eine Potentialabnahme u. entsprechend eine Inversion des histolog. Bildes. *Adrenalin* beeinflußte das vitalfärber. Bild nicht, ebenso nicht *Thyreoidectomie* u. *Insulin* intravenös. *Wasserblau* sensibilisierte die Tiere gegen Insulin. Ohne Einfluß waren auch *Röntgenstrahlen* u. *Chinin* intravenös. Bei Verss. zur Auffindung der elektropen Farbstoffe für die vitalchemoskop.-vitalfärber. Verss. waren *Echtlichtgrün, Brillantreinblau, Alkaliviolett, Nachtgrün* wegen zu unbedeutender Färbungseffekte nicht geeignet, nur *Brillantwalkgrün* war brauchbar, aber im Färbungseffekt ohne Vorteil vor *Fuchsin S, Lichtgrün* u. *Wasserblau.* (Biochem. Ztschr. **162.** 1—17. 1925. Budapest, Univ.) WOLFF.

Ernst Hodel, *Zur Biochemie der Erdalkalien.* Vf. untersucht die toxikolog. Wrkg. des $Ca^{\cdot\cdot}$ u. $Sr^{\cdot\cdot}$ auf den Organismus. Intravenöse Zuführung von Lsgg. mit dem mol. Verhältnis Ca : Sr = 1 : 0,6 bewirken bei Kaninchen infolge der hohen Giftigkeit sofortigen Tod. Es wurde dann eine Lsg. von 0,2 m $Ca^{\cdot\cdot}$ (8,014 g), 0,2 m Sr (17,526 g), 10 g NaCl u. 1 g KCl auf einen Liter einem männlichen Kaninchen successive in die Vena jugularis ext. zugeführt u. aus der Aorta cariotis Blut, aus der aufgeschnittenen mit einer Kanüle versehenen Harnblase Harn entnommen. Nach dem Tod wurden Ca u. Sr in den einzelnen Teilen bestimmt. Die Hauptmenge des Ca bleibt im Blut. Das körperfremde Element Sr wird rasch ausgeschieden u. geht in den Harn. In der Leber findet sich Ca u. Sr in molekularem Verhältnis. In der Haut überwiegt das Sr das Ca bei weitem. Die Best. des Ca u. Sr erfolgte indirekt durch Titration der Oxalate u. durch gravimetr. Best. des Gewichts der Oxalate. (Helv. chim. acta **8.** 514—18. 1925. Physiol. chem. Anstalt.) ENSZLIN.

E. Lehner, *Ein Beitrag zur Frage der entzündungshemmenden Wirkung des Calciums.* Verss., aus denen hervorgeht, daß auf exogenem Wege in die Haut gebrachtes u. auf endogenem Wege in die Haut gelangtes Ca die Entzündungsbereitschaft der Haut herabsetzt. (Klin. Wchschr. **4.** 2106—08. 1925. Budapest, Abteilung für Hautkrankheiten der APPONYI-ALBERT Poliklinik.) HÜCKEL.

Alois Memmesheimer, *Über das Verhalten intravenös eingebrachten Wismuts im Körper und seine Ausscheidung.* Die intravenöse Injektion einer Bi-As-Adsorptionsverb. (*Salluen*) ruft eine starke Erschütterung der Kolloidstabilität des Blutes hervor. Bi ist im strömenden Blute nachweisbar, im Serum hauptsächlich in dialysabler, im Plasma vorwiegend in nicht dialysabler Form. Es wird von den Zellen der Abfangorgane aufgenommen, relativ am stärksten beim Kaninchen von der Milz gespeichert. Beim Menschen läßt es sich in Spuren im Liquor nachweisen. Die Ausscheidung durch Nieren u. Darm erfolgt langsam u. gleichmäßig, so daß neben der schon früher festgestellten schnellen Wirksamkeit auch eine langanhaltende Depotwrkg. gewährleistet ist. Für die lange Verweildauer im Körper sprechen auch Diffusionsverss. am Gelatinegel. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47.** 454—65. 1925. Essen u. Bonn, Hautklin.) WOLFF.

Emile André, *Die ungesättigten Fettsäuren mit einer Äthylenbindung. Physiologische Bedeutung der Äthylenfunktion.* Zusammenstellung bekannter Tatsachen. (Bull. Soc. Chim. Biol. **7.** 974—1003. 1925.) SPIEGEL.

René Fabre und **Pierre Fredet,** *Untersuchung über die Lokalisierung und die Ausscheidung einiger Alkylderivate des Malonylharnstoffs.* Untersucht wurde am Hunde das Verh. von *Diäthyl-* u. *Allyl-i-propylmalonylharnstoff.* Die Organe wurden für die Extraktion durch Verdauung mittels Pankreatins vorbereitet. Es ergab sich eine vorwiegende Fixierung der Mittel in den nervösen Organen, Gehirn

u. Rückenmark. Im Blute findet sich die Hauptmenge in den Blutkörperchen. In Niere u. Leber fanden sich nur geringe Mengen. Die Ausscheidung erfolgt annähernd vollständig durch den Harn, aber recht langsam, besonders bei der Allyl-i-propylverb., wo noch am 10. Tage merkliche Mengen ausgeschieden wurden. Steigerung der Diurese führt nicht zu beschleunigter Ausscheidung. (Journ. Pharm. et Chim. [8] **2.** 321—34. 1925. Paris, Fac. de pharm.) Spiegel.

Antonio Celata, *Über einige Tatsachen der biologischen Chininwirkung.* Chinin vermag in kleinen Mengen die Wrkg. der Diastase auf Stärke zu steigern, vermindert aber die Wrkg. des Biersauerteigs. (Arch. Farmacologia sperim. **40.** 81—96. 1925. Pisa, Pharmakolog. Inst.) Hückel.

A. Adler, J. Solti und **J. Hermer**, *Über Verhalten und Wirkung von Gallensäuren im Organismus.* Schon referiert nach Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **46.** 371; C. **1925.** II. 2002.) (Dtsch. med. Wchschr. **51.** 1689—90. 1925. Leipzig, Mediz. Klinik.) Hückel.

W. Rumbaur, *Psicain in der Augenheilkunde.* Vf. hat Psicain mit Paranephrinzusatz bei einigen Augenoperationen angewandt. Solange nicht mit Sicherheit auszuschließen ist, daß die vasodilatator. Wrkg. des Psicain nach Abklingen der Paranephrinwrkg. auftritt, ist das Cocain bei allen bulbuseröffnenden Operationen vorzuziehen. (Klin. Wchschr. **4.** 2066—68. 1925. Breslau.) Hückel.

Kurt Fromlet, *Narkoseversuche mit Solaesthin. Solaesthin* ist bei Eingriffen indiziert, deren Dauer den Zeitpunkt der gefahrlosen Anwendung des Chloräthyls voraussichtlich überschreitet u. die andererseits eine Vollnarkose nicht notwendig machen. (Münch. med. Wchschr. **72.** 1782—83. 1925. Stuttgart, Katharinen-Hospital.) Hückel.

Rudolf Hürthle, *Die Wirkung halogensubstituierter Barbitursäuren.* Untersucht wurden *Mono-, Dibrombarbitursäure, Brom-i-propylbarbitursäure* u. *Jodbarbitursäure.* Von diesen hat nur die Dibrombarbitursäure eine Wrkg. auf den tier. Organismus; beim Kaninchen u. Meerschweinchen fortschreitender, zum Tode führender Temperatursturz, beim Hunde schlafähnlich, beim Frosch Verlust der Reflexe u. Muskelstarre. Die Besonderheit dieser Wrkgg. erklärt sich aus der verschieden lokalisierten Ablagerung der Verb. Die Wrkg. beruht auf dem Gesamtmol.; therapeut. ist die Verb. wegen leichter Zers. nicht brauchbar. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47.** 129—40. 1925. Breslau, Univ.) Wolff.

Max Rosenberg, *Über „Coramin", das wasserlösliche Analepticum mit Campherwirkung.* Dem *Coramin* (vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. **62.** 337; C. **1924.** II. 1606) sind alle klin. erwünschten Eigenschaften des *Camphers* in hervorragendem Maße eigen. Am überragendsten ist seine Wirksamkeit als Expektorans, als welches es allen bekannten Mitteln überlegen ist. In seiner Kreislaufwrkg. scheint es dem *Campheröl* eher überlegen, dem *Hexeton* mindestens gleichwertig zu sein. Die anregende Wrkg. auf das Atemzentrum gleicht der des *Lobelins.* Störende Nebenwrkgg. wurden nicht beobachtet. (Münch. med. Wchschr. **72.** 1841. 1925. Berlin-Westend, Städt. Krankenh.) Frank.

H. Vollmer und **J. Serebrijski**, *Über den Einfluß einiger biologisch wichtiger Ionen auf die Diurese.* Für die diuret. Wrkg. der untersuchten Salze ergibt sich folgende Reihe: $KCl > HCl > Na_2HPO_4 > KH_2PO_4 > CaCl_2 > NaHCO_3 > NaOH > H_2O = 47{,}1 > 30{,}9 > 29{,}1 > 24{,}9 > 14{,}8 > 11{,}8 > 3{,}7 > 0\%$. Überraschenderweise führten alle Lsgg. zu einer durchschnittlich höheren Ausscheidung als reines W. Die diuret. Wrkg. des sekundären Na-Phosphats muß als Anionenwrkg. aufgefaßt werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47.** 670—75. 1925. Berlin, Kaiserin Augusta-Viktoria-Haus.) Wolff.

Werner Baumgartner, *Weitere Beiträge zu dem von Ruete beschriebenen neuen Silberpräparat.* Ein Silberpuder, das durch seinen hohen Gehalt an metall. Silber

eine bedeutende oligodynam. Wrkg. entfaltet. Außer baktericider Wrkg. ist Adstringierung sowie Epithelisierungsvermögen unverkennbar. (Klin. Wchschr. **4.** 2111 bis 2113. 1925. Marburg, Hautklinik.) HÜCKEL.

Goswin Zickgraf, *Behandlung des Fluors mit Saponin.* Vf. berichtet über günstige Wrkg. der Scheidenspülung mit Saponinlsg. bei Fluor. (Dtsch. med. Wchschr. **51.** 1741—42. 1925. Bremerhaven.) HÜCKEL.

E. Maurer, *Über Versuche mit einem neuen Wurmmittel „Helminal".* *Helminal* (MERCK) wird aus der Rotalge Diginea simplex gewonnen u. findet in Tablettenform Verwendung bei Behandlung der Oxyuris. Bei 70 % der behandelten Kinder konnte Vf. nach Beendigung der Kur kein Anzeichen einer noch bestehenden Wurmkrankheit nachweisen. (Münch. med. Wchschr. **72.** 1840. 1925. München, Univ., Kinderklinik.) FRANK.

Max Wolf, *Über lokale embolische Bismutschädigungen.* Bericht über einen Fall, bei dem in unmittelbaren Anschluß an eine intramuskuläre Bismutinjektion lokale Schädigungen auftraten, die auf die Verstopfung eines angestochenen Gefäßes zurückgeführt wird. (Wien. klin. Wchschr. **38.** 1160—61. 1925. Wien, Abteilung für Hautkrankheiten der allgem. Poliklinik.) HÜCKEL.

W. Heuck, *Klinische Erfahrungen mit dem neuen Wismutpräparat „Embial" (Merck).* „Embial" scheint nach monatelang durchgeführter Kontrolle vorzügliche Dauerwrkg. zu geben. (Münch. med. Wchschr. **72.** 1788. 1925. München-Schwabing, Städt. Krankenhaus.) HÜCKEL.

F. Jacobsohn, *Über die Salvarsanwirkung auf das Froschherz.* Am Froschherz besteht ebenso wie beim anorgan. As auch beim Neosalvarsan eine gleichsinnige Wrkg. mit K u. eine entgegengesetzte mit Ca. (Klin. Wchschr. **4.** 2068—69. 1925. Berlin.) HÜCKEL.

Sepp Ruf, *Klinische und experimentelle Erfahrungen mit Stryphnon.* Vf. berichtet über gute Erfolge bei Anwendung von *Stryphnon* als Herz- u. Gefäßmittel. Man kann es auch mit Digitalis u. Strophanthus kombinieren. (Münch. med. Wchschr. **72.** 1778—80. 1925. Freiburg i. Br., St. Josefs-Krankenhaus.) HÜCKEL.

T. Kuroda, *Vergleichende Digitalisauswertungen an Fröschen und Katzen.* Die an Fröschen u. an Katzen gewonnenen Werte stimmen nicht miteinander überein, auch der Unterschied bei der Auswertung wss. u. alkoh. Extrakte nur an Katzen ist erheblich. Wahrscheinlich spielen hier konstitutionelle Faktoren mit hinein, die bei der Froschmethode weniger ins Gewicht fallen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **108.** 230—37. 1925. Berlin, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Ernst Holzlöhner, *Über die Wirkung der Na- und Ca-Ionen auf das Froschherz und ihren Einfluß auf den Herztonus.* Durch Herabsetzung der NaCl-Konz. der Spülfl. wird eine spezif. Wrkg. des Na-Ions erkennbar; diese Wrkg. stellt das Na-Ion in der Wechselbeziehung K·Na/Ca auf die Seite des K; das Optimum der Relation K·Na/Ca in der Spülfl. ist für Ober- u. Unterherz verschieden. Die Wrkg. einer Lsg. mit vermindertem NaCl-Gehalt ist nicht von einer hypothet. Dissoziation des Traubenzuckers abhängig. Die Kontrastwrkg. zwischen Lsgg. mit 6‰ u. 1‰ NaCl ist weitgehend unabhängig vom p_H beider Lsgg. Das Ansteigen der Kurvenfußpunkte am ganzen Herzen bei Herabsetzung der NaCl-Konz. ist die Folge einer verlangsamten Diastole, die eine spezif. Wrkg. unkompensierten Ca ist u. bei der relativ raschen Frequenz der Sinusführung zu Kontraktionsrückständen führt. Unkompensierte Ca-Wrkg. beschleunigt den systol. Anteil einer Kurve unverhältnismäßig stark. Neben den Kontraktionsrückständen besteht die Kontraktur, die in ihrer Entstehung von der Frequenz u. den Kontraktionen unabhängig ist; sie ist durch stärkere Ca-Überdosierung, durch Na-Herabsetzung nur bei Ca-überempfindlichen Fröschen auszulösen. Sie stellt also eine Ca-Wrkg. zweiten Grades dar. (Ztschr. f. Biologie **83.** 107—19. 1925. Berlin, Univ.) WOLFF.

B. v. Hahn, *Kombinierte Silicium-Kreosottherapie bei Erkrankungen der Lunge.* Vf. verwendete mit gutem Erfolge bei tuberkulösen Patienten *Silicium-Pneumopansirup* Hers(. TOSSE), ein Kombinationspräparat mit Kreosotderivaten u. SiO_2. (Zentralblatt f. inn. Med. **46.** 1002—05. 1925. Berlin.) FRANK.

Karl Friedrich Kuhn, *Lacessan. Lacessan* (Herst. FAUTH & Co., Mannheim) ist eine wss. Lsg. von Calcium benzoicum. Es bewährte sich in der Reiztherapie als gutes Mittel, das keine Lokal- oder Allgemein-Rk. auslöste, wohl aber eine nicht zu starke Herd-Rk. Vf. berichtet über gute Erfolge bei Arthritiden der verschiedensten Form. (Münch. med. Wchschr. **72.** 1841. 1925. Baden-Baden.) FRANK.

Robert Schwarz, *Über Siliquid als Typhusheilmittel.* Gleichgültig, ob es sich um Früh- oder Spätfälle von Typhus handelte, konnte Vf. nach intravenöser Injektion von Siliquid (BOEHRINGER & SÖHNE, Mannheim) feststellen: nach den beiden ersten Injektionen (1 nur 2 ccm) wird die Temp. etwas heruntergedrückt, um am Tage nach der dritten (3 ccm) krit. abzufallen u. nach der vierten (3—4 ccm) normal zu bleiben. (Münch. med. Wchschr. **72.** 1786. 1925. Freiburg i. B.) HÜ.

H. M. Hinrichsen, *Erscheinen nach Novoprotininjektionen bei Erkrankungen der Gallenwege Gallenfarbstoffe im Urin?* Intravenöse Novoprotininjektionen (0,5 ccm) können unabhängig von bestehenden Gallenerkrankungen Gallenfarbstoffelemente im Urin zum Erscheinen bringen u. lösen umgekehrt nicht immer bei bestehender Erkrankung der Gallenwege u. ihrer Umgebung positive Gallenfarbstoffrkk. im Urin aus, bilden also keine diagnost. Bereicherung. (Dtsch. med. Wchschr. **51.** 1774—76. 1925. Berlin-Schöneberg, AUGUSTE-VICTORIA-Krankenhaus.) HÜCKEL.

Paul Vogel, *Die Bestimmung der Chronaxie am Nervmuskelpräparat des Frosches und ihr Verhalten während der Curarinvergiftung.* An mit *Curarin* vergifteten Nervmuskelpräparaten des Frosches wurden Chronaxiebestst. ausgeführt. Die Erregbarkeit des Präparates bleibt dabei die gleiche bis zum Verschwinden der indirekten Reizbarkeit, wenn nur der Muskel sich in der Giftlsg. befindet. Bei sehr dünner Giftlsg. ist die Chronaxie verlängert, ebenso bei Unterlegen eines lebenden Nerven. (Ztschr. f. Biologie **83.** 147—60. 1925. Leipzig, Univ.) WOLFF.

W. Blair Bell, W. R. Williams und **L. Cunningham**, *Die toxischen Wirkungen intravenös applizierten Bleies.* Das Blei wurde in kolloidaler Form intravenös injiziert. Vff. beobachteten die bekannten Veränderungen des Blutes, der Nieren, des Nervensystems u. Intestinaltractus. Bei der Leber schien die Gallenbildung vermindert zu sein. (Lancet **209.** 793—800. 1925. Liverpool, Frauenklinik d. Univ.) HÜCKEL.

Alexander Tscherkess, *Experimentelle Beiträge zur Pathologie des Gefäßsystems bei Bleivergiftung.* I. Mitt. *Über die Einwirkung von Bleisalzen auf die Gefäße isolierter Organe. Bleiessig* u. *Bleinitrat* 1 : 10 Millionen bis 1 : 1000 verursachen an isolierten Organen (Ohr, Niere, Milz) von Kaninchen Gefäßverengerung. Nieren- u. Milchgefäße sind stärker gegen Pb empfindlich (stärkere Verengerung) als periphere Gefäße. Anscheinend handelt es sich um Einw. auf die glatte Muskulatur der Gefäßwände. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **108.** 220—29. 1925. Charkow, Staatl. Med. Inst.) WOLFF.

C. Bachem, *Ein Fall von Rettichvergiftung.* Bericht über einen Fall von Rettichvergiftung, der auf eine Gallensteinkur eines Kurpfuschers zurückzuführen ist. Es wurde die aus 3—4 Rettichen bestehende Saftmenge (ca. 100—150 g) getrunken. Die Symptome, die auftraten, glichen klin. dem mehrfach beschriebenen Bilde einer Senfölvergiftung. (Klin. Wchschr. **4.** 2115—16. 1925. Bonn, Pharmakolog. Institut.) HÜCKEL.

Ernst Joël. *Beiträge zur Pharmakologie der Körperstellung und der Labyrinthreflexe.* XIII. Mitt. *Haschisch.* Hunde u. Katzen zeigen bei oraler Einverleibung

von *Extractum cannabis indicae* ein Vergiftungsbild, das hauptsächlich durch Schwankungen, Bewegungsarmut u. allgemeine Gehemmtheit gekennzeichnet ist. Die Regulationen für die Körperstellung bleiben fast unbeeinflußt. Es scheint sich überwiegend um einen Einfluß auf das Großhirn zu handeln. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **209.** 526—36. 1925. Utrecht, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Bruno Mendel und **Werner Engel**, *Über die Milchsäurebildner beim Magencarcinom.* Die „langen Bacillen" sind nicht Milchsäurebildner. Die B. dieser Säure im Mageninhalt des Krebskranken ist auf das glykolyt. Ferment der Krebszellen zurückzuführen. (Arch. f. Verdauungskrankh. **34.** 370—80. Berlin, Univ.; Ber. ges. Physiol. **31.** 933. Ref. BLOCH.) WOLFF.

H. D. von Witzleben, *Die Beeinflussung der Teercarcinombildung durch Insulin.* Horizontalretortenteer wirkt schneller Carcinom bildend beim Kaninchen als der gewöhnliche Steinkohlenteer. (Klin. Wchschr. **4.** 2115. 1925. Heidelberg, Samariterhaus.) HÜCKEL.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Ernst Richter, *Extraktdarstellung im luftverdünnten Raum.* Der App. besteht aus einer Porzellanschale mit ebenem Boden u. abgeschliffenem Rand u. einem dazu passenden Glashelm mit durchlochtem Gummistopfen. Ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, ca. 10 cm lang, schließt die Durchbohrung des Stopfens. Die W.-Strahlpumpe wird an die W.-Leitung angeschlossen. Zum Dichten zwischen Porzellanschale u. Glashelm dient Ungt. Glycerini, ebenso zum Einfetten des Glasrohrs u. des Glasansatzes der Pumpe. Zum ersten Eindampfen dünner Extraktbrühen verwendet man, wenn die Fl. zu groß ist, einen Siedekolben, der in ein Wasserbad von 40—50° gehängt ist, wo zunächst bis zum dicken Extrakt eingedampft wird. (Pharm. Ztg. **70.** 1348. 1925. Frankfurt a. M.) DIETZE.

N. Schoorl, *Über die Haltbarkeit von Calciumacetylsalicylat bei der Aufbewahrung.* Das Salz krystallisiert aus W. mit 4 Moll. W., verwittert an der Luft bald zu einer Substanz mit $3^1/_2$ Moll. W., die schnell Salicylsäure u. Essigsäure abspaltet. Die Best. des W. ohne Zers. gelang bei 50° neben P_2O_5. Die Zers. des Salzes beim Aufbewahren erfolgt durch das Krystallw., beginnt sehr langsam u. schreitet dann infolge des freiwerdenden Krystallw. beschleunigt fort. Das beste Mittel das Salz aufzubewahren, besteht darin, daß man das Präparat (Ascal) sofort nach Empfang in eine Flasche mit Kalkstopfen bringt, worauf der CaO von Zeit zu Zeit zu ersetzen ist. Hierdurch wird das Salz schließlich wasserfrei. Solange es noch klar l. bleibt, ist die Zers. nur gering. (Pharm. Weekblad. **62.** 1166—72. 1925. Utrecht. Univ.) GROSZFELD.

Giovanni Baldi, *Die Lösungen von Luminalnatrium in der pharmazeutischen Praxis.* Die Unzuträglichkeiten, die sich aus der hydrolyt. Spaltung des Luminalnatriums ergeben, lassen sich größtenteils vermeiden, wenn man wss. neutrales Glycerin als Lösungsm. benutzt. Sollen Alkaloidsalze zugesetzt werden, deren Basen in W. unl. sind, oder andere mit einem alkal. Medium unverträgliche Substanzen, deren Fällungsprodd. in Glycerin oder A. l. sind, so empfiehlt sich sie in einem dieser Mittel zu lösen u. der wss. Glycerinlsg. des Luminalnatriums zuzufügen. Substanzen von saurer Rk. sind möglichst vorher zu neutralisieren. Wo dies nicht angeht, empfiehlt sich das Luminalnatrium in A. zu lösen u. diese Lsg. der wss. Glycerinlsg. der anderen Salze zuzugeben. (Boll. Chim. Farm. **64.** 545—47. 1925. Bologna.) SPIEGEL.

Emerich J. Orsós, *Über eine neue, einfache Herstellungsmethode von Autovaccinen.* Vf. verwendet zur Herst. der Autovaccine das eigentliche Sekret im ursprünglichen Zustande samt Bakterien, Eiter u. Schleim in der Weise, daß in einem

Porzellantiegel von 10 ccm Durchmesser etwa 0,4—0,6 g *Yatren* 4—5 Min. lang mit einer entsprechenden Menge des betreffenden Sekrets verrieben werden. Er fügt dann 1—2 Tropfen aufgekochtes u. wieder abgekühltes W. hinzu, verreibt das Ganze, bis es breiig wird u. verdünnt mit gekochtem W. unter Umrühren bis auf etwa 8 ccm. Bei bakterienreichen Sekreten nimmt Vf. 2—3 Ösen voll, bei etwas chron. Veränderungen ein erbsengroßes Klümpchen. Das Mengenverhältnis zwischen Yatren u. W. bleibt immer das gleiche. Auf diese Weise stellte Vf. Vaccinen her, mit denen er bei Furunkulose, besonders aber bei Gonorrhoe, recht gute Erfolge erzielte. (Münch. med. Wchschr. **72.** 1823—26. 1925. Szolnok [Ungarn], Krankenh.) Fr.

W. Gaehtgens, *Über die Konservierung der Luesreagine.* Sicherer u. länger als durch Eintrocknung werden die Sera bzgl. der Luesreagine durch Zusatz von Desinfektionsmitteln als durch Eintrocknung konserviert. Zum Antrocknen eignen sich Leinen, Baumwolle u. Seide besser als Filtrierpapier, Asbestwolle u. Quarz; aber auch jene können die Reaktionsfähigkeit durchschnittlich nur bei $^2/_3$ der Seren bis zu 2 Monaten unverändert halten. Als Zusätze zu den Seren kommen wesentlich *Glycerin* u. *Chlf.* in Betracht, von denen das erste sämtliche Sera bis zu 4 Wochen fast unverändert hielt, während weiterhin die Reaktionsfähigkeit allmählich absank, aber langsamer als bei Chlf. Nach längerer Aufbewahrung treten in manchen mit den genannten Mitteln konservierten Seren Eigenhemmungen, in der Regel durch Thermolabilität ausgezeichnet, auf. Gegenüber der Sachs-Georgischen Rk. scheint die Wirksamkeit der Konservierung mit Glycerin u. Chlf. etwas schwächer als gegenüber der Wa.-Rk., aber auch dort der Eintrocknung deutlich überlegen, wobei aber Chlf.-Sera, zumal nach längerer Aufbewahrung, häufiger Neigung zu unspezif. Ausfällungen zeigen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. **96.** 119—31. 1925. Hamburg, Hyg. Staatsinst.) Spiegel.

C. A. Rojahn, G. Lemme und **G. Woltersdorff,** *Otosclerol. Otosclerol* ist ein Tablettenpräparat gegen Ohrensausen, das in der Hauptsache besteht aus 40% Na-NH_4-Phosphat, 50% KBr, 7% Cimicifugin, 3% Talcum. Hersteller: Münchener Pharm. Fbk., München 25. (Apoth.-Ztg. **40.** 1101—02. 1925. Braunschweig, Techn. Hochschule.) Dietze.

—, *Neue Arzneimittel.* (Apoth.-Ztg. **40.** 1143. 1925.) Dietze.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Allisatum Sandoz* (Chem. Fbk. Fritz Augsberger, Nürnberg), die an Kohle gebundenen wirksamen Bestandteile von Allium sativum in dragierten 0,55 g schweren Tabletten = 1 g frische Droge, darmberuhigend. — *Mitilax* (Dr. Joach. Wiersiek & Co., Berlin-Weidmannslust), reines Paraffinöl mit pflanzlichen Emulgierungsmitteln in fester Emulsion von Vanillepuddinggeruch. — *Riopan* (Byk-Guldenwerke, Berlin NW 7), Ipecacuanha-Alkaloide in HCl-Form (50%), 5 g = 100 g Droge, 1 Tablette = 0,05 g Droge, bräunliches Pulver. — *Salabrose* (Chem. Werke Grenzach, Berlin N 24), Tetraglucosan durch Polymerisation von Traubenzucker, $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot 2H_2O$, antiketogen u. eiweißsparend, bei Diabetes mellitus. — *Septamid Heyden* (Chem. Fbk. von Heyden, Radebeul), p-Toluolsulfonchloramid-Mg, Desinfektionsmittel. — *Vaglavine* (Schaerer-A.-G., Bern u. Dt. Vaglabor-Comp., Berlin-Schöneberg), Kombination von Milchsäure, Borsäure, Thymol u. einem Naphtholpräparat, Scheidendesinfiziens.

Dolantin (Höchster-Farbwerke, Höchst a. M.), 4-(β-Methoxyäthylamino)-benzoesäure-β-piperidinäthylmonohydrochlorid, dem Tutocain gleichwertig, von doppelter Wirksamkeit gegenüber Novocain, l. in W., mit Adrenalin kombinierbar, weniger giftig, keine Hyperämie, Ausbleiben des Injektionsschmerzes, mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. — *Methylantigen* (Labor. Calmette), aus Mischung von Reinkulturen menschlicher u. tier. (Rinder-)Tuberkelbacillen, das trockene Extrakt wird 12 Tage in CH_3OH eingelegt. — *Ozaenosan* I u. II (Behring-Werke, Marburg), ab-

geändertes Behringsches T.-A., subcutan gegen Ozaena. — *Pyotropin* I u. II (Lupusan G. m. b. H., Altona), zwei Fll., die als wesentliche Bestandteile K-Phenolat u. etwas Phenol enthalten. — *Pyotropinsalbe*, gleiche Teile Salicylsäure u. Na-Salicycat, neben Glycerin, Zucker u. Walrat, zur Lupus-Behandlung. — *Stuvkamp-Salz*, jetzt 3,75 K_2SO_4, 16,0 NaCl, 16,75 $NaHCO_3$, 30,55 Na_2SO_4, 32,0 $MgSO_4$, 0,95 Li_2CO_3, künstliches Brunnensalz.

Amphiolen-Äther cum Oleo Olivarum et Psicaino (MERCK, BOEHRINGER, Waldhof, KNOLL, Ludwigshafen), Aether et Ol. Olivar. ana 0,5 g, Psicain 0,01 g, zur Bronchitisbehandlung. — *Antimosanlsg.* (Chem. Fbk. VON HEYDEN, Radebeul), Sb-Komplexsalz, Lsg. ist keimfrei, intramuskulär u. intravenös bei multipler Sclerose. — *Brom-Nerovacit* (Apoth. A. HERBERT, Wallau bei Wiesbaden), KBr, NaBr, NH_4Br mit 0,2% Komponente von H_3PO_4 u. 1% Naphodyl, bei Neurose. — *Chlorsilber-Kieselsäure* (Chem. Fbk. VON HEYDEN, Radebeul), SiO_2 mit AgCl (0,5% Ag) überzogen, von großem Adhäsions- u. Desinfektionsvermögen. — *Erdheilsalz* (*Geosal*), in fl. Form, nach AUFRECHT ein erdiges Mineralwasser mit vorherrschendem Gehalt an Ca-Verbb. — *Möhringers Rheuma-Tabletten, Marke Dodo* (Apoth. HEINZ DORFF, Freiburg i. Br.), von 0,54 g Gewicht, enthalten nach AUFRECHT hauptsächlich Acetylsalicylsäure. — *Prolacta* (C. A. F. KAHLBAUM, Berlin-Adlershof), 24,8% Gesamt-Eiweiß, 0,78% Fett, 63,45% Kohlenhydrate, 0,09% Lecithin u. Mineralsalze, als Ersatz der Kuhmilch bei Dyspepsien der Kinder. — *Varicophtin* (Sächs. Serumwerk A. G., Dresden), 20%ig. NaCl-Lsg. mit Zusatz eines bezugsscheinfreien Anästhetikums, zur Verödung von Krampfadern, Ampullen zu 10 ccm. (Pharm. Zentralhalle **66**. 657. 673. 691—92. 1925.) DIETZE.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Antigen Strichler*, genau dosierte alkoh. Lsg. des giftigen Glucosides von Rhus Toxicodendron L., intramuskulär bei Rhus-Dermatitis. — *Antiphlogistine* (The Denver Chem. Mfg. Co., Berlin-Lichterfelde), eine Paste mit 50 g Bolus alba, 44 g Glycerin, 0,1 g Borsäure, 0,02 g Salicylsäure, 0,15 g Jod, Ol. menth. pip. u. Salicylmethylester. — *Antiponflüssigkeit*, 8% in W. gel. Citronensäure, Aroma- u. Farbstoff. — *Antiponpulver*, 1 g schwere Pulver aus rotgefärbter Citronensäure. — *Broncholinpillen Dr. Weise* (Dr. GEBHARD & Co.), Pix liqu., Benzoesäure, Ferrisalze, Ca u. H_3PO_4, Lecithin u. Pflanzenpulver, gegen Tuberkulose. — *Dolosan-Tabletten* (Dr. GEBHARD & Co.), Zucker, CaO, Stärkemehl u. peptonhaltiger Stoff (Fleischextrakt?), gegen Gicht, Ischias usw. — *Domopon* (Sanabo-Chinoin, Wien I u. Budapest), enthält 50% Morphin u. die Gesamtalkaloide des Opiums. — *Eulepsia-Tabletten* (Dr. GEBHARD & Co.), Lecithin, Stärkemehl, Zucker u. Talkum gegen Epilepsie. — *Eulithol* (Eulith-Ges. m. b. H., Berlin NW 40), Pfefferminzdestillat mit 60% A. — *Ictophysin Dr. K. Reicher* (C. M. G., Ges. f. Chem. Metallurg., Frankfurt a. M., Steinweg 9), in Isoampullen, gegen Gallensteine. — *Laxabram* (BRAM, Oelzschau bei Leipzig), 0,2 g schwere Tabletten, die Extr. Aloes Strychni, Bellad., Rad. Ipecac. u. Phenolphthalein enthalten, als Abführmittel. (Pharm. Zentralhalle **66**. 707—8. 1925.) DIETZE.

—, *Spezialitäten und Geheimmittel. Allisatin*, siehe Allisatum. — *Elastoplast* (LUSCHER & BÖMPER A.-G., Fähr a. Rh.), elast. Druckverband, *A* vollständig, *B* in Streifen gestrichen. — *Granugenol-Kapseln* (KNOLL A.-G., Ludwigshafen), Leimkapseln mit je 2 g Granugenol, gegen Fluor albus u. Colpitis. — *Pneumosyl* (Handelsvereinigung DIETZ & RICHTER — Gebr. LODDE A.-G., Leipzig u. Münster), 28% Ol. Olivar., 2% Calc. glycerinoph., 2% Menthoxol, 32% Aq. Calc., 2% Calc. phosphor. tribas., 6% Glycerin, 28% W., Volksheilmittel. — *Theorizan* (Nährmittelfbk. München, G. m. b. H., Charlottenburg 2), gerbstoffhaltige Nahrungsmittel u. Stärke, Soxhlet-Nährzucker, zur Behandlung von Darmleiden. — *Ulcrurisan, Lorolsalbe* (Chem. Fbk. Bavaria, Würzburg), Ammon. sulfoichthyol., Balsam. peruv. ana 2,5, Peps. borat. 3,5, Ol. Olivar. 5,0, Pasta Zinc. Lanolin. ana ad 100,0,

Acid. carbol. gtts V., gegen Ulcus cruris. — *Uralla* (Dr. M. Albersheim, Frankfurt a. M.), ein Hg-Präcipitat enthaltende Zubereitung, gegen Sommersprossen. — *Vermedical* (Chem. Fbk. Bavaria, Würzburg), Stuhlzäpfchen gegen Madenwürmer mit Alum. acet. et Bism. subjodogallic. q. s. m. f. c. ol. cac. suppositor. ana 1,5. (Apoth.-Ztg. **40.** 1040—41. 1925.) Dietze.

Felix Moses, *Einiges über Salbengrundlagen.* Zusammenfassende Darst. (Therapie d. Gegenwart **66.** 480—86. 1925. Berlin-Moabit, Städt. Krankenhaus.) Hückel.

Hans Schwarz, *Kosmetische Salbengrundlagen.* Solche dürfen vor allem nicht ranzig werden. Kennzeichnung der gebräuchlichen Materialien u. Beschreibung einer Anzahl von Spezialitäten auf Grund der Fachliteratur. (Seifensieder-Ztg. **52.** 795—96. 816—17. 1925.) Heller.

C. A. Rojahn und **G. Lemme**, *Kukirol-Fußbad. Kukirol-Fußbad* (Darsteller Kurt Krisp, Groß-Salze) enthält einen geringen Zusatz reduzierender Stoffe, z. B. Dextrin u. Spuren anderer Körper; es besteht in der Hauptsache aus 60% stark entwässerter, roher Soda u. 40% $NaHCO_3$. Die Zus. scheint öfters zu wechseln. (Apoth.-Ztg. **40.** 1154—55. 1925. Braunschweig, Techn. Hochsch.) Dietze.

N. S. Andersen, *Shoreaöl als Konstituens für Stäbchen.* Gegenüber einer Empfehlung von Duyster (Pharm. Tijdschr. v. Nederl. Indie **2.** 289), Shoreaöl (*Borneotalg* oder *Tengkawangfett*) zur Herst. von Suppositorien zu benutzen, berichtet Vf. über Verwendung zur Herst. von Urethrastäbchen (mit Protargol), wo es sich als Ersatz der damals knappen Kakaobutter, auch zu gleichen Teilen mit solcher gemischt, nicht bewährte, sondern den Patienten Schmerzen verursachte. — In einer Nachschrift weist **M. Duyster**, darauf hin, daß Shoreaöl von sehr verschiedenem F. (32 u. 45°) u. auch sonst sehr abweichenden Eigenschaften im Handel vorkommt, so daß aus Verss. mit nur einer Sorte keine Schlüsse gezogen werden können. (Pharm. Tijdschr. v. Nederl. Indie **2.** 369—73. 1925.) Spiegel.

George Harker, *Ausräucherung von Räumen mit Blausäure.* Bei der von Glen Liston (Chemistry and Ind. **44.** 367; C. **1925.** II. 231) empfohlenen Art eines Räucherapp. findet nur eine sehr schlechte Ausnutzung der HCN statt, da nur etwa 12% der theoret. Ausbeute daran wirksam sind. Bei einer Entw. der HCN unter vermindertem Drucke (30 mm) wird eine prakt. quantitative Ausbeute erreicht. (Journ. Soc. Chem. Ind. **40.** T. 182; C. **1921.** IV. 1080). (Chemistry and Ind. **44.** 847. 1925. Sydney.) Rühle.

Konrich, *Über die desinfizierende Kraft verschieden vergällten 70%igen Alkohols und des „Desinfex“.* Die Desinfektionskraft des 70%ig. Alkohols wird durch verschiedene Vergällungsmittel nicht beeinflußt. „Desinfex“ (Merz-Werke, Frankfurt a. M.) ist ein alkoholhaltiges Mittel, das hinsichtlich seiner Desinfektionskraft dem 70%ig. Alkohol gleichwertig ist. (Dtsch. med. Wchschr. **51.** 1733—34. 1925. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) Hückel.

G. Fical, *Über die bakterizide Wirkung von Lysokresol.* Lysokresol ist eine rotbraune, nach Phenol riechende l. bewegliche Fl. Seine Lsgg. sind je nach dem Grade der Konz. mehr oder weniger opalisierend. Die bakteriolog. Prüfung (Tabellen im Original) ergab eine starke Wrkg. gegenüber den angewandten Bakterien in den üblichen Konzz. von 1—5%. (Annali D'Igiene **35.** 799—801. 1925.) Gri.

Kurt Bode, *Sputum-Desinfektionsmittel.* Das seifenhaltige Desinfektionsmittel für Sputum enthält etwas weniger Alkali als das seifenfreie, dafür aber einen Zusatz von Seife, ist rasch u. klar in W. l. Quellung u. Zerfall des Sputums sind unter Einfluß des seifenhaltigen Mittels gut. Bei den Verss. kamen sehr dichter, dicker Schleim u. eiterreicher Auswurf zur Verwendung. Ein derartiges seifenhaltiges Präparat wird als *T. B. Bacillol* (von der Bacillol-Fbk., Hamburg) in den

Handel gebracht. Es ist billig u. in der von UHLENHUTH als richtig befundenen Zus. hergestellt. (Apoth.-Ztg. **40.** 1028. 1925.) DIETZE.

Niederlausitzer-Bad Reichenhaller Chemische Werke „Nibrag" A.-G., Berlin, übert. von: **Hans Potratz**, Werchow b. Calau, *Herstellung isotonischer Lösungen.* Man mischt Lsgg. von Neutralsalzen, wie NaCl, Na_2SO_4, Alkaliphosphaten, mit solchen von *Ce-Halogeniden.* — Beide Lsgg. müssen einem osmot. Druck von 1 at. entsprechen. Z. B. werden 0,2611 g reines NaCl in 100 ccm zweimal dest. W. gel. u. mit einer Lsg. von 2,3259 g CeJ_3 in 100 ccm zweimal dest. W. gemischt. Das Gemisch wird $^3/_4$—1 Stde. auf 65° erhitzt u. ist dann steril. — Analog verfährt man bei Verwendung von *NaJ* u. $CeCl_3$. Die ungiftigen isoton. Lsgg. finden in Form von subcutanen Injektionen bei Infektionskrankheiten therapeut. Verwendung. (**A. P. 1554027** vom 6/6. 1924, ausg. 15/9. 1925. SCHOTTLÄNDER.

G. F. Merson, Edinburgh, *Verbandstoffe.* Katgut wird mit Leinen-, Baumwoll-, Seiden-, Silber- oder anderen Metallfäden verflochten. (**E. P. 231037** vom 21/5. 1924, ausg. 16/4. 1925.) KÜHLING.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: **Hans Handowsky**, Göttingen), *Herstellung eines haltbaren, sterilen, kolloidalen Schwefel enthaltenden Präparates*, dad. gek., daß man die in bekannter Weise hergestellte, kolloidalen S enthaltende Gallerte in Ampullen füllt u. sterilisiert. — Man verwendet als Schutzkolloid *Gelatine* in solcher Konz., daß die kolloide S-Lsg. bei 15° eine Gallerte bildet u. erst bei ca. 35—37° sich verflüssigt. Die fl. Lsg. kann dann in die Injektionsspritze eingezogen u. vom Arzt injiziert werden. Z. B. werden SO_2 u. H_2S bis zur B. eines Nd. von S in W. eingeleitet. Das über dem Nd. befindliche S-Sol wird von jenem getrennt, durch allmähliche Zugabe von NaCl-Lsg. gefällt u. durch Zentrifugieren von der Mutterlauge möglichst befreit, hierauf noch feucht mit der entsprechenden Menge Gelatinelsg. unter gelindem Erwärmen bis zur B. einer homogenen Emulsion verrieben, in Ampullen gefüllt u. sterilisiert. — Leitet man in eine 10—15%ig. *Gelatine*lsg. oder eine 1,5—2%ig. *Agar*lsg. bei 50—60° H_2S u. SO_2, so entsteht eine kolloidale, beim Erstarren eine Gallerte bildende S-Lsg. (**D. R. P. 419779** Kl. 30h vom 26/10. 1922, ausg. 7/10. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Otto Schmatolla, Altona-Hamburg, *Darstellung eines Perubalsamersatzes*, dad. gek., daß man die harzartigen, aus den Radikalen der Kresotinsäuren u. der Benzoesäure bestehenden Verbb. in Benzylbenzoat oder in $C_6H_5CH_2OH$ löst. — Z. B. wird gepulvertes *kresotinsaures Na* in ein k. Gemisch von *Benzoylchlorid*, Bzl. u. A. langsam eingetragen, wobei die Temp. durch Kühlung auf ca. 35° gehalten wird. Unter Zusatz von $CaCO_3$ u. zeitweisem Umrühren läßt man noch 24 Stdn. stehen, erwärmt dann unter Zugabe von noch etwas Bzl. u. A. auf 60°, filtriert von den Ausscheidungen ab u. dest. die flüchtigen Bestandteile langsam ab. Beim Nacherhitzen des Rückstandes während einiger Stdn. bei 60° erhält man ein in der Kälte nur wenig fl., weiches *Harz*, das in Benzoesäurebenzylester oder $C_6H_5CH_2OH$ oder Gemischen beider gel. wird. Man erhält so einen dem Perubalsam ähnlichen Balsam, der gegenüber dem echten Balsam eine stärkere antisept. Wrkg. u. den Vorzug leichterer Verarbeitung zu Salben, Cremen u. anderen Präparaten aufweist. (**D. R. P. 419732** Kl. 30h vom 7/10. 1924, ausg. 7/10. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

U. S. Industrial Alcohol Co., West Virginia, übert. von: **William C. Moore**, Baltimore, Maryland, *Präparat zur Erzeugung von freiem Jod*, bestehend aus einer Jodalkaliverb., die gegebenenfalls noch O_2 enthält, (KJO_4 oder $NaJO_4$), u. einem sauren Mittel (entwässertes krystallisiertes $Al_2[SO_4]_3 5H_2O$). (**A. P. 1557266** vom 27/12. 1922, ausg. 13/10. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Dr. Gauff G. m. b. H. (Erfinder **Martin Berndt**), Stettin, *Herstellung unzersetzbarer und injizierbarer, zugleich Calcium- und Siliciumverbindungen*

enthaltender Lösungen für Heilzwecke, dad. gek., daß einer kolloidalen H_2SiO_3-haltigen Lsg. die Lsg. eines mit Säure, insbesondere mit HCl bis zur schwach sauren Rk. versetzten Ca-Salzes hinzugefügt wird. — Z. B. wird eine Lsg. von chem. reinstem *Na-Silicat* in in Quarzgefäßen dest. W. bis zur schwach sauren Rk. tropfenweise mit reiner HCl versetzt u. mit einer Lsg. von *glycerinphosphorsaurem Ca* in reinstem dest. W., die ebenfalls mit HCl bis zur schwach sauren Rk. versetzt wird, vereinigt. Soll das Prod. noch As enthalten, so gibt man zu der Fl. noch eine wss. Lsg. von *monomethylarsinsaurem Na*. Bei dem Verf. wird die B. von unl. Ca-Silicat vermieden. Die Lsgg. können subcutan u. intramuskulär dem Körper zur Behandlung von *Tuberkulose* zugeführt werden u. erleiden auch durch die CO_2 des Körpergewebes keine Zers., so daß Gewebsnekrosen vermieden werden. Zweckmäßig wird das Mittel in Tablettenform in den Handel gebracht, indem zunächst die H_2SiO_3 u. die Ca-Verb. in stark konz. Form wie oben gel. werden. Beim Vermischen der konz. Lsg. mit den anderen Tablettenbestandteilen wird sie von letzteren aufgesaugt, worauf das Ganze in Tablettenform gepreßt wird. (**D. R. P. 419676** Kl. 30h vom 5/5. 1923, ausg. 7/10. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Edwin C. White, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Herstellung von mercurierten Phthaleinen*. Man erhitzt l. Salze von Phthaleinen in wss. Lsg. mit frisch gefälltem HgO, bis das letztere gel. ist. — Es lassen sich sowohl unsubstituierte Phthaleine als auch solche verwenden, die neben einem anderen Substituenten mindestens eine unbesetzte o-Stellung zur Phenolhydroxylgruppe enthalten, wie Phenolphthalein, o-Kresolphthalein, Thymolphthalein, Fluorescein, Methylfluorescein, Gallein, Phenolsulfonphthalein, o-Kresolsulfonphthalein oder Thymolsulfonphthalein (vgl. LUBS u. ACREE, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 2772; C. **1917**. I. 811). Nach beendeter Mercurierung wird die Lsg. sorgfältig von etwa entstandenem Hg bezw. Hg_2O befreit u. im Vakuum zur Trockne eingedampft. Beispiele sind angegeben für die Herst. von *Oxymercuriphenolphthalein*, rötlichweißes Pulver, wird aus der wss. alkal. Lsg. durch Fällung mit CO_2 abgeschieden, da die Lsg. des Na-Salzes sich nicht unzers. eindampfen läßt. Zum Gebrauch muß die freie Oxymercuriverb. in möglichst wenig wss. NaOH gel. werden. — Na-Salz des *Oxymercurifluoresceins*, grüne Krystallkörner, ll. in W. — Na-Salz des *Oxymercuriphenolsulfonphthaleins*, dunkelrötlich braunes, in W. ll. Pulver. Die Prodd. finden in Form von Injektionen als *Antiluetica* therapeut. Verwendung. Die Lsg. des *Na-Salzes* des *Oxymercuriphenolsulfonphthaleins* muß hierfür mit so viel verd. NaOH versetzt werden, daß sie deutlich purpurrot gefärbt ist (hierzu vgl. auch A. P. 1535003; C. **1925**. II. 614). (**A. P. 1549942** vom 26/7. 1921, ausg. 18/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

George Louis Cousineau, Long Beach, California, V. St. A., *Herstellung von Hormonpräparaten. Testikeln* junger, frischgeschlachteter männlicher Säugetiere, wie Schafe, Ziegen, Rinder, Kaninchen, Affen oder Schweine, werden zerkleinert u. zu einem feinen Brei vermahlen. Diesen mischt man mit physiolog. NaCl-Lsg., der 10% absol. A. u. ½% reines Phenol bezw. H_3BO_3 oder Salicylsäure beigegeben sind, u. füllt das Gemisch in Ampullen. Das Prod. findet in Form von subcutanen oder intramuskulären Injektionen gegen die verschiedenartigsten Erkrankungen therapeut. Verwendung. (**A. P. 1554155** vom 24/7. 1923, ausg. 15/9. 1925.) SCHO.

František Raška, Brodek b. Prerau, *Herstellung von Knochenmehl zu Heilzwecken*, 1. dad. gek., daß als Grundlage Knochen verwendet werden, die unter Einhaltung von niedrigen, die Leimstoffe der Knochen nicht beschädigenden Tempp. (von weniger als 100°) nur entfettet, nicht aber auch entleimt werden. — 2. dad. gek., daß das die Leimstoffe enthaltende Knochenmehl mit verd. H_2SO_4 (30 bis 35° Bé.) aufgeschlossen wird, so daß die Leimsubstanz des Knochenmehles dabei nicht leidet. — Z. B. werden frische, gegebenenfalls desinfizierte Knochen mit leichtem Bzn. oder Bzn.-Dampf vorsichtig u. langsam entfettet. Hierauf mahlt man

die entfetteten Knochen fein u. versetzt sie mit einer solchen Menge verd. H_2SO_4 (30—35° Bé.), daß nur wenig chem. freie H_3PO_4 entstehen kann, läßt 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen, trocknet die M. u. vermengt sie mit vitaminhaltigen Stoffen, wie Getreidekeimen, Malz oder Malzkeimen. Das Prod. findet als Beigabe zu *Futtermitteln* bei gesunden u. an Rachitis oder Knochenerweichung erkrankten Tieren Verwendung. (Oe. P. **100717** vom 17/7. 1922, ausg. 10/8. 1925. Tschechoslowak. Prior. 26/5. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Königsberger Zellstoff-Fabriken und Chemische Werke Koholyt Akt. Ges., Berlin, *Baktericides und fungicides Mittel.* Zu dem Ref. nach E. P. 205827; C. **1925.** I. 723 ist nachzutragen, daß das durch Einw. von Cl_2 auf *Quebrachoextrakt* erhältliche *Prod. Staphylokokken* in Lsg. 1 : 1000 nach 4 Min., in Lsg. 1 : 10000 nach 64 Min., *chlorierter Eichenrindenextrakt* ebenfalls in Lsg. 1 : 1000 nach 4 Min. abtötet, während o-Chlorphenol in Lsg. 1 : 1000 Staphylokokken erst in 64 Min. abtötet, u. zur Abtötung nach 4 Min. sogar eine Lsg. von 1 : 100 erforderlich ist. (D. R. P. **419447** Kl. 30i vom 22/10. 1922, ausg. 29/9. 1925.) SCHO.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Harndesinficiens.* Hexamethylentetramin oder seine Salze werden mit Betainchlorhydrat u. gegebenenfalls geeigneten Zusatzstoffen gemischt. (Oe. P. **100727** vom 24/5. 1924, ausg. 10/8. 1925. D. Prior. 20/10. 1923.) KÜHLING.

G. Analyse. Laboratorium.

Otto Dafert, *Eine neue Mikrobürette.* Vf. beschreibt eine Verbesserung der Baagschen Bürette. Das Vorratsgefäß faßt 300 ccm, das Zuflußrohr u. das Büretten-rohr sind in ein weiteres Rohr eingeschmolzen. Der Hahn ermöglicht eine Verb. der Bürette mit dem Ausflußrohr (Titration) u. mit dem Zuflußrohr (Füllung). Die eine Seite des Hahngriffes ist verlängert, eine Klammer umfaßt den Hahn. Lieferant: PAUL HAACK, Wien IX, Garelligasse 4. (Chem.-Ztg. **49.** 917. 1925. Wien, Univ.) JUNG.

—, *Der verbesserte Extraktionsapparat nach Twisselmann mit automatischer Rückgewinnung des Lösungsmittels.* (Chem.-Ztg. **49.** 902. 1925. — C. **1925.** II. 1295.) JUNG.

A. Chaplet, *Praktische Bemerkungen für das Laboratorium. Zufallsdestillierblasen.* Es werden verschiedene Arten von Destilliergerät beschrieben, die alle in mehr oder weniger behelfsmäßiger Form hergestellt sind. (La Parfumerie moderne **18.** 201—03. 1925.) BARK.

E. Belani, *Das direkt anzeigende, selbstregistrierende neue Skalen-Viscosimeter der R. Jung A.-G. (nach Dr. Dallwitz-Wegner).* Abbildung u. Beschreibung dieses App., der die Ablesung in den verschiedenen gebräuchlichen Skalen erlaubt u. Temp.-Viscositätskurven selbsttätig registriert. Herst.: R. JUNG A.-G., Heidelberg. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45.** 592—93. 1925. Villach.) HELLER.

S. Timoshenko, *Analyse von Zweimetall-Thermostaten.* Vf. gibt eine mathemat. Theorie für die Biegung eines, aus 2 verschiedenen Metallen längsseitig zusammengelöteten Metallstreifens bei gleichmäßigem Erhitzen u. wendet die Ergebnisse auf die Konstruktion von Thermostaten an, die auf diesem Prinzip beruhen. (Journ. Opt. Soc. America. **11.** 233—55. 1925. Westinghouse Research Lab., East Pittsburg Pa.). FRANKENBURGER.

G. Rastelli, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte.* Die Methode beruht auf der B. eines gesätt. Dampfes innerhalb eines bestimmten Raumes, der von zwei Fll. gebildet wird, die sich in zwei graduierten Röhren gleichen Durchmessers befinden. Das Prinzip ist folgendes: hat man zwei Lsgg.,

die in demselben Lösungsm. verschiedene Substanzen in gleicher Konz. gel. enthalten, so enthält von diesen Lsgg. die, die die Substanz mit dem höheren Mol.-Gew. enthält, eine geringere Zahl von Moll. u. infolgedessen wird sie eine höhere Dampfspannung als die andere besitzen. Die Dampfspannungen der beiden Lsgg., die verschiedene Substanzen in gleicher Konz. enthalten, sind also proportional den Mol.-Geww. der gel. Substanzen (App. s. Original). (Gazz. chim. ital. **55**. 552—54. 1925. Bologna.) GOTTFRIED.

E. Gapon, *Über eine Bestimmungsmethode des Molekulargewichtes von Flüssigkeiten.* Vf. leitet für das Mol.-Gew. M, die D. d, den Kp. T_c, die Wärmeausdehnung α u. die Kompressibilität β folgende Beziehung ab: $M = \text{const.}\ d\ \beta \cdot T_c / \alpha)^{3/2}$. Die Konstante wächst proportional mit der Temp.; bei Zimmertemp. beträgt sie ca. $^3/_4$. (Journ. Chim. de l'Ukraine **1**. 481—89. 1925. Charkow.) BKM.

F. H. Mac Dougall, *Die Oberflächenspannungsbestimmung nach der Ringmethode.* Vf. widerlegt den Einwand KLOPSTEGS (Science **60**. 319; C. **1925**. I. 124), daß bei der Best. der *Oberflächenspannung* nach der Ringmethode die Werte gefälscht würden, wenn beim Herausziehen des Ringes aus der Fl. Tropfen an ihm hängen bleiben. (Science **62**. 290—91. 1925. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) HANTKE.

Ellwood B. Spear und **Robert L. Moore**, *Ein Mikrotom aus einem Mikroskop und einer Rasierklinge.* Eine prakt. Einrichtung, bei welcher das Heben des in Paraffin eingebetteten Präparates durch die Mikrometerschraube des Mikroskopes erfolgt. Nähere Angaben im Original. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 894. 1925. Pittsburgh [PA.].) GRIMME.

H. E. Marsh, E. Condon und **L. B. Loeb**, *Die Theorie des Radiometers.* Vff. diskutieren die theoret. Deutungen für die bei relativ hohen Gasdrucken arbeitenden Flügel-Radiometer, vor allem die Einsteinsche Theorie (vgl. Ztschr. f. Physik **27**. 1. [1924]), der gemäß für den Effekt nur die Gestalt u. Größe der Randpartieen der Flügel maßgebend sind. Ein Teil der nach dieser Ansicht sich ergebenden Beziehungen läßt sich experimentell bestätigen, während einige andere Folgerungen aus den Einsteinschen Formeln sich als irrig erweisen; jedenfalls sprechen aber auch die Verss. der Vff. für die ausschlaggebende Bedeutung der Randpartien der Flügel. (Journ. Opt. Soc. America **11**. 257—62. 1925. Berkeley, California Univ.). FRANKENBURGER.

George S. Forbes und **George R. Harrison**, *Der zusammengezogene Quecksilberbogen als eine Lichtquelle für photochemische Arbeiten.* (Vgl. Journ. Opt. Soc. America **10**. 1. **11**. 99; C. **1925**. I. 2032. II. 2076.) Intensität, Konstanz, Wirtschaftlichkeit, Wirksamkeit u. Lebensdauer der mit W. gekühlten Quecksilberlampe mit zusammengezogenem Lichtbogen werden mit denselben Eigenschaften der üblichen Quecksilberlampe verglichen. Der zusammengezogene Bogen liefert pro qmm eines äußeren Spalts eines Monochromators 30 mal so viel Energie wie der gewöhnliche Lichtbogen. Für quantitative Messungen kann die Strahlung des zusammengezogenen Bogens mit einer Thermosäule bestimmt u. die Energie durch graph. Integration daraus berechnet werden. Innerhalb der 1. Stde. verändert sich die Energie der Lampe bei λ 254 u. 5 Amp. um ca. 50%. Dieses Verhältnis wird mit zunehmender Zeit u. Wellenlänge u. mit abnehmender Stromstärke bedeutend kleiner. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2449—54. 1925.) JOSEPHY.

Henri George, *Zwei neue Quecksilberdampf-Bogenlampen.* Die aus Quarzglas hergestellten Lampen unterscheiden sich von den gebräuchlichen dadurch, daß sie außer dem Hg noch eines der Edelgase Ar, He oder Ne enthalten, wodurch das Zünden bei Wechselstrom sehr erleichtert wird, wenn der Gasdruck etwa 1 cm Hg beträgt. Das von den Lampen ausgehende Licht zeigt ein kontinuierliches Spektrum, auf dem die hellen Hg-Linien sichtbar sind, während das Spektrum des Edelgases nicht bemerkbar ist. Beschrieben u. abgebildet werden zwei Lampen, eine

kleinere für Wechselstrom vom Gesamtgewicht 93 g u. eine größere für Gleichstrom. (Ztschr. f. Instrumentenkunde **45.** 504—05. 1925.) BÖTTGER.

H. Schulz, *Über den Gebrauch von Lichtfiltern bei polarimetrischen Messungen.* Ein geeignetes Mittel zur Vergrößerung des bei polarimetr. Messungen unter Anwendung von Lichtfiltern durch den Polarisationsapp. in das Auge gelangenden Lichtstromes ist die W-Punktlampe (hergestellt von der Osram-Comm.-Ges.), bei welcher der Halbschatten sehr klein gewählt werden kann (0,3° Halbschattenwinkel). Indes ist dabei zu beachten, daß beim Vorhandensein endlicher Rotationsdispersion bei kleinen Halbschattenwinkeln selbst bei verhältnismäßig engen Filtern in den Gesichtsfeldhälften eines Polarisationsapp. recht starke Färbungen auftreten, die eine genaue Einstellung auf Helligkeitsgleichheit erschweren. (Ztschr. f. Instrumentenkunde **45.** 468—70. 1925. Berlin-Lichterfelde. Opt. Anstalt von GOERZ.) BÖ.

L. Biermaß, *Ein elektrischer Mikrotaster zur Zentrierung einer Krystallfläche in der Achse eines Spektrometers.* Beschreibung eines elektr. Mikrotasters, der beim Siegbahnschen Röntgenspektrographen eine Zentrierung der Krystallflächen bis auf wenige *X*-Einheiten (1 *X*-Einheit = 0,001 Å.) ermöglicht. (Ztschr. f. Instrumentenkunde **45.** 483—85. 1925. Amsterdam.) BÖTTGER.

André Blondel, *Über eine Modifizierung der photometrischen Methode von Lord Rayleigh, welche in der Photometrie mit einer durchscheinenden Vergleichsfläche verwendbar ist.* Beschreibung der Konstruktion eines, besonders für die Messung entfernter Strahlungsquellen geeigneten Photometers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 310—12. 1925.) FRANKENBURGER.

André Blondel, *Messung der photometrischen Ausbeute der optischen Apparate.* (Vgl. vorst. Ref.) Anleitung zur Best. der opt. Durchlässigkeit von photograph. Objektiven, Scheinwerfern, Lupen u. Mikroskopen mit Hilfe des l. c. beschriebenen App. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 449—53. 1925.) BIKERMAN.

P. P. Koch, *Über die Zuverlässigkeit der Angaben von Registrierphotometern mit Photozellen. Bemerkung zu einer Veröffentlichung von Rosenberg.* Gegenüber der Behauptung von ROSENBERG (Ztschr. f. Instrumentenkunde **45.** 313; C. **1925.** II. 1616), die von ihm beschriebenen Ermüdungs- u. Erholungsvorgänge an Photozellen bildeten auch für das registrierende Mikrophotometer des Vf. (WIED. Ann. **39.** 705 [1912]) eine nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle, wird ausgeführt, daß die Angaben des Mikrophotometers weder durch Ermüdungsvorgänge noch durch andere Störungen mit Fehlern behaftet sind, die über die beanspruchte Genauigkeit von rund 1% (bezogen auf die zur Erzeugung der zu messenden Schwärzung notwendige Lichtintensität) hinausgehen. (Ztschr. f. Instrumentenkunde **45.** 494—95. 1925. Hamburg, Univ.) BÖTTGER.

R. L. Hanson, *Ein neuer Strahlungsmesser-Typ.* Vf. schildert die Konstruktion eines sehr empfindlichen Strahlungsmessers. Er besteht aus einem, bis auf ein Eintrittsfenster sorgfältig verschlossenen, mit reflektierenden Wänden versehenen Kasten. Hinter dem Eintrittsfenster befindet sich ein Stückchen rußgeschwärztes Ag-Blech, welches durch die Strahlung erwärmt wird. Durch diese lokale Erwärmung entstehen Konvektionsströme der Gasfüllung des Apparates, welche ein kleines, an einem Quarzfaden hängendes Al-Blech tordieren. Bei sorgfältigem Schutz des App. vor Luftzug usw. zeigt er strenge Linearität zwischen Energiefluß der eintretenden Strahlung u. Ablenkung des Al-Bleches. (Journ. Opt. Soc. America **11.** 283—88. 1925. Ithaca, CORNELL Univ.) FRANKENBURGER.

Kenneth H. Goode, *Ein verbesserter, ununterbrochen anzeigender Wasserstoffionenmesser.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **44.** 26; C. **1922.** IV. 524.) Vf. beschreibt einen App., in dem eine Dreielektrodenvakuumröhre als Voltmeter dient, der auf einer Skala eines Milliampèremeters das Potential zwischen Elektroden anzeigt, wie sie gewöhnlich zu elektrochem. Arbeiten gebraucht werden. Der App.

entzieht der Stromquelle keine meßbaren Strommengen, er arbeitet ununterbrochen u. automat. Er ist besonders geeignet zur p_H-Best. bei Elektrotitrationen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2483—88. 1925. Pennsylvania, State Coll.) Josephy.

Yukichi Osaka, *Bemerkungen über die Normalitäten von Vergleichslösungen.* Es wurden Tabellen zur Red. des Vol. von Normallsgg. auf Tempp. von 15°, 20° u. 25° angegeben u. zwar für n. Lsgg. von *Oxalsäure*, *HCl*, HNO_3, H_2SO_4, Na_2CO_3 u. *NaOH*, für $^1/_{10}$ n. Lsgg. von Oxalsäure Na_2CO_3, *NaCl*, $AgNO_3$, $KMnO_4$, *NH₄CNS* u. für $^1/_{100}$ n. Lsgg. von NaCl, $AgNO_3$ u. $KMnO_4$. Außerdem ist eine Tabelle für *W.* vorhanden. (Memoires Coll. Science Kyoto Imp. Univ. **4**. 113—25. 1920. Sep.) Enszlin.

Yukichi Osaka und **Kinji Ando**, *Kaliumbioxalat und die Einstellung von Alkalinormallösungen.* Es wird eine Methode zur Herst. von reinem, wasserfreiem KHC_2O_4 auf Grund der Phasenregel vorgeschlagen. Berechnete Mengen von $H_2C_2O_4$ u. $K_2C_2O_4$ wurden in einem Erlenmeyerkolben bei 25° in einem Thermostaten erhitzt. Das erhaltene KHC_2O_4 erwies sich als rein. Es wird neben $H_2C_2O_4$ u. $KH_3(C_2O_4)_2$, die immer Krystallwasser enthalten, zur Einstellung von Alkalinormallsgg. empfohlen. (Memoirs Coll. Scie. Kyoto, Imp. Univ. **4**. 371—75. 1921. Sep.) Si.

K. Seiler, *Über Fixanalsubstanzen.* Die Fixanalsubstanzen zeigten bei $^1/_{10}$-n. HCl einen Minuswert von 1‰; $^1/_{10}$-n. NaOH zeigte flockige Ausscheidungen; $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ einen Fehler von —6‰. Die Fixanalmethode bedarf noch weiterer Verbesserungen u. weiteren Ausbaues. In einigen Merkblättern macht der Fabrikant darauf aufmerksam, daß die Laugen nicht carbonatfrei seien u. die Gewährung des Gehaltes auf einen Zeitraum von 6 Monaten beschränkt sei; für $KMnO_4$-Lsgg. wird jedesmaliges Umschütteln empfohlen; $Na_2S_2O_3$ ist mit ausgekochtem W. u. einigen mg Na_2CO_3 herzustellen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **63**. 577—79. 597—600. 1925. Bern.) Dietze.

Francis G. Benedict und **Edward L. Fox**, *Der Oxy-Calorimeter.* Der Oxycalorimeter bildet eine Kombination von Verbrennungskammer, Motorgebläse, Absorptionsvorrichtung mit Natronkalk u. einfachem Spirometer u. soll in techn. bezw. Nahrungsmittellaboratorien zur Best. des Energiewertes der verschiedensten Substanzen dienen. Die Verwendbarkeit wird an mehreren Beispielen gezeigt. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 912—18. 1925. Boston [Mass.].) Grimme.

W. Kohen, *Über Calorimeterbomben aus verschiedenem Material.* Die Bomben aus V_2A-Stahl (vgl. Roth, Brennstoffchemie **3**. 104; C. **1922**. II. 1231) haben den Erwartungen entsprochen, nur ist das Wärmeleitvermögen des Materials zu klein, so daß die Korrektur für den Wärmeaustausch groß wird. Vf. probt eine Bombe aus „Antinit" (16,5% Cr, 0,50% Si, 0,14% C, Mn-Spuren). Dies Material hat eine bessere Wärmeleitung u. die gleiche Säurefestigkeit wie V_2A; gegen H_2SO_4 u. Chlor ist das Material nach je einem Vers. resistenter als V_2A. Vf. hält eine zweiteilige Bombe von kleinem Gewicht u. geringer Höhe für das praktischste Modell. (Chem.-Ztg. **49**. 935—36. 1925.) W. A. Roth.

Elemente und anorganische Verbindungen.

A. Keschan, *Ein neues Abscheidungsverfahren der Oxalsäure mit basischem Wismutnitrat im Gange der qualitativen Analyse.* Das Verf. zur Abscheidung der *Phosphorsäure* mit $BiONO_3$ (Keschan, Ztschr. f. anal. Ch. **65**. 346; C. **1925**. I. 1769) im Gange der qualitativen Analyse ist auch zur Entfernung der *Oxalsäure* geeignet. — Die Abscheidung aus dem Filtrate der zweiten Kationengruppe gelingt am besten durch Kochen mit festem $BiONO_3$ aus 0,5 n. HNO_3-Lsg. Ein Überschuß an Halogenionen wird durch vorhergehendes Kochen mit konz. HNO_3 verjagt. — Zur Fällung von 2 Äquivalenten Oxalsäuren sind 3 Äquivalente $BiONO_3$ nötig. — In Ggw. von Fe''' oder Cr''' ist die Abscheidung unvollständig, gelingt aber nach

Red. von Fe''' zu Fe'', u. in bezug auf Cr nach Einführung eines $^1/_3$—$^1/_2$ Äquivalents an PO_4'''-Ion in die Fl. — Das Verf. ermöglicht die gleichzeitige Abscheidung zweier störender Säuren (H_3PO_4, $(COOH)_2$), sowie der restierenden Halogenionen, durch ein u. dasselbe Fällungsmittel. Ausführung: Das Filtrat der zweiten Kationengruppe wird fast bis zur Trockene verdampft, mit einigen ccm konz. HNO_3 versetzt, wieder verdampft, um HCl zu verjagen. Sind Cr u. Fe abwesend, so versetzt man gleich, um möglichst viel Bi in Lsg. zu bringen, die konz. Lsg. mit der nötigen Menge $BiONO_3$, verd. mit der 10—15fachen Menge W., kocht einige Min., verd. nochmals mit h. W. auf das doppelte Vol., läßt abkühlen, filtriert warm. Überschüssiges Bi wird im Filtrat mit H_2S gefällt. In Ggw. von Fe''' wird dasselbe, nach dem Verjagen der HCl u. Verd. der Lsg. mit der 10—15fachen Menge W., mit Hydrazinchlorid zu Fe'' reduziert. Ist Cr vorhanden, so versetzt man die Lsg. mit 1—2 ccm n. $(NH_4)_2PO_4$, um dann die Abscheidung durch Kochen mit $BiONO_3$ vorzunehmen. Sind $(COOH)_2$ u. H_3PO_4 gleichzeitig vorhanden. so verfährt man bei Ggw. von Fe u. Cr genau so, nur daß dann die Zugabe von PO_4'''-Ionen überflüssig ist. (Ztschr. f. anal. Ch. **67**. 81—86. 1925. Riga, Univ.) FREITAG.

A. Gutbier, *Fortschritte auf dem Gebiete der analytischen Chemie der Metalloide im Jahre 1924.* (Chem.-Ztg. **49**. 753—54. 758—60. 861—64. 869—72. 886—88. 906—08. 925—28. 1925.) JUNG.

Victor Lenher und **C. H. Kao**, *Die Trennung von Selen und Tellur.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 769. 772; C. **1925**. I. 2323. 2364.) *Se* u. *Te* können in salzsaurer, weinsaurer u. citronensaurer Lsg. mit Hilfe von *Hydroxylaminhydrochlorid* voneinander getrennt werden. Mit Hydroxylaminsulfat ist die Trennung nicht vollständig; beide Salze neigen dazu, Te mit dem Se auszufällen, was bei der Trennungsmethode von PELLINI (Gazz. chim. ital. **33**. 515 [1903]) dadurch vermieden wird, daß die Temp. unter 65° gehalten wird. Auch in oxalsaurer Lsg. ist die Trennung von Se u. Te mittels Hydroxylaminhydrochlorid möglich, aber die Ausführung ist viel komplizierter als in den oben genannten Lsgg. Nach Entfernung des Se aus den Lsgg. wird das Te mit SO_2 u. Hydrazinhydrochlorid ausgefällt. — Daß die Red. des $SeCl_4$ zu Se durch zahlreiche Reduktionsmittel über Se_2Cl_2 verläuft, kann an einem einfachen Vorlesungsvers. gezeigt werden. Wenn SeO_2 in konz. HCl im Reagensglas mit einer kleinen Menge eines Reduktionsmittels behandelt u. das Gemisch langsam erwärmt wird, wird in saurer Lsg. Se_2Cl_2 gebildet, an der rotbraunen Farbe kenntlich. Dann wird das Reagensglas durch laufendes W. gekühlt, u. sofort wird rotes, elementares Se gefällt durch Hydrolyse des Se_2Cl_2 in der Kälte. Beim Erwärmen löst sich das Se wieder unter B. von $SeCl_4$ u. der Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2454—61. 1925. Madison [Wisc.], Univ.) JOSEPHY.

W. D. Treadwell und **A. Köhl**, *Über die elektrometrische Titration des Fluorions.* Vorl. Mitt. Eine der wichtigsten Best.-Methoden des F beruht auf der maßanalyt. Best. als Na_3FeF_6 durch $FeCl_3$ mit KCNS als Indicator in einer gesätt. alkoh. Lsg. von NaCl. Bei dieser Methode ist jedoch der Umschlag nicht deutlich zu erkennen. Vff. schlagen eine potentiometr. Methode auf der gleichen Grundlage mit einer Ferroferriclektrode vor. Die möglichst konz. Fluoridlsg. wird mit festem NaCl gesättigt u. auf das doppelte Vol. mit 96%ig. A. verdünnt. Zur Rührung wird ein lebhafter Strom von CO_2 durchgeleitet. Nun wird mit 0,1 n. Lsg. von $FeCl_3$ titriert, welcher etwa 1% $FeCl_2$ zugesetzt ist. u. welche höchstens 0,01 n. freie HCl enthalten darf. Es lassen sich so Fluormengen bis 5 mg mit 0,5 mg Genauigkeit bestimmen. Es wird weiter noch die Möglichkeit der Best. des Fluors mit Al''' besprochen. (Helv. chim. Acta **8**. 500—09. 1925. Zürich. Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

H. Mende, *Bestimmung von Kieselsäure im Flußspat durch Behandlung mit Schwefelsäure.* Das Verf. nach BERZELIUS (vgl. LUNGE-BOCKMANN, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden) liefert zu niedrige u. ungleiche Ergebnisse. Das zweimalige Eindampfen wird vermieden, wenn man das Zinkoxydammon dem ersten Filtrat zusetzt. Durch Eindampfen unter Zusatz von H_2SO_4 wird SiO_2 vollständig unl. gemacht. Ebenso scheidet man aus der Carbonatschmelze SiO_2 durch Abrauchen mit H_2SO_4 ab. (Chem.-Ztg. **49**. 921. 1925. Dresden.) JUNG.

Hugo Freund, *Colorimetrische Bestimmungsmethoden einiger technisch wichtiger Metalle und Metalloide.* Zusammenstellung der colorimetr. Verff. zur Best. des Mo, V, Ti, Mn, Co, Fe, Cu, Bi, P, C, wie sie in hüttenmänn. Laboratorien angewandt werden, nebst Beschreibung eines durch die Anwendung des Albrecht-Hüfnerschen Prismas verbesserten Dubosqschen Colorimeters, welches von der Firma Leitz (Wetzlar) hergestellt wird. (Zentralbl. d. Hütten- u. Walzw. **29**. 499—502. 1925. Wetzlar.) BÖTTGER.

O. Kallauner, *Bemerkung zur Trennung kleiner Mengen Calcium von großen Mengen Magnesium.* Es gibt Oxalatmethoden, die für die Praxis gute Resultate ergeben. (Zement **14**. 781—82. 1925. Brünn.) WECKE.

P. Wenger und **M. Müller**, *Zur Trennung des Zirkoniums vom Eisen.* Die Trennung des Fe vom Zr durch Carbonatschmelze läßt sich bei Anwesenheit von viel Fe u. wenig Zr annähernd quantitativ gestalten, wenn man folgende Vorschrift einhält, Schmelzen der gut gemischten Oxyde mit der sechsfachen Menge Na_2CO_3 2 Stunden im offenen Pt-Tiegel. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in h. W., filtriert den Nd. ab, wäscht mit einer verd. Lsg. von NH_4NO_3, verascht u. glüht stark. Die Oxyde werden auf dem Wasserbad mit konz. HCl behandelt, dabei geht das Fe u. etwas Natriumzirkonat in Lsg. Das zurückbleibende ZrO_2 wird abfiltriert, mit verd. HCl gewaschen bis es vollkommen weiß erscheint. In dem Filtrat mit dem Eisen befinden sich etwa 0,5% des ZrO_2. (Helv. chim. Acta **8**. 512—513. 1925. Genf. Univ.) ENSZLIN.

R. A. Heindl, *Die quantitative Bestimmung des als Eisensilicilid in künstlichem Korund enthaltenen Eisens.* Man bestimmt das Gesamteisen, das als Eisensilicid oder Eisenoxyd vorliegt, durch Behandlung mit 20 ccm konz. Salpetersäure u. Flußsäure (3 : 1) in einem Platintiegel. Der getrocknete Rückstand wird mit 15 g Kaliumbisulfat bis zur Lsg. geschmolzen u. die abgekühlte Schmelze mit 200 ccm W. u. 20 ccm konz. Schwefelsäure bis zur Lsg. versetzt. Unlösliches wird filtriert u. der ganzen Behandlung nochmals unterworfen. In den vereinigten Lsgg. wird das Eisen mit H_2S reduziert u. Platin heiß gefällt. Nach Verjagung des H_2S wird das Eisen mit Permanganat titriert. — Eisenoxyd wird durch Kaliumbisulfatschmelze bestimmt. Die Differenz der beiden Eisengehalte entspricht dem als Silicid gebundenen Eisen. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **8**. 671—76. 1925.) SALMANG.

Heinrich Asmus, *Zur titrimetrischen Eisenbestimmung nach Jellinek und Winogradow.* Das Verf. von JELLINEK u. WINOGRADOW (Ztschr. f. angew. Ch. **36**. 440; C. **1924**. I. 75) hat sich zur Best. kleiner *Fe*-Mengen in Silicaten u. Legierungen mit kleinen Abänderungen brauchbar erwiesen. Die aus $NaHCO_3$ entwickelte CO_2 genügt bei kleinen Mengen nicht zur Verhinderung der Oxydation; es muß CO_2 in das mit einem Kautschukstopfen verschlossene Kölbchen eingeleitet werden. Die zugesetzte Indicatormenge war zu groß. Da zur Ausbleichung des Farbstoffes einige Minuten langes Kochen erforderlich ist, bestimmt man vorher durch einen colorimetr. Vergleich die ungefähr erforderliche Menge Thiosulfatlsg. (Österr. Chem.-Ztg. **28**. 168—69. 1925.) JUNG.

F. v. Bruchhausen und **E. Hanzlik**, *Die Bestimmung von Quecksilberchlorid.* Von den beiden von RUPP zur Best. des Hg in Hg-haltigen Arzneimitteln ausgearbeiteten Methoden gibt die jodometr. leicht Unterwerte. Vff. empfehlen als

Reduktionsmittel an Stelle des HCHO, der zuweilen das Hg in zu kompakter schwerlöslicher Form aus alkal. $HgCl_2$-Lsg. niederschlägt, Na-Arsenitlsg. bei Ggw. von $KHCO_3$. Anstatt der wenig haltbaren u. kostspieligen Jodlsg. gebrauchen Vff. zum Zurücktitrieren des überschüssigen Arsenits, das schon von anderer Seite (Vgl. MOLL: Chem.-Ztg. **1924.** 845; Papierfabr. **22.** 385; C. **1924.** II. 1990) vorgeschlagene sehr titerbeständige p-Toluolsulfonchloramid Na (= Chloramin der Chem. Fabrik v. HEYDEN Dresden-Radebeul). Die Resultate nähern sich bis auf 0,1—0,4% der Theorie. Vff. geben als Beispiel die Best. einer $HgCl_2$-Lsg. u. von Sublimatpastillen an. Anstatt mit Chloraminlsg. kann ohne Abänderung der Vorschrift mit $^1/_{10}$-n. J, oder nach GYÖRY in stark salzsaurer Lsg. mit $^1/_{10}$-n. $KBrO_3$ u. Methylorange als Indicator titriert werden. (Apoth.-Ztg. **40.** 1115—16. 1925. Marburg, Pharmaz. Univ. Institut.) ROJAHN.

Hubert Thomas Stanley Britton, *Elektrometrische Untersuchungen über die Fällung von Hydroxyden.* (I.—IV. Mitt.) I. *Anwendung der Wasserstoffelektrode auf die Fällung von Magnesium-, Mangan-, Ferro-, Kobalt-, Nickel- und Thoriumhydroxyd.* Vf. bestimmt durch elektrometr. Titration für eine Reihe von Metallen die zur Abscheidung ihrer Hydroxyde erforderliche [H'], die nach der Gleichung $L = [Me^{\cdot}]\cdot K_w/[H^{\cdot}]$ eine namentlich zur Kennzeichnung ihres analyt. Verh. zweckmäßige Möglichkeit einer Klassifizierung der Metalle auf Grund der Löslichkeitsprodd. L ihrer Hydroxyde bietet. Die H-Elektrode gibt bei geeigneter Herst. auch in alkal. Lsgg. befriedigende Resultate, bei Ggw. von SO_3'', $Pb^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ u. $Tl^{\cdot}$ ist sie jedoch unbrauchbar. — Die erste Mitt. enthält die Ergebnisse an Th-, Mg-, Mn-, Fe^{II}-, Co- u. Ni-Salzlsgg. unter Anwendung der H-Elektrode. Vf. findet den Hydrolysengrad von $^1/_{100}$-molaren Lsgg. von $Th(NO_3)_4$, $ThCl_4$ u. $Th(SO_4)_2$ bei 15° zu 5—6% im Widerspruch zu den erheblich höheren Werten von DENHAM (Journ. Chem. Soc. London **93.** 41; C. **1908.** I. 788); die EKK. waren zeitlich gut konstant. Die p_H, bei der die Fällung von $Th(OH)_4$ durch $^1/_{10}$-n. NaOH beginnt, ist in einem Konz.-Bereich von $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$-molar von der Th-Konz. nahezu unabhängig; sie beträgt für Lsgg. des Nitrats, Chlorids u. Sulfats 3,51—3,57, wobei je nach der Natur des Anions u. des Fällungsmittels (NaOH oder NH_4OH) 0,8 bis 2,2 Äquivalente Alkali erforderlich sind u. bleibt dann während des Zusatzes des größeren Teiles des Alkalis nahezu unverändert; mit Ausnahme von $Th(SO_4)_2$ stellen sich die Gleichgewichte im allgemeinen verhältnismäßig schnell ein. Die Ndd. enthalten bas. Salze, die in den späteren Stadien der Titration teilweise, bei $Th(SO_4)_2$ offenbar nur sehr langsam zersetzt werden; zur Erreichung des Neutralpunktes sind 3,2—3,6 Äquivalente NaOH erforderlich. — Im Gegensatz zu $Th(OH)_4$ beginnt die Abscheidung von $Mg(OH)_2$ u. $Fe(OH)_2$ aus $^1/_{40}$-molaren Lsgg. ihrer Sulfate, u. von $Mn(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ aus $^1/_{40}$-molaren Lsgg. der Chloride nach kurzem, steilem Anstieg der p_H auf Zusatz weniger Tropfen $^1/_{10}$-n NaOH; die Fällung erfolgt dann fast bis zum Ende bei nahezu konstanter p_H. Zur Neutralisierung werden auch hier weniger als die theoret. Alkalimengen verbraucht. Vf. gibt für die p_H, bei denen die Abscheidung der Hydroxyde beginnt u. für die daraus nach der Beziehung: $L = [Me^{\cdot}]\cdot K_w/[H^{\cdot}]$ berechneten Löslichkeitsprodd. L folgende Werte:

	$Mg(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Ni(OH)_2$	$Fe(OH)_2$
p_H . . .	10,61	8,85	6,92	6,81	5,77
L	$2,3 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-14}$	$1,6 \times 10^{-18}$	$8,7 \times 10^{-19}$	$4,5 \times 10^{-21}$

Trotzdem die Ndd. tatsächlich bas. Salze enthalten, stimmen bei $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$ u. $Fe(OH)_2$ die so gefundenen Löslichkeitsprodd. mit den nach anderen Methoden erhaltenen Zahlen anderer Forscher gut überein. — Überschlagsrechnungen der [OH'] von NH_3—NH_4Cl-Lsgg. zeigen, daß das Ausbleiben der Fällung

der Hydroxyde bei Ggw. von NH_4Cl nur bei Mg u. Mn durch Herabsetzung der [OH'] erklärt werden kann.

II. *Anwendung der Wasserstoffelektrode auf die Fällung der Hydroxyde von Zink, Chrom, Beryllium, Aluminium, zweiwertigem Zinn und Zirkon und ihre angeblich amphotere Natur.* Die 2. Mitt. behandelt die Fällung von Zn-, Cr-, Be-, Al-, Sn(II)- u. Zr-Salzlsgg. mit NaOH. Vf. findet dabei, daß unter den Hydroxyden dieser Metalle nur $Al(OH)_3$ wirklich amphoter ist. — Die Titrationskurve von $Al_2(SO_4)_3$ weist bei einem der B. von $NaAlO_2$ entsprechenden NaOH-Zusatz einen deutlichen Knickpunkt auf. Die Fällung von $Al(OH)_3$ beginnt bei $p_H = 4{,}14$, wenn die Lsg. die Zus. $Al_2O_3 \cdot 2{,}65\,SO_3$ erreicht hat, u. ist vollständig, wenn der Nd. aus $Al_2O_3 \cdot 0{,}15\,SO_3$ besteht; in einem gewissen Bereich scheint ein einheitliches Sulfat der von WILLIAMSON (Journ. Physical Chem. **27**. 284. 1923; C. **1923**. III. 1596) angegebenen Formel $Al_2O_3 \cdot 0{,}6\,SO_3$ auszufallen. Wiederauflösung beginnt unmittelbar, nachdem die der Verbb. $NaAlO_2$ entsprechende NaOH zugesetzt ist unter deutlicher Zurückdrängung der [OH'], was als Beweis für die Existenz von AlO_2' angesehen wird. — Die Titrationskurve von 0,02 molar $BeSO_4$-Lsg. hat im sauren Gebiet zwei Abschnitte; die beiden (OH)-Gruppen von $Be(OH)_2$ scheinen demnach ungleichwertig zu sein; der erste Knick bei $p_H = 5{,}69$, wo die Fällung beginnt, liegt bei ca. $^1/_2$, der zweite bei ca. 1 Äquivalent NaOH; konzentriertere Lsgg. können jedoch bis 2 $Be(OH)_2$ auf 1 $BeSO_4$ enthalten, ehe ein Nd. entsteht, wobei sich wahrscheinlich kolloid gel. bas. Aggregate aus $Be(OH)_2$-Partikeln u. SO_4'' bilden. Bei beendeter Fällung enthält 1 $Be(OH)_2$ noch 0,045 SO_3; der Nd. löst sich nicht vollständig, wenn der der Formel Na_2BeO_2 entsprechende NaOH-Zusatz nur wenig überschritten wird; auch andere Anzeichen für die B. von Alkaliverbb. fehlen. — Die Abscheidung von $Zn(OH)_2$ beginnt bei $p_H = 5{,}20$, woraus sich das Löslichkeitsprod. zu ca. 10^{-21} ergibt, d. h. bedeutend geringer als die in der Literatur mitgeteilten Werte; bei weiterem Alkalizusatz fallen bas. Sulfate aus, unter denen das Salz $ZnSO_4 \cdot 4\,ZnO$ wahrscheinlich ein chem. Individuum darstellt. Die Wiederauflösung des Nd. ist auch bei beträchtlichem Alkaliüberschuß unvollkommen; Knickpunkte treten weder bei $NaHZnO_2$ noch bei Na_2ZnO_2 auf, die [OH'] ist jedoch etwas geringer als in reiner NaOH. — Die Fällung von *violetten* $CrK(SO_4)_2$-Lsgg. beginnt bei $p_H = 5{,}34$, wenn die Zus. $Cr(OH)_4SO_4$ erreicht ist, dann fallen nacheinander 2 bas. Sulfate nahezu konstanter Zus. aus, die den von WILLIAMSON (l. c.) angegebenen Formeln nahekommt; bei vollständiger Neutralisation enthält der Nd. auf 1 Cr_2O_3 noch 0,25 SO_3. Im alkal. Gebiet verläuft die Kurve wie bei $Zn(OH)_2$.

Vf. versucht ferner, durch elektrometr. Titration der Lsgg. von *grünem* $CrK(SO_4)_2$, *blauem* u. *grünem* $CrCl_3$ Einblick in die Struktur dieser Verbb. zu gewinnen. Die grünen Lsgg. wurden durch 5 Min. langes Kochen der blauen u. rasches Abkühlen auf Zimmertemp. erhalten. Sie sind viel stärker hydrolyt. gespalten als die der gewöhnlichen Salze, nämlich bei 18° das grüne $CrCl_3$ in 0,0133 molarer Lsg zu 16,4 %, das grüne Sulfat in 0.0067 molarer Lsg. zu 28,7 %, gegenüber 1,62 % u. 2,16 % für die entsprechenden Lsgg. der n. Salze. In den blauen Lsgg. beginnt die Fällung bei Zusatz von ca. 1, in den grünen erst bei 1,2—1,4 Äquivalenten NaOH Die Absorptionsspektra gleich konz. Lsgg. von violettem Cr-Alaun mit überschüss. NaOH u. von grünem Cr-Alaun sind fast gleich u. enthalten zum Unterschied von den reinen Lsgg. des violetten Alauns eine breite gelbe Bande. Vf. lehnt die Wernerschen Strukturformeln ab u. nimmt an, daß die grünen Lsgg. bas. Komplexe von micellarer Struktur enthalten, in denen die negativen Bestandteile nur teilweise nach dem nebenstehenden Schema ionisierbar sind, womit auch die Beobachtungen über den Einfluß der [H'] u. der Anionen auf die Fällbarkeit des Cl durch verschiedene Ag-Salze leicht er-

$$\left[\begin{matrix} & (OH)_{3x} \\ Cr_{y+x+1} & R_{3x} \end{matrix}\right]^{\cdots} + 3R$$

klärt werden kann; die grüne Farbe beruht auf der Ggw. der kolloidal gel. Hydroxydteilchen.

Die auf NaOH-Zusatz in $SnCl_2$-Lsgg. entstehenden bas. Chloride flocken erst aus, wenn die hydrolyt. abgespaltene HCl fast vollständig neutralisiert ist; der Nd. hat dann die Zus. $SnCl_{0,14}(OH)_{1,86}$. Auf der alkal. Seite erfolgt sofort Peptisation. — $Zr(OH)_4$ wird durch NaOH nicht gel. Die Titrationskurve einer salzsauren Lsg. von bas. Zr-Chlorid (1 ZrO_2 : 1,737 Cl) hat einen deutlichen Knick, wenn noch 4 freie HCl auf 1 Zr vorhanden sind. Vf. sieht hierin einen Beweis für die Existenz eines wenn auch stark hydrolyt. gespaltenen Tetrachlorids $ZrCl_4$ u. gegen die B. von $Zr_2O^{\cdot\cdot}$-Radikalen. Der Fällung geht wieder die B. kolloidaler, opalescenter Lsgg. von teilweise dissociierten bas. Chloriden voraus, deren Zus. nach Zusatz des 2. Äquivalents NaOH nahezu konstant der Formel $Zn(OH)_{3,5} \cdot Cl_{0,5}$ entspricht. Die frisch bereiteten wss. Lsgg. des bas. Chlorids (1 ZrO_2 : 1.737 Cl) sind klar u. viel weniger hydrolyt. gespalten, als die bei der Titration erhaltenen trüben Lsgg. gleicher p_H. Der Hydrolysengrad scheint eine Funktion der Teilchengröße zu sein: Ggw. freier Säure erhöht die Dispersität. Eine schwefelsaure Lsg. von bas. Zr-Sulfat $ZrO_2 \cdot 2{,}10 SO_3 \cdot 2{,}29 H_2O$ gibt mit NaOH sofort einen Nd., nach Zusatz von 3 NaOH auf 1 $Zr(SO_4)_2$ ist die Fällung vollständig u. hat die Zus. $ZrO_2 \cdot {}^1/_2 SO_3 \cdot xH_2O$; jedoch erfolgt im alkal. Gebiet teilweise Zers. Die Tatsache, daß die Titrationskurve des Zirkonsulfats u. von H_2SO_4, dessen Konz. der Summe der freien u. $^3/_4$ der gebundenen Säure des ersteren entspricht, in der ersten Hälfte zusammenfallen, läßt schließen, daß die Zr-Sulfatlsgg. bas. Sulfat u. freie H_2SO_4 etwa im Verhältnis 1 $ZrO_2 \cdot {}^1/_2 SO_3$ auf $1^1/_2 H_2SO_4$ enthalten. Anzeichen für die B. von Zirkonylsulfat sind nicht vorhanden. Auch die von CHAUVENET (Ann. de Chimie [9] **13**. 59; C. **1920**. I. 873) auf Grund von Dichtemessungen behauptete Existenz verschiedener bas. Sulfate entspricht nicht den Tatsachen, da seine bei 200° getrockneten Salze nicht vollständig entwässert waren. Wird für die wirklich wasserfreien Verbb. das Verhältnis $ZrO_2 : SO_3$ gegen die D.D. aufgetragen, so entsteht eine gerade Linie.

III. *Anwendung der Wasserstoffelektrode auf die Fällungen in der Ceritgruppe der seltenen Erden und auf die Fällung von Yttriumhydroxyd.* Die Abscheidung der Hydroxyde der seltenen Erden aus den Lsgg. ihrer Salze durch NaOH beginnt bei folgendem p_H:

Mol/l	p_H	Mol/l	p_H	Mol/l	p_H
0,0133 $La(NO_3)_3$	8,35	0,0114 $PrCl_3$	7,05	0,0133 YCl_3	6,78
0,0133 $CeCl_3$	7,41	0,0133 $NdCl_3$	7,02	0,0121 $SaCl_3$	6,83

Da $Th(OH)_4$ schon bei $p_H = 3{,}6$ ausfällt, kann es leicht durch Basen oder Salze, die der Lsg. eine p_H zwischen 3,6 u. 6,7 erteilen (z. B. $Zn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ $Na_2S_2O_3$) von den Ceriterden getrennt werden; eine Trennung von Pr, Nd u. Y auf ähnlicher Grundlage ist dagegen unmöglich. Die Behauptung von HILDEBRAND (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 847; C. **1913**. II. 1165), daß die zur Abscheidung von $Nd(OH)_3$ erforderliche p_H von dem Salzanion abhängt, konnte nicht bestätigt werden. Bei sämtlichen Erden werden nicht die reinen Hydroxyde, sondern stark bas. Salze gefällt. Der Abscheidung von $La(OH)_{2,6}(NO_3)_{0,4}$ geht die B. kolloidaler Lsgg. bas. Partikeln voraus. — Wird die p_H, bei der die Fällung der Hydroxyde beginnt, als Maßstab für ihre Basizität angesehen, so liegen die untersuchten Erden im Gegensatz zu der üblichen Auffassung hinter Mg, zwischen Zn u. Mn u. zwar mit Ausnahme von La u. Ce etwa bei Co u. Ni. NH_4Cl in genügenden Mengen verhindert die Fällung von $La(OH)_3$.

IV. *Anwendung der Sauerstoffelektrode auf die Fällung der Hydroxyde von Quecksilber, Cadmium, Blei, Silber, Kupfer, Uran und dreiwertigem Eisen.* Zur Unters. von Lsgg. von Metallsalzen, bei denen die H-Elektrode nicht anwendbar

ist, bedient sich Vf. der O-Elektrode. Sind die p_H für zwei entfernte Punkte der Titrationskurve bekannt, so lassen sich die p_H des dazwischenliegenden Gebietes aus den beobachteten EKK. nach dem früher angegebenen Verf. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1572; C. **1924**. II. 2191) berechnen. Außer in U-Salzlsgg., wo die extrapolierte EK. der H_2-O_2-Kette ungewöhnlich niedrig, u. in $AgNO_3$, wo sie im Verlauf der Titration ungleich mäßig ansteigt, sind die aus der EK. der O-Elektroden gefundenen p_H-Werte auf etwa $^1/_2$ Einheiten genau. — Die Fällung von bas. Mercurichlorid beginnt bei $p_H = 7,4$ u. ist vollständig, wenn auf 1 Mol. $HgCl_2$ 1,5 Äquivalente NaOH kommen; es scheint zunächst ein definiertes Salz $HgCl_2 \cdot 3HgO$ zu entstehen, das aber durch Alkaliüberschuß teilweise zers. wird. — Aus $PbNO_3$ u. $CdCl_2$-Lsgg. fallen Verbb. der Zus. $PbNO_3 \cdot 3Pb(OH)_2 \cdot xH_2O$ bezw. $CdSO_4 \cdot 3Cd(OH)_2 \cdot xH_2O$ aus. Die $Pb(NO_3)_2$ trübt sich schon lange vor der Flockung durch B. kolloidal gel. bas. Partikeln. — Aus $AgNO_3$ entstehen keine bas. Salze. — Die Beschaffenheit der Fällungen aus $CuSO_4$-Lsgg. hängt von der Geschwindigkeit des NaOH-Zusatzes ab; das bei der Titration erhaltene amorphe bas. Sulfat erfordert zur vollständigen Abscheidung 1,47 Äquivalente NaOH, entsprechend der Formel $4CuO \cdot 1SO_3 \cdot xH_2O$. — Die Titrationskurve salpetersaurer Lsgg. von Uranylnitrat hat den 1. Knick, wenn die freie HNO_3 bis auf die zur B. von $U(NO_3)_6$ erforderliche Menge neutralisiert ist, den 2., wenn die Zus. der Lsg. $U(NO_3)_{2,38} \cdot (OH)_{3,62}$ beträgt, den 3. bei $p_H = 4,2$, wo die Abscheidung eines Nd. $U(NO_3)_{1,08} \cdot (OH)_{4,92}$ beginnt; die Fällung ist vollständig, ehe die Zus. $U(OH)_4$ erreicht ist. Oberhalb p_H = ca. 3,7 werden die Lsgg. zunehmend dunkler gelb; wahrscheinlich infolge der Ggw. kolloidal gel. bas. Aggregate aus $U(OH)_4$ u. bas. Salz. Für die Entstehung solcher Komplexe spricht auch die Änderung der Farbe u. Leitfähigkeit von Uranylnitratlsgg. beim Stehen u. die B. dunkelgelber, klarer, gegen geringen NaOH-Überschuß ziemlich beständiger, aber durch KCl ausflockbarer Lsgg. beim Erhitzen von Uranylsalzlsgg. Anhaltspunkte für die Existenz von $UO_2^{\cdot\cdot}$ u. von Diuranaten fehlen. — Die Farbe von $FeCl_3$-Lsgg. geht bei NaOH-Zusatz allmählich von gelb in rot über, bei $p_H = 3$ tritt Trübung, bei $p_H = 6,6$ Fällung eines bas. Chlorids $Fe(OH)_{2,85} \cdot Cl_{0,15}$ ein. Kurze Zeit zum Sieden erhitzte $FeCl_3$-Lsgg. sind gegen Alkali beständiger als k. bereitete. Die mit der Basizität zunehmende Farbtiefe führt Vf. wieder auf die B. kolloidaler, allmählich wachsender $Fe(OH)_3$-Komplexe zurück; freie Säure erhöht ihre Dispersität u. damit ihre Stabilität. Aus dem p_H-Wert bei beginnender Trübung ergibt sich für das Löslichkeitsprod. des $Fe(OH)_3$ $10^{-37,7}$, in Übereinstimmung mit JELLINEK u. GORDON (Ztschr. f. physik. Ch. **112**. 235; C. **1924**. II. 2731).

Wird die zur Abscheidung der Hydroxyde erforderliche p_H als Maß für die Basizität der Metalle angesehen, so steht im Gegensatz zu der auf die elektrolyt. Potentiale begründeten Reihenfolge Pb hinter Mg, Zn hinter Hg u. Al hinter Cr, $Al(OH)_3$ u. $Cr(OH)_3$ sind schwächere Basen als $Mn(OH)_2$. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2110—20. 2120—41. 2142—47. 2148—59. 1925. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) KRÜGER.

Alan Richard Powell und **Walter Raymond Schoeller**, *Untersuchungen über die analytische Chemie von Tantal und Niob und ihre mineralischen Vorkommen.* — IV. *Ein neues Verfahren zur Trennung von Tantal und Niob.* — V. *Nachweis und Bestimmung von Tantal in Verbindungen des Niobs.* (III. vgl. SCHOELLER u. WATERHOUSE, Analyst **49**. 215; C. **1925**. II. 1613.) IV. Das neue Verf. beruht auf der unterschiedlichen hydrolyt. Dissoziation zwischen Oxalotantal- u. Oxaloniobsäure in Ggw. von Tannin in schwachsaurer Lsg., eine Rk., die von den Vff. 1920 entdeckt u. seitdem zu einer quantitativen Trennung ausgearbeitet wurde. Es werden keine Fluoride oder alkal. Lsgg. verwendet. Die Schmelze mit Pyrosulfat geschieht in einem Silicatiegel. Der Hauptvorteil des Verf. besteht

darin, daß gefärbte Ndd. erhalten werden, die Schlüsse auf die Zus. zulassen. Der Chemismus des Verf. wird eingehend erörtert. Es wird kurz derart verfahren: Man schmilzt 0,25—0,5 g der gemischten Oxyde (es sollen höchstens 0,25 g Tantaloxyd zugegen sein) mit 3—6 g entwässertem K-Pyrosulfat u. laugt die k. Schmelze durch Kochen mit einer gesätt. Lsg. von 2—4 g NH_4-Oxalat aus. Diese Lsg., die 0,1 g der Oxyde in 100—150 ccm enthält, wird nun sd. mit 10 ccm einer frisch bereiteten 2%ig. Tanninlsg. behandelt; entsteht bald eine bleibende Trübung oder ein Nd., so ist genügend Säure vorhanden, andernfalls wird mit $^1/_2$-n. NH_3 bis zur B. eines Nd. titriert. Eine orange oder rötliche Färbung zeigt an, daß Nb im Überschusse zugegen ist, während ein schwefelgelber Nd. anzeigt, daß Ta_2O_5 etwa $^1/_3$ oder mehr der Oxyde beträgt. Durch Wiederholung des Verf. an den erhaltenen Ndd. wird die Trennung erreicht. Die Ausführung des Verf. u. seine Brauchbarkeit wird eingehend erörtert. — V. Die Reduzierbarkeit von Nb_2O_5 zu einem stark gefärbten niederen Oxyde ist geeignet zum Nachweise geringer Mengen Nb in Ta-Verbb., umgekehrt ist für den Nachweis geringer Mengen Ta in Nb-Verbb. die B. des Fluoroxytantalats, $K_4Ta_4O_5F_{14}$ (unl. weißes Pulver), durch Kochen einer Lsg. von K-Fluortantalat, brauchbar. Vf. erörtern die geringe Eignung der üblichen qualitativen Proben auf Ta. Das Tanninverf. der Vff. zur Trennung von Ta u. Nb ist auch anwendbar zum Nachweise geringer Mengen von Ta in Nb-Verbb. u. zur sicheren Erkennung beider Elemente im Gemische miteinander. (Analyst **50**. 485—98. 1925.) RÜHLE.

F. Krauß und **H. Deneke**, *Über die Trennung des Palladiums von Platin.* Verschiedene zur Trennung von Pt u. Pd angegebene Methoden werden nachgeprüft u. besprochen. Als am zweckmäßigsten zur Trennung eines Gemenges von Pt u. Pd, das sonstige Beimengungen nicht enthält, wird auch für größere Mengen folgende Methode empfohlen. Die Lsg. beider Metalle ist zur völligen Vertreibung der HNO_3 mehreremals mit konz. HCl abgeraucht, der Rückstand in HCl gel. u. die Lsg. mit etwas überschüssigem NH_4Cl zur Trockene verdampft. Der Rückstand mit W. aufgenommen u. k. gesätt. NH_4Cl-Lsg. zugegeben. Nach kurzem Stehen wird das ausgeschiedene Ammoniumhexachloroplateat abfiltriert, so lange mit einer gesätt. NH_4Cl-Lsg. gewaschen, bis diese wasserklar abläuft u. zum Schluß mit 96%ig. A. gewaschen. Nd. mit h. W. aufgenommen u. zur sd. Lsg. Na-Formiat gegeben. Der entstehende Pt-Mohr gründlich mit h. verd. HCl gewaschen u. im sorgfältig gereinigten u. getrockneten H_2-Strom bis zur Gewichtskonstanz geglüht. — Filtrat vom Ammoniumhexachloroplateat mit Na_2CO_3 neutralisiert, mit Na-Formiat versetzt u. der abgeschiedene Pd-Mohr, nach gründlichem Waschen mit h. W., wie oben beschrieben, weiter behandelt. (Ztschr. f. anal. Ch. **67**. 86—96. 1925. Braunschweig, Techn. Hochschule.) FREITAG.

Wm. E. Baulieu, jr., *Schnellbestimmung von Phosphor in Bronze.* Nach Verss. des Vfs. gibt die Methode von GOETZ, bei der in besonderen Gefäßen das Volumen des abzentrifugierten Mo-Nd. abgelesen wird, gut brauchbare Resultate. Im Original 1 App. zur gleichzeitigen Ausführung von 4 Beststs. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 908. 1925. Bridgeport [Conn.].) GRIMME.

Max Schmidt, *Beitrag zur Bestimmung kleiner Selenmengen in sulfidischen Mineralien.* Das Erz wird in konz. HCl + HNO_3 gelöst, SiO_2 abgeschieden, mit H_2SO_4 das Pb ausgefällt u. H_2S ins Filtrat geleitet. Aus dem Niederschlag wird das As mit Hilfe von $(NH_4)_2CO_3$, der Rest mit HCl + HNO_3 gelöst u. aus der Lsg. das Au, Pt u. Se mit $SnCl_2$ gefällt. Die $SnCl_2$-Lsg. enthält 100 g $SnCl_2$ in 1000 ccm konz. HCl. Die quantitative Best. erfolgt durch Vergleichen mit Lsgg. bekannten Se-Gehaltes, die auch mit $SnCl_2$ gefällt wurden. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,025 mg Se. (Metall u. Erz **22**. 511—12. 1925. Berlin.) LÜDER.

Herbert Rose, *Graphische Analyse von Konzentraten.* Es werden Tabellen aufgestellt, welche gestatten in Mischungen von *Pyrit*, *Chalkopyrit* u. Gangart den Gehalt an jedem der einzelnen Mineralien festzustellen, wenn von den vorhandenen Stoffen Cu, Fe, S, SiO_2 zwei bestimmt sind. In Systemen mit 3 Mineralien, beispielsweise *Bleiglanz*, Pyrit u. *Zinkblende* müssen 3 Bestandteile bekannt sein, um den Gehalt an den drei Mineralien sowie den Bestandteilen sofort ablesen zu können. (Engin. Mining Journ. Press **120**. 565—68. 1925.) ENSZLIN.

B. Szilard, *Über eine neue Methode zur Unterscheidung der gezüchteten Perlen.* Die gezüchteten Perlen unterscheiden sich von den echten durch ihren größeren Gehalt an Perlmuttersubstanz. Diese Eigenschaft macht sich in der größeren D. der gezüchteten bemerkbar. Durch entsprechende Verdünnung schwerer Lsgg. gelang die Unterscheidung in allen Fällen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 413 bis 14. 1925.) ENSZLIN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Hugo Bernhardt, *Über die Bestimmung kleinster Bleimengen in Organen und über Veränderungen stark verdünnter wäßriger Bleinitratlösungen.* Die Best. kleinster Pb-Mengen in tier. Organen erfolgt nach Zers. der organ. Substanz mittels Euchlorin oder oxydierender Schmelze, durch Ausfällung des Pb als Sulfid, Oxydation zu Sulfat. Auflösung in Na-Acetat u. Abscheidung von PbO mittels Elektrolyse. — Ca. 200 ccm Elektrolytfl. werden mit 10 ccm 6%ig. HNO_3 versetzt mit 2,8—3,2 Volt u. 0,2—0,3 Amp. 1—2 Stunden elektrolysiert. Temp. 70—80°. Kathode Pt-Blech 5,5 × 2 cm. Anode Pt-Ir-Netzelektrode, 600—1000 Umdrehungen in der Min. Nach Beendigung der Elektrolyse Anode 2mal in dest. W. tauchen u. dann sofort in eine 5%ig. KJ-Lsg., die mit einigen Tropfen CH_3COOH angesäuert wird. Das braune PbO_2 verwandelt sich in gelbes PbJ_2. Ist dies erreicht, so wird die Elektrode einige Sek. in k. 30%ig. Na-Acetatlsg. getaucht, wobei sich PbJ_2 löst. Elektrode mit k. dest. W. abwaschen. KJ-Lsg., Na-Acetatlsg., u. letztes Waschwasser werden im Erlenmeyer mit n/1000 $Na_2S_2O_3$-Lsg. entfärbt u. mit n/1000 J-Lsg. auf Blau zurücktitriert. — In verd. wss. Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ (10 mg Pb im ccm), die sich in Glasgefäßen befinden, tritt schon nach wenigen Tagen eine Veränderung der Pb-Konz. ein, die zwar zum Teil auf einer Entmischung, zu einem beträchtlichen Teil aber auch auf Umsetzungen mit der Glaswand beruht. Bei einer Lsg., die bei der Herst. 10 mg Pb im ccm enthielt, wurde bei der Unters. nach einem Jahre, wobei der Pb-Geh. nach 3 verschiedenen Methoden bestimmt wurde, als Mittelwert noch 2,6 mg Pb im ccm gefunden. Bei Verss. von 6—600 Tagen Dauer u. Konzz. von 0,17—10 mg Pb im ccm, war stets eine Abnahme des gel. Pb festzustellen, die zwischen 4,4 u. 77,3% der ursprünglich vorhandenen Mengen schwankte. Auch eine Entmischung von *$Pb(NO_3)_2$*-Lsgg. gleicher Konz. ließ sich beobachten, wobei, falls die Lsgg. mit ausgekochtem W. hergestellt waren, eine Anreicherung des Pb in den unteren Schichten stattfand. (Ztschr. f. anal. Ch. **67**. 97—105. 1925. Kiel, Univ.) FREITAG.

R. Feulgen und **K. Imhäuser**, *Über die für die Nuclealreaktion und Nucleal-färbung verantwortlich zu machenden Gruppen.* II. Mitt. *Nebst Bemerkungen zur Darstellung des Oxymethylfurfurols.* (I. vgl. FEULGEN u. VOIT, Ztschr. f. physiol. Ch. **137**. 272; C. **1924**. II. 1207). Entgegen der Ansicht von STEUDEL u. PEISER (Ztschr. f. physiol. Ch. **132**. 298; C. **1925**. I. 94) hat die *Nuclealrk.* mit jener Gruppe von Kohlehydraterkk., die auf der B. von Oxymethylfurfurol beruhen, nichts zu tun. Die B. von *Oxymethylfurfurol* erfolgt erst bei stärkerer Einw. von HCl, bei welcher sich die Zellstruktur auflöst. Zudem ist die Farbrk. viel weniger empfindlich, während bereits 0,5 mg partiell hydrolysierte Thymonucleinsäure mit dem Reagens eine tief violette Färbung aufweisen. Gegen die Intensität der beiden Rkk. spricht

auch die Verschiedenartigkeit der Farbnuance u. die Unbeständigkeit der Oxymethylfurfurolfärbung. Die der Nuclealfärbung zugrunde liegende Verb. — die Thyminsäure — ist dagegen viel labiler als das Oxymethylfurfurol u. zersetzt sich unter den Bedingungen, bei welchen letzteres entsteht. Anilinacetat gibt in einer Lsg. von Oxymethylfurfurol eine orangerote Färbung, jedoch nicht mit Thyminsäure. Essigester, in dem Oxymethylfurfurol l. ist, vermag partiell hydrolysierter *Thymonucleinsäure* die farbstoffgebenden Körper nicht zu entziehen. Rohr- u. Malzzucker geben unter den Bedingungen der Nuclealrk. keine Rotfärbung. Vff. halten daher an der Spezifität der Nuclealrk. fest. Nur das *Plasmalogen* u. das *Plasmal* (vgl. FEULGEN u. VOIT, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **206**. 389; C. **1924**. I. 1408) zeigen eine analoge Färbung, die sich aber bei Innehaltung der angegebenen Bedingungen von der Nuclealfärbung unterscheiden läßt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 1—16. 1925. Gießen, Univ.) GUGGENHEIM.

Erich Loewy, *Erfahrungen mit dem Bezssonoffschen Reagens (BR.) auf Vitamin C.* Die schnell u. einfach ausführbare Farbrk. auf Vitamin C nach N. BEZSSONOFF (Biochemical Journ. **17**. 1923; C. **1923**. IV. 566) stimmt, von wenigen Ausnahmen abgesehen, mit den in Tierverss. u. klin. Beobachtung gefundenen Angaben überein. Milch scheidet für die Unterss. nach BEZSSONOFF (infolge besonderen physikal.-chem. Verh. des Mediums?) aus. Die Stärke der Farbrk. entspricht anscheinend dem wirklichen Gehalt an Faktor C. Die Farbrk. auf das antirachitische Vitamin konnte bisher nie beobachtet werden. (Münch. med. Wchschr. **72**. 1780—81. 1925. Köln. v. Oppenheimsches Kinderhospital.) HÜCKEL.

Hugo Sellheim, *Ansätze zur Verbesserung der Blutuntersuchung.* (Vgl. Vox Medica **1**. 128; C. **1925**. II. 1078.) Modifikation der Abderhaldenschen Rk., der Organextraktserumrk. u. der Trübungsrk. (Klin. Wchschr. **4**. 2049—53. 1925. Halle, Frauenklinik.) HÜCKEL.

—, *Normal-Hämometer mit unveränderlicher Vergleichsfarbe D. R. P. D. R. G. M.* Bei dem *Hämometer* (Hersteller: F. HELLIGE & Co., Freiburg i. Br.) dient eine in Farbton u. -tiefe auf mit HCl versetztes n. Blut eingestellte Doppelplatte als Vergleichsfarbfeld. Die Farbfelder liegen ohne Trennungslinie nebeneinander. — Der Hämometervorsatz dient zur Verwendung an einem Hämometergestell nach SAHLI: Durch eine Helmholtzsche Doppelplatte, hälftig aus Massivfarbglas, wird die breite Leiste des Gestells aus dem Bildfeld entfernt, so daß Blutlsg. u. Farbfeld nebeneinander erscheinen: Die App. werden mit Meßröhrchen ausgestattet, die eine weiße Skala zur Ablesung der alten Sahlieinheiten u. eine rot eingefärbte Skala für korr. % Hämoglobinwerte besitzen. (Glas u. Apparat **6**. 114—16. 1925.) JUNG.

Robert Viner Stanford und **Arnold Herbert Maurice Wheatley**, *Die Bestimmung der Phosphorbestandteile im Blut.* Die Methode von BELL-DOISY, modifiziert von BRIGGS, ist unter gewissen Bedingungen brauchbar. a) *Best. vom anorgan. P.*: 20 Vol. Blut oder Plasma oder Blutkörperchenbrei werden mit 60 Vol. 1%ig. CCl_3-COOH-Lsg. gemischt, 17 Vol. 20%ig. CCl_3-COOH-Lsg. u. 3 Vol. W. zugesetzt. Zu 10 ccm des Filtrats fügt man 0,5 ccm KH_2PO_4-Lsg., die 0,08 mg P. im ccm enthält. Man setzt nacheinander je 1,5 ccm 1. einer Lsg. von 25 g molybdänsaurem NH_4 in 300 ccm W. mit 75 ccm konz. H_2SO_4, die zuvor mit 125 ccm W. verd. waren, 2. einer 1%-Lsg. von Chinon, 3. einer 20%ig. Lsg. von Natriumsulfit hinzu. Die gleiche Menge der 3 Lsgg. setzt man zu 10,5 ccm Standardlsg. (Sie besteht aus: für Blut 72 ccm. a) KH_2PO_4-Lsg., von der 1 ccm 0,06 mg P enthält. 74,4 ccm b) CCl_3COOH-20%ig., c) 357,6 ccm W.; für Plasma a) 72, b) 91,2 c) 340,8 ccm; für Blutkörperchen a) 72, b) 57,6, c) 374,4 ccm.) Colorimetr. Vergleich nach 30 Min. B. *Best. d. Gesamt-P.*: 0,4 ccm Blut oder 0,25 ccm lackfarbene Blutkörperchenemulsion + 0,25 warmen W. oder 1,5 ccm Plasma werden mit einem

Gemisch von 1 Teil konz. H_2SO_4 u. 2 Teilen konz. HNO_3 zersetzt. Auffüllen auf 15 ccm. Zu 10 ccm + 0,5 ccm W. dieselben Zusätze wie bei A. b) *Best. des Lipin-P*: 1,5 ccm Blut oder 2,0 ccm Plasma oder 1 ccm lackfarben gemachte Blutkörperchen tropfenweise zu 20 ccm eines Gemisches von 3 Teilen redest. absol. A. + 1 Teil redest. Ae. setzen, aufkochen, kalt filtrieren in Pyrexröhrchen (250 × 25 mm), abdunsten in W.-Bad. Mehrmals mit dem A.-Ae.-Gemisch waschen, ebenso filtrieren. 1 ccm des H_2SO_4-HNO_3 zusetzen u. wie bei B. Fehler ± 5 %. (Biochemical Journ. **19**. 697—705. 1925. Cardiff City Mental Hosp.) Müller.

Robert Viner Stanford und **Arnold Herbert Maurice Wheatley**, *Die Verteilung der Phosphorbestandteile im Blut.*

	Anorgan.	Lipin	Unbekannter Rest
Plasma.	5	10	0
Blutkörperchen.	3	17	65

Die Zahlen bedeuten % des Gesamt-P. In dem Liquor cerebrospinalis ist mindestens 95 %, vielleicht der ganze P als anorgan. P enthalten. (Biochemical Journ. **19**. 706—709. 1925. Cardiff City Mental Hosp.) Müller.

Robert Viner Stanford und **Arnold Herbert Maurice Wheatley**, *Die Bestimmung des Calciums im Blut.* 5 ccm Plasma + 25 ccm 6,5 %ig. CCl_3-COOH-Lsg. Filtrieren. 20 ccm davon in Zentifugenröhrchen u. unter ständigem Rühren 1 Tropfen Methylrot, konz. NH_3 tropfenweise bis alkal. Rk., $^1/_2$ n. HCl bis gerade sauer, 1 ccm $^1/_2$ n. HCl, 1 ccm 4 %ig. Oxalsäurelsg. u. 1 ccm 20 %ig. Natriumacetatlsg. zusetzen. Über Nacht stehen, zentrifugieren. Niederschlag 2 mal waschen mit je 25 ccm einer konz. Lsg. von oxalsaurem Ca. (Gefälltes u. gut ausgewaschenes Ca-Oxalat mit W. schütteln u. ganz klar durch 2—3 Lagen Papier filtrieren. 15 ccm dürfen nicht mehr als 0,2—0,24 ccm $^1/_{100}$ n. $KMnO_4$-Lsg. verbrauchen. Normalzahl ist 0,17 ccm bei 18°.) Lösen in 4 ccm n. H_2SO_4 u. mit $^1/_{100}$ n. $KMnO_4$ aus feinster Capillarbürette titrieren. Fehler ± 5 %. — Es fanden sich Ca in hundertstel mg pro ccm: Blut 6—7, Plasma 10—11, Körperchen 1,4—3,2. — Blut u. Körperchen (6 ccm) + 6 ccm W. werden zuerst durch 20 Min. Erwärmen auf 40° lackfarben gemacht, 10 ccm zu 25 ccm 6,5 % CCl_3-COOH-Lsg. gesetzt, $^1/_2$ Stde. stehen gelassen, filtriert. (Biochemical Journ. **19**. 710—714. 1925. Cardiff City-Mental Hosp.) Müller.

Otto Heesch, *Über eine vereinfachte Cholinbestimmung im Blut.* (Vgl. Reid Hunt, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **7**. 301; C. **1916**. I. 79.) Serum wird mit Trichloressigsäure enteiweißt, das Filtrat acetyliert u. am Froschherzen austitriert. Das Cholin des Lecithins wird so nicht mitbestimmt. (Pflügers Arch. d. Physiol. **209**. 779—80. 1925. Graz, Univ.) Wolff.

Erwin Becher, *Studien über das Verhalten der Xanthoproteinreaktion im enteiweißten Blut unter normalen und pathologischen Verhältnissen.* I. Mitt. *Über das Zustandekommen der Reaktion.* Die Xanthoproteinrk. im enteiweißten Blut läßt sich colorimetr. gegen Bichromatlsg. quantitativ auswerten. Hydrolyse des Blutfiltrates gibt keine oder nur geringe Verstärkung des Xanthoproteincolorimeterwertes. Ätherextraktion nach Hydrolyse führt beim Normalen zu keiner oder geringer, beim Niereninsuffizienten zu starker Abnahme des Farbeffektes. Die nach Hydrolyse in Ä. l. Substanzen sind teils flüchtig (*p-Kresol, Phenol, Indol*), teils nicht (*Diphenole, aromat. Oxysäuren*); die nicht in Ä. l., die Rk. gebende Fraktion enthält freie u. auch gebundene aromat. Aminosäuren (*Tyrosin, Tryptophan*). Der n. Xanthoproteincolorimeterwert ist im enteiweißten Serum u. Gesamtblut gleich hoch; bei Niereninsuffizienz ist er im Serum höher infolge stärkerer Anhäufung der nach Hydrolyse in Ä. l. Serumfraktion. Von den drei aromat. Aminosäuren *Phenylalanin, Tyrosin* u. *Tryptophan* geben Phenylalanin u. andere Phenylderivv. (*Phenylglycylalanin, Phenylessigsäure, Benzoesäure, Hippursäure, Phenylserin*) eine schwächere Rk. als Tyrosin, Tryptophan u. andere Phenol- u. Indolderivv. (p-Kresol, Phenol,

aromat. Oxysäuren, *Indican*). *Diphenole*, *Adrenalin* u. *Salicylsäure* geben eine stärkere Rk. als Phenylalanin u. andere Phenylverbb., die Färbung ist bei Diphenolen u. Adrenalin veränderlich u. schwerer colorimetr. quantitativ festzustellen. Äquimolekulare Lsgg. von Tyrosin u. Tryptophan ergaben nicht den gleichen Farbeffekt bei alkal. Rk., dagegen chem. verwandte Verbb., wie Tyrosin, Phenol, p-Kresol, Tryptophan, Indican, Adrenalin, *Brenzcatechin* eine nicht sehr verschiedene Rk. Bei saurer Rk. ist der Farbeffekt bei Tyrosin geringer als bei Tryptophan, Indican u. Phenol, bei alkal. Rk. ergibt Tyrosin u. Phenol eine stärkere Xanthoproteinprobe wie Tryptophan u. Indican. Der Colorimeterwert von *Wittepeptonlsgg.* ändert sich durch Hydrolyse nur wenig. Im enteiweißten Serum können Tyrosin u. Tryptophan die normalerweise geringe Rk. bedingen. *Cholesterin* u. *Bilirubin* kommen dabei nicht in Frage. *Dextrose* kann eine positive Probe vortäuschen (Mooresche Probe durch Alkalizusatz in der Wärme); diese Fehlerquelle spielt aber im Blutfiltrat keine Rolle. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **148.** 159—82. 1925. Halle, Med. Klin.) WOLFF.

Hans Schreiber, *Über den Rhodangehalt im menschlichen Blutserum.* Zur *colorimetr. Best.* der kleinen CNS-Mengen im mit Trichloressigsäure enteiweißten Serum wurde ein farbloses Ferrireagens aus 10 ccm 10%ig. $Fe(NO_3)_3$-Lsg., 10 ccm $^1/_{10}$-n. HNO_3 u. 30 Tropfen 20%ig. HNO_3 verwendet. Gesetzmäßige Schwankungen bei gewissen Konstitutionstypen ließen sich nicht feststellen. Die Durchschnittswerte ergaben sich bei Frauen zu 0,025 bis 0,04 mg CNS′ in 100 ccm, bei nicht rauchenden Männern etwa ebenso. Von wesentlichstem Einflusse erwies sich Rauchen, das zu einer Erhöhung bis zum 3-fachen der angegebenen Werte führte. Einfluß von Proteinkörpern war nicht festzustellen. Bei Rhodanfütterung stieg der Gehalt auf ca. 30fache Werte, hielt sich dann während der Fütterung konstant, um nach deren Aussetzen langsam innerhalb 2—3 Wochen wieder zur Norm abzusinken. (Biochem. Ztschr. **163.** 241—51. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) SPIEGEL.

Franz Faludi, *Über die Botelhosche Reaktion.* Diese Rk. ist im wesentlichen eine einfache Eiweißflockungsrk. Das Auftreten des Nd. ist unabhängig vom Verhältnis Albumin : Globulin u. hängt nur von der relativen Konz. der ausflockenden Reagentien u. des Gesamteiweißes ab. Sinkt letzteres unter 6%, so wird die Rk. positiv. Die Modifikation von WILBOUCHEVITCH (C. r. d. l'Acad. des sciences **87.** 1339; C. **1923.** II. 557) gibt brauchbarere Werte, da sie auf geringere Eiweiß-% eingestellt ist. Die Rk. ist nicht spezif., aber häufig diagnost. wertvoll. Refraktion des Serums mit Berechnung des Eiweißgehaltes ist jedoch zuverlässiger. (Biochem. Ztschr. **162.** 116—27. **164.** 504. 1925. Budapest, Univ.) WOLFF.

O. Kauffmann und **J. Leibowitz**, *Über Kohlenstoffbestimmungen im Harn und in verdünnten, wässerigen Lösungen.* Durch Verbrennung von 0,3—0,6 g Harn nach der üblichen Liebigschen Methode wurden befriedigend übereinstimmende Ergebnisse des C-Gehaltes gewonnen. Verss. mit reinem W. u. mit Glucoselsgg. von 0,42 bis 1,26% zeigten genügende Genauigkeit dieses Verf. (Biochem. Ztschr. **163.** 230—32. 1925. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

Einar Langfeldt und **Jörgen Holmsen**, *Bestimmung von Allantoin bei Gegenwart von Harnsäure, Kreatinin und Aminosäuren.* Allantoinbest. nach WIECHOWSKI mit Hg-Acetat. In wss. Lsg. ist der Fehler bis — 10%, bei Ggw. von kleinen Mengen Aminosäuren u. von Kreatinin u. Harnsäure, wie im n. Harn, ist der Fehler geringer. Wenn 0,2% Aminosäuren vorhanden sind, werden die Allantoinwerte zu hoch. (Biochemical Journ. **19.** 715—16. 1925. Oslo.) MÜLLER.

R. Seyderhelm und **W. Lampe**, *Neue klinische Anwendungen der kolloidalen Farbstoffe.* Es wird erörtert die Verwendung zum Nachweis abnormer Durchlässigkeit der Nieren oder der Gefäßwände, zur Best. der Blutmenge, zum Nach-

weis degenerierter Zellen im Harnsediment oder in Körperfll. (Vox Medica. 5. 468—78. 1925. Göttingen, Univ.) Spiegel.

Artturi I. Virtanen, *Bestimmung von flüchtigen Fettsäuren in Bakterienkulturen.* Zur Best. der *flüchtigen Fettsäuren* in Lsgg., die auch *Milchsäure* enthalten, wird eine neue Methode angegeben. — Die Ansicht Weldes (Biochem. Ztschr. **28**. 504 [1910]), daß die Milchsäure bei einer Vakuum-Wasserdampfdest. quantitativ zurückbleibt, wird durch Verss. widerlegt, die beweisen, daß sowohl bei der gewöhnlichen als auch bei der Vakuumwasserdampfdest. in gewissen Mengen Milchsäure mit dem Wasserdampf überdestilliert. Als Vorteil der Weldeschen Best. gilt auch, daß eventuell in der Lsg. vorhandene Eiweißstoffe infolge der verhältnismäßig niedrigen Destillationstemp. durch Zers. keine flüchtigen Säuren bilden können. Vf. weist aber an Destillationsverss. mit Voll*milch*, die mit Milchsäure versetzt ist, nach, daß die Eiweißkörper auch bei einer Wasserdampfdest. unter gewöhnlichem Druck keine flüchtigen Säuren bilden. Die Schnelligkeit des Überdestillierens der Säuren ist nach den Verss. des Vfs. mit *Essigsäure* bei beiden Methoden dieselbe — entgegen der Annahme Weldes. Bei der Dest. der flüchtigen Säuren aus kolloidalen Lsgg. wie Milch ist die gewöhnliche Dest. in Bezug auf Schnelligkeit der Vakuumdest. sogar überlegen, was dadurch erklärt wird, daß infolge der höheren Temp. der gewöhnlichen Dest. die Adsorption der Säuren durch die Kolloidteilchen verringert wird. Durch Zusatz von Neutralsalz (z. B. NaCl) kann die Dest. der flüchtigen Säuren bedeutend erhöht werden. Die Methode zu ihrer Best., die Vf. vorschlägt, besteht nun darin, daß die mit NaCl versetzte Lsg. (durch Bakterienkulturen koagulierte Milch) einer Wasserdampfdest. bei gewöhnlichem Druck unterworfen wird. Das Destillat wird in Fraktionen von 300—500 ccm aufgefangen u. in jeder die Säuremenge titrimetr. bestimmt, bis diese konstant wird. Wenn Konstanz erreicht ist, enthält das Destillat allein Milchsäure. Diese Menge wird von dem Säuregehalt jeder Fraktion subtrahiert u. dann durch Addition die Gesamtmenge der vorhandenen flüchtigen Säuren gefunden. Bei ursprünglich hohem Milchsäuregehalt wird zur Kontrolle das ganze Destillat, soweit es flüchtige Säuren enthält, bei niedriger Temp. eingeengt, mit H_2SO_4 angesäuert u. noch einmal dest. Dabei bleibt dann die Milchsäure gänzlich zurück. Die Brauchbarkeit der Methode wird durch mehrere Bestst. belegt. (Mitt. Nr. 242 d. Zentralanstalt für d. Ackerbau-Versuchswesen Stockholm. Bakteriolog. Abteil. Nr. 28. **1923**. 9 Seiten. Sep.) Hantke.

Franz Schmidt, *Die Verwendbarkeit der Chinhydronelektrode zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in den Nährböden.* Vf. zeigt die Vorteile, die die Anwendung der „Chinhydronkette" zur Best. der [H'] von Nährkulturen — auch festen(!) — bietet: einfache Apparatur, Schnelligkeit der endgültigen Potential-Einstellung, prakt. zuverlässige u. ausreichende Genauigkeit bis $p_H = 8{,}5$. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. **96**. 262—69. 1925.) Trénel.

Vittorio Puntoni, *Die Herstellung von Methylenblau und die Färbung nach Romanowski.* Sammelbericht über die verschiedenen Methoden zur Herst. von Methylenblau u. seine Verwendung zur Bakterienfärbung. (Annali D'Igiene **35**. 596—606. 1925. Rom.) Grimme.

A. Schamelhout, *Die vierte Ergänzung zur französischen Pharmakopöe.* (Journ. Pharm. de Belgique **7**. 625—30. 649—53. 677—82. 1925.) Dietze.

G. J. W. Ferrey, *Die Entfärbung verdünnter Glycerophosphatlösungen, B. P. C.* Die Entfärbung beruht, wie Vf. durch mehrere Verss. nachweist, darauf, daß der Rohrzucker infolge Hydrolyse in Invertzucker übergeht, der auf den von der brit. Pharmakopöe vorgeschriebenen Farbstoff reduzierend wirkt, weshalb dieser ungeeignet ist. (Pharmaceutical Journ. **115**. 493. 1925. Manchester.) Heller.

Albert Hansen, *Quantitative Bestimmung von Arsen in Eisenpillen usw.* 5 bis 10 Pillen werden im As-Kolben von Ramberg u. Sjöström (300 ccm Kjeldahlkolben

aus Jenaer Glas mit Halseinschliff) mit 10—15 ccm W. übergossen, nach ½ Stde. unter Kühlung mit 20 ccm rauchender HNO_3 (80%ig.) versetzt; wenn die Fl. zur Ruhe gekommen ist, werden in kleinen Mengen 25—28 ccm H_2SO_4 zugefügt. Der Kolben wird auf Asbestdrahtnetz über kleiner Flamme so erhitzt, daß die Fl. eben kocht; sobald der größte Teil der HNO_3 fortgekocht ist, werden aus einem Scheidetrichter 8 ccm rauchende HNO_3 zugetropft u. der Kolbeninhalt weiter erhitzt. Nach dem Abkühlen muß die H_2SO_4 farblos oder nur schwach gelblich sein; die Sulfate dürfen keine grauen oder schwarzen Teilchen enthalten, sonst muß der Kolbeninhalt nochmals mit 10 ccm rauchender HNO_3 behandelt usw. werden. Zu der von organ. Substanzen befreiten H_2SO_4-Sulfatmischung werden 30 ccm NH_4-Oxalatlsg. (1 : 25) gesetzt, wobei nitrose Dämpfe entstehen müssen; es wird bis zu H_2SO_4-Dämpfen eingekocht u. zur Beseitigung der Oxalsäure 10 Min. weiter gekocht. Dann werden zugesetzt 20 ccm W., 30 g KCl, 1 g Hydrazinsulfat (oder 5 g $FeSO_4$), 25 ccm HCl (40%ig.) u. 0,5 g KBr. Es wird nun schnell dest., dem Destillat werden 2 Tropfen Methylorangelsg. (1 : 2500) zugesetzt u. mit $KBrO_3$-Lsg. langsam titriert (0,2812 g im Liter; 1 ccm = 0,5 mg As_2O_3), bis die rote Farbe verschwunden ist. Blinder Vers. ist auszuführen u. abzuziehen. — Best. von *Mixturen* u. *Liqu. Kali arsenicosi* ist ähnlich. (Pharm. Zentralhalle **66.** 701—4. 1925. Ebeltoft [Dänemark].) DIETZE.

F. de Myttenaere, *Die Arsenobenzole, ihre Zusammensetzung, ihre Giftigkeit, die Natur der Substitution, der Wert des Index D. M.* (Vgl. Journ. Pharm. de Belgique **5.** 357; C. **1924.** I. 516.) VALEUR u. LAUNOY (Journ. Pharm. et Chim. [8] **1.** 5; C. **1925.** I. 1426) haben bei Best. des D. M.-Wertes nur die frühere Veröffentlichung des Vfs. berücksichtigt, nicht aber eine spätere (Arch. de méd. et de pharm. milit. **1924.** 745), in der das Verf. verbessert ist. Es ist hier Wert darauf gelegt, daß das Filtrat völlig klar ist, auf 60° erhitzt, dann mit 5 ccm konz. HCl versetzt u. während der Sättigung mit H_2S auf 60° erhalten wird. Zur Stütze seiner Anschauungen, die er durchaus aufrechthält, führt Vf. eine große Zahl von Unterss. an. (Journ. Pharm. de Belgique **7.** 601—06. 1925.) SPIEGEL.

George D. Beal und **Muppana C. T. Katti**, *Einige Beobachtungen bei der quantitativen Bestimmung von Anthrachinonderivaten in abführenden Drogen.* Bei der Best. der *Anthrachinonderivate* in *Rhabarber*, *Cascara*, *Senna* u. *Frangula* nach dem Verf. von DAELS (Bl. belg. méd. [4] **27.** 350) wurde folgendes beobachtet. Die Extraktion mit NaOH ging langsam vonstatten; durch Emulsionsbildung traten Schwierigkeiten auf. Der Grad der Extraktion hängt ab von der Dauer des Schüttelns. Die Chlf.-Lsg. wurde trübe. Der NaOH-Extrakt schied über Nacht einen farblosen, gelatinösen Nd. aus, der Anthrachinonsalz einschloß. Die Rückstände von freiem Anthrachinon konnten in 1 Stde., die gebundenen Anthrachinone in 3 Stdn. auf konstantes Gewicht gebracht werden. — Vf. vergleicht das Ausschütteln von *Emodin* in Ä. u. in Chlf. u. bestimmte die Löslichkeit in CCl_4, Chlf., Bzn., CS_2, Ä. Emodin ist leichter l. in Ä. als in Chlf.; während 12 Ausschüttelungen mit 5%ig. NaOH bei Chlf. nötig waren, genügten 6 bei Ä. Der gelatinöse Nd. des NaOH-Extraktes ist in Ä. leichter l. als in Chlf., so daß mit Ä. zu hohe Werte erhalten werden. Aus der NaOH-Lsg. der *Oxymethyl-Anthrachinone* können diese quantitativ ausgesalzen werden. Beim Auswaschen mit 0,1-n. NaOH bleibt die gelatinöse Substanz auf dem Filter zurück. Das Auswaschen dauert sehr lange. Vf. berichtet über einige Abänderungen des Verf. von DAELS. Entfärbungskohle absorbiert die Anthrachinone vollständig. Zur colorimetr. Best. muß eine Standardprobe, in der die Best. gravimetr. erfolgt ist, herangezogen werden. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **14.** 865—73. 1925. Univ. of Illinois.) JUNG.

Pagniello und **Alfredo**, *Analysenmethoden für Verband- und Wundnähmittel.* Sammelbericht. Vor allem kommen in Frage Verh. gegen Fll. (Benetzbarkeit, Auf-

saugungsvermögen), chem. Bestandteile, Keimprüfung u. Widerstandsfähigkeit beim Sterilisieren. (Giorn. Farm. Chim. **74.** 153—58. 177—81. 1925.) Grimme.

Joh. Pinnow, *Ein Beitrag zur Untersuchung der Präzipitatsalbe* (*Unguentum Hydrargyri album*). Die Red. des $HgJ_2 \cdot KJ$ durch HCHO in alkal. Lsg. ist eine Zeitrk.; sie verläuft unter den von Rupp angegebenen Bedingungen — Ausgehen von neutralem Hg-Salz oder wenn der Ausgang aus Präzipitätsalbe vorliegt — in 2 Min. prakt. vollständig. Erniedrigung der Temp. u. besonders die Ggw. erheblicher Mengen freier Mineralsäure in der Hg-Salz-Lsg. beeinträchtigen die Durchführung der Rk. stark; dieser Umstand auch dann, wenn die Rk.-Fl. nach beendeter Red. stark alkal. reagiert. Der sauere Auszug aus Präzipitatsalbe nach der Vorschrift des DA.-B. enthält erhebliche, die Vollständigkeit der Red. in 2 Min. hindernde Mengen freier HCl. Durch Vermehrung der Lauge (die nötige Menge läßt sich durch Titrieren eines Teiles mit Methylorange als Indicator ermitteln) läßt sich auch in 2 Min. Vollständigkeit der Red. erzielen. Andernfalls empfiehlt sich etwa $1^1/_2$-std. Nachred. vor dem Ansäuern mit Essigsäure. Einw. des HCHO auf die Jodlsg. beeinträchtigt — entgegen Kolthoff u. Keyser — das Ruppsche Verf. nicht nennenswert. (Pharm. Zentralhalle **66.** 685—8. 1925. Bremen.) Dietze.

Erich Schmidt, Berlin-Südende, *Rückflußkühler für Laboratorien o. dgl., dessen Wandungen aus Glas bestehen*, dad. gek., daß der Kühlmantel, welcher das die zu kondensierenden Dämpfe führende Rohr umhüllt, aus mehreren einzelnen, von einander getrennten Kammern besteht, die miteinander mittels Rohrleitungen in Verb. stehen, deren Anschlußstellen an entgegengesetzten Enden zu den Anschlußstellen für die Zu- u. Ableitung des Kühlwassers für die Kammern liegen. — Das Kühlwasser tritt in die obere Kammer ein u. fließt durch die untere ab. (**D. R. P. 419312** Kl. 421 vom 26/8. 1924, ausg. 3/10. 1925.) Kühling.

Karl Wilcke, Halle a. S., *Konsistenzmesser für halbfeste und flüssige Stoffe*, 1. dad. gek., daß mit dem in die zu messende Fl. eintauchenden Senkkörper ein Wasserauslauf verbunden ist, dessen Menge die Zeitdauer feststellt, die der Senkkörper zum Überwinden des Widerstandes gebraucht hat. — 2. dad. gek., daß in an sich bekannter Weise in die Bahn des Nadelgewichts ein die Senktiefe des Senkkörpers bestimmender Anschlag mit elektr. Kontakten angeordnet ist, der beim Anschlag des Gewichtes den Wasserablauf durch elektromagnet. Schaltung schließt. (**D. R. P. 418850** Kl. 421 vom 1/7. 1924, ausg. 22/9. 1925.) Kühling.

Heinrich Schade und **Walter Schweder**, Kiel, *Flüssigkeits-Onkometer zur Bestimmung des osmotischen Eiweißdruckes* (*Quellungsdruckes*) *in Flüssigkeiten*, 1. dad. gek., daß die über den Serumraum gespannte dialyt. Membran ohne Zwischenschaltung einer Gegenlsg. von Hg unmittelbar überdeckt ist. — 2. dad. gek., daß die aus einem Metallblock bestehende Grundplatte einen durch einen Hahn abschließbaren Hohlraum aufweist, der mit einer kommunizierenden Capillare in Verb. steht, an welcher die bei den angewandten Preßdrucken eintretenden Höhenänderungen der kolloiden Lsg. ablesbar sind, u. durch eine aufschraubbare Platte abgeschlossen ist, welche mit einer Bohrung für das das Hg aufnehmende Glas versehen ist u. an ihrer Unterseite eine Kollodiummembran trägt, die in bekannter Weise durch ein festes Drahtnetz versteift ist. — Die Dauer einer Messung beträgt nur $^1/_{10}$—$^1/_{12}$ der bisher dafür erforderlichen Zeit. (**D. R. P. 419311** Kl. 421 vom 28/6. 1924, ausg. 2/10. 1925.) Kühling.

Max Trénel, Berlin-Dahlem, *Einrichtung zur elektrometrischen Bestimmung der Acidität bezw. Alkalinität* (*Wasserstoffionenkonzentration*) *von Böden, Kohlearten, Wässern, Abwässern, chemischen Lösungen usw.*, 1. dad. gek., daß unter Benutzung von mit H_2 gesätt. unangreifbaren Elektroden die Untersuchungsfl. durch ein Dia-

phragma hindurch direkt mit der Vergleichslsg. in Berührung steht. — 2. dad. gek., daß das Diaphragma vor dem Gebrauch mit KCl oder einer mit diesem Salz gesätt. Gallerte getränkt wird. — Die Vorr. ist nach Art eines Bunsenelements eingerichtet, kann in einem Kasten tragbar untergebracht u. auch außerhalb des Laboratoriums gebraucht werden. (D. R. PP. **399410** Kl. 421 vom 7/12. 1923, ausg. 29/7. 1924 u. **400273** Kl. 421 [Zus. Pat.] vom 6/1. 1924, ausg. 4/8. 1924.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Robert M. Keeney, *Heizen mit Elektrizität in den chemischen Industrien.* Beschreibung der Entw. der elektr. Heizung, ihrer Theorie u. des verwandten Widerstandsmaterials. (Chem. Metallurg. Engineering **32**. 805—09. 1925.) ENSZLIN.

Crosby Field, *Anlage und Entwurf chemischer Betriebe auf philosophischer Grundlage.* Eine Methode zur Anlage von Fabriken auf rationeller Grundlage, welche einer idealen Anlage nahe kommt. (Chem. Metallurg. Engineering **32**. 794 bis 799. 1925.) ENSZLIN.

E. Belani, *Der R. Jung-Zuteiler nach Dr. v. Dallwitz-Wegner und seine Verwendung in der Saccharinfabrikation.* Es handelt sich um einen Präzisionsapp., der den Zulauf von Fll. bei chem. Operationen selbsttätig genau regelt. Derselbe kann nach Ansicht des Vfs. in der Saccharinfabrikation wertvolle Verwendung finden zur Regelung des Zulaufes: 1. von Toluol u. Chlorsulfonsäure bei der Darst. des Toluolsulfochlorids; 2. des NH_4OH für die Überführung des letzteren in Toluolsulfamid; 3. der $KMnO_4$-Lsg. für die Oxydation des letzteren zu Saccharin. Diese drei Stadien der Saccharinfabrikation werden beschrieben. (Abbildungen im Original.) (Chem.-Ztg. **49**. 877—79. 1925.) LINDENBAUM.

—, *Konzentratorenfilter.* (Chem. Metallurg. Engineering **32**. 822. 1925.) ENSZ.

C. L. Smith, *Elektrische Heizung für Vakuumimprägnierapparate.* (Chem. Metallurg. Engineering **32**. 818. 1925.) ENSZLIN.

J. Brown, *Die Absorption von Gasen und Dämpfen durch Flüssigkeiten.* Vf. gibt eine mathemat. Behandlung der Absorption von Gasen u. Dämpfen in Fll., die erlaubt, die Wirksamkeit einer Gaswaschanlage, auch eines Mehrfachwäschers, unter gegebenen Bedingungen der Bewegung der Flüssigkeitsoberfläche zu berechnen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **44**. T 410—12. 1925.) JOSEPHY.

E. Schindler, *Trockentrommeln.* Über eine neue Trockentrommel, bestehend aus einem System sechseckiger Rohre, das von den Feuergasen erst von außen und dann von innen bestrichen wird; hierbei ist 1 kg Rauchgas imstande, $^1/_2$ kg Wasserdampf aus dem Trockengut abzuführen. Fabrikant der Trommel ist P. PLETZ & Co., Breslau. (Tonind.-Ztg. **49**. 1065—66. 1925. Breslau.) WECKE.

—, *Organische Lösungsmittel, ihre Giftwirkung und Gefahren sowie deren Verhütung.* Behandelt werden Alkohole u. Äther, Ketone u. Ester, Terpentinöle u. Kienöle, Benzine, Benzole u. Homologe, chlorierte KW-stoffe der aliphat. u. aromat. Reihe, hydrierte KW-stoffe u. deren Derivv., CS_2. (Farbe u. Lack **1925**. 422—23. 433—34.) SÜVERN.

John L. Young, *Konzentration durch fraktionierte Kondensierung.* Der App. stellt eine Kombination von 5 Kühlern dar, von denen 4 durch einen Hahn verschlossen sind zwecks Ablassung niederer Fraktionen. Nur der letzte Kühler wird mit W. gekühlt, alle anderen mit Luft. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 984. 1925. Pittsburgh [PA.].) GRIMME.

Paul Kreutzberger und **Pierre Germain**, Bellevue, Seine et Oise, Frankr., *Vorrichtung zum Regeln der Ausströmung einer Flüssigkeit* durch Änderung der Druckhöhe bei gleichbleibendem Durchtrittsquerschnitt, dad. gek., daß die Veränderung der Druckhöhe durch Heben oder Senken eines Gefäßes bewirkt wird, in das das eine Ende eines feststehenden Saughebers eintaucht, wobei die Fl. entweder durch eine oder mehrere Öffnungen ab- oder über den Rand des Gefäßes überfließt. (**D. R. P. 420237** Kl. 12f vom 12/3. 1924, ausg. 24/10. 1925. F. Prior. 12/3. 1923.) Kausch.

Franz Hackel, Pitschkowitz b. Leitmeritz, Tschechoslowakische Republik, *Rostfreie Verbindung für Säure enthaltende Holzgefäße und Apparate.* 1. Verbindungsart von Holzteilen untereinander, sowie von Holz u. Eisenteilen für Säuren enthaltende Gefäße u. App., dad. gek., daß unter Vermeidung dem Rosten ausgesetzter eiserner Verbindungsteile, wie Nägel, Laschen, Schrauben o. dgl., die zu verbindenden Holzteile durch Einguß von Bleipfropfen oder eines Bleigerippes in vorgebohrte Kanäle der Holzteile klammerartig zusammengehalten werden. — 2. Säurebeständige Verb. von Holzgefäßen, dad. gek., daß die Bleiteile gänzlich oder bis auf die Eingußstellen in den Holzteilen verborgen liegen. — 3. Säurebeständige Eckverb. für Holzkufen, Lattenanschlüsse bei Farbhaspeln u. dgl., dad. gek., daß der Anschluß durch hakenförmige, in beide Teile eingegossene Bleibolzen mit schraubenkopfartigem Abschluß verbunden wird. — 4. Verb. als Nabenverb. zwischen Eisen- u. Holzteilen, sowie zur gleichzeitigen guten Übertragung der Drehkräfte von Wellen oder Achsen auf Holzriemenscheiben, Haspenscheiben für Farbkufen o. dgl., dad. gek., daß eine Bleinabe als quadrat. oder rechteckiger Anschlußkörper die mit Nasen oder Keilen versehene Achse umgibt u. mit dem Bleibolzengerippe zum Zusammenhalten der zweiteiligen Scheibe zusammengegossen ist. — 5. Bei säurebeständigen Verbb. eine Anschlußkonstruktion von Holzhülsen an Achsnaben oder Wellen, dad. gek., daß die Stirnseite der Holzhülse mit einem (gegen Verdrehung gesicherten) Endring von Pb versehen wird, der mit der Wellennabe aus Pb in Verb. steht u. gleichzeitig mit dieser gegossen wird. — 6. Säurebeständige Verb. von Holzwänden für innen verbleite Kufen oder App., dad. gek., daß der Bleimantel nächst der Stoßfuge der Holzwand mittels einreihig oder mehrreihig angeordneter Einbohrungen (allenfalls durch winkelrecht angeordnete Löcher) in der Holzwand durch Überfließen des Bleimateriales des Wandbelages in dieselbe zur B. einer klammerartigen Verb. herangezogen wird. — 7. Verbindungsart von Holzteilen durch dem Roste nicht unterliegende Verbindungsteile mit Hilfe von mit Pb ausgegossenen Einbohrungen, dad. gek., daß diese zur Erzielung der klammerartigen Wrkg. mit Schraubengewinde versehen u. allenfalls in die Öffnungen die Festigkeit erhöhende Eisenteile eingesetzt werden. (**D. R. P. 420236** Kl. 12f vom 8/2. 1925, ausg. 20/10. 1925. Tschechoslowak. Prior. 11/2. 1924.) Kausch.

Säureschutz-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Altglienicke (Erfinder: **Johann Karl Wirth**, Berlin-Wilmersdorf), *Chemikalienbeständige Heizkörper*, 1. bestehend aus metall. Heizröhren oder anderen Heizelementen, die in ein Gemisch aus gehärteten Phenolaldehyd-Kondensationsprodd. u. wärmeleitenden Zusatzstoffen eingebettet sind. — 2. dad. gek., daß die Heizkörper außer wärmeleitenden Zusatzstoffen noch andere, z. B. faser- oder gewebeartige Zusatzstoffe bezw. Einlagen enthalten. — 3. dad. gek., daß die Einbettungsschicht in Richtung der gewünschten Wärmewrkg. aus gut wärmeleitendem, nach den anderen Richtungen aus schlecht wärmeleitendem Material hergestellt ist. — 4. dad. gek., daß zwischen den metallenen Heizröhren oder anderen Heizelementen u. der Kunstharzschicht eine wärmeleitende Kautschukschicht angeordnet ist. — 5. dad. gek., daß zwischen den metallenen Heizröhren oder anderen Heizelementen u. der Kunstharzschicht eine

wärmeleitende lose Materialschicht angeordnet ist. (D. R. P. 420338 Kl. 12f vom 13/12. 1924, ausg. 22/10. 1925.) Kausch.

Eberh. Hoesch Söhne, Düren, Rhld., *Rührwerk* mit zylindr. muldenförmigen Gefäß u. darin um die Zylinderachse schwingenden, auf gemeinsamer Welle befestigten Rührarmen, an deren Enden schräg zur Gefäßwand stehende Schaber in Achsen gelagert sind, dad. gek., daß die Schaber zu beiden Seiten der Schaberachsen angeordnet sind, wobei die Rührarme ein- oder mehrfach vorgesehen sein können u. entsprechend eine oder mehrere Schaberachsen vorhanden sind. (D. R. P. 419909 Kl. 12c vom 22/7. 1924, ausg. 14/10. 1925.) Kausch.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Sander** und **Erich Kayser**, Griesheim a. M.), *Verfahren und Vorrichtung zum Mischen von Flüssigkeiten in Intensivmischern nach Art von Kreiselpumpen oder Turbinen*, dad. gek., daß die im Mischapp. gemischten Fll. zum Teil vom Mischapp. ständig ab- u. ihm wieder zugeführt, zum andern Teil ununterbrochen abgenommen werden, derart, daß die zwei Arten Flüssigkeitsströme durch Drosselung so aufeinander abgestimmt werden, daß jede gewollte Mischwrkg. erreicht wird. — 2. dad. gek., daß der umlaufende Flüssigkeitsanteil an Stellen höheren Druckes den Mischapp. verläßt u. an Stellen niederen Druckes diesem wieder zugeführt wird. — 3. Vorr., dad. gek., daß die dem Kreislauf dienenden Umleitungsrohre in an sich bekannter Weise als Kühl- oder Heizrohre ausgebildet sind. — 4. dad. gek., daß die Umleitungsrohre in den Mischapp. hineinverlegt u. z. B. zu Rippen oder Leitschaufeln ausgebildet sind. — 5. dad. gek., daß bei einseitig gespeisten u. einseitig mit Schaufeln versehenen Mischapp. ein Schaufelrad in an sich bekannter Weise nahe der Welle gelocht ist. — 6. dad. gek., daß bei Anwendung des gelochten Schaufelrades auch Umleitungsrohre oder Leitschaufeln vorgesehen sind. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kaustifizierung von 10%ig. Sodalsg. mit gelöschtem Kalk, wobei eine Umsetzung von 93,6% erzielt wird. (D. R. P. 419812 Kl. 12e vom 21/2. 1923, ausg. 12/10. 1925.) Kausch.

Elektrochemische Werke G. m. b. H., Frankfurt a. M., (Erfinder: **David Strauß** und **Philipp Zimmermann**, Bitterfeld), *Filterschichten aus körnigem Material in Schleudern*, dad. gek., daß der als Filter dienende, in einer mit einem Schlitz u. gegebenenfalls mit einer Entleerungseinrichtung versehenen Dose befindliche gekörnte Stoff unmittelbar durch Umdrehen der Dose innerhalb der Schleudertrommel verteilt wird. (D. R. P. 419434 Kl. 12d vom 6/2. 1924, ausg. 8/10. 1925.) Kausch.

Paul Pape, Herischdorf b. Hirschberg, *Drehbare Filtersaugtrommel mit über die Trogwände hinaus verlängerten Lagerhälsen*, die fast den Durchmesser der Trommel haben u. an feststehende Stirnwände stoßen, dad. gek., daß das Abdichtungsorgan, welches den nicht von dem endlosen Filterband umspannten Teil der Trommel im Innern der Trommel abdeckt, von außen nachgiebig gegen die innere Trommelwand einstellbar ist. (D. R. P. 420563 Kl. 12d vom 21/3. 1924, ausg. 27/10. 1925.) Kausch.

Elizabeth E. Day, Washington, übert. von: **David T. Day**, *Filtermaterial.* Schiefer wird mit einer konz. NaOH-Lsg. erhitzt, dann H_2SO_4 hinzugesetzt u. ausgewaschen, bis das Waschwasser von Na_2SO_4 frei ist. (A. P. 1555639 vom 12/11. 1924, ausg. 29/9. 1925.) Kausch.

Elizabeth E. Day, Washington, übert. von: **David T. Day**, *Filtermaterial.* Schiefer wird mit Alkali gemischt u. gemahlen. (A. P. 1555640 vom 11/12. 1924, ausg. 29/9. 1925.) Kausch.

Heinrich Bechhold, Frankfurt a. M., *Filter*, das mit einer Mehrzahl l. oder nicht ll. anorgan. Stoffe, deren eines Metall einer geringere Lösungstension als H_2 u. eine höhere Lösungstension als Pt besitzt, während die andere Metallverb. eine

geringere Lösungstension als H_2 hat (CuO, AgCl), versehen ist. (**A. P. 1557235** vom 1/7. 1924, ausg. 13/10. 1925.) Kausch.

Bernhard Christoffels, Herzogenrath, *Reinigen von Gasen* unter Verwendung schüttbaren Filtermaterials, dad. gek., daß die B. einer Staubdecke auf der Gaseintrittsoberfläche der Filterschicht durch rechenförmige Rührarme verhindert wird. — 2. dad. gek., daß durch Rühren o. dgl. gleichzeitig eine Trennung von Staub u. Filtermaterial mittels Siebe herbeigeführt wird. (**D. R. P. 419764** Kl. 12e vom 10/1. 1924, ausg. 14/10. 1925.) Kausch.

Louis Belavoine, Neunkirchen, Saar, *Vorrichtung zum Mischen von Gas mit staub- oder pulverförmigen Stoffen*, z. B. Kohlenstaub, mit einem oder mehreren im Zuleitungsrohr angeordneten, schraubenförmig gebogenen Blechstreifen, dad. gek., daß hinter diesen ein Gitter oder Netz mit runden oder eckigen Durchbrechungen angebracht ist. (**D. R. P. 419765** Kl. 12e vom 28/7. 1923, ausg. 8/10. 1925. F. Prior. 17/8. 1922.) Kausch.

Nolze G. m. b. H. Gasreinigung und Kühlerbau, Kaiserslautern, *Einrichtung an Desintegratoren und Desintegrator-Exhaustoren zwecks Änderung der Desintegratorarbeit.* (**D. R. P. 419960** Kl. 12e vom 15/5. 1923, ausg. 13/10. 1925.) Kausch.

Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg A.-G., Nürnberg (Erfinder: **Friedrich Merkel**, Nürnberg), *Beheizen von Trockeneinrichtungen, deren Innenraum mit Umlaufräumen in ihren Wänden verbunden ist*, dad. gek., daß Frischluft u. Umluft getrennt oder gemeinsam durch die in den Wänden des Trockenraumes gebildeten Hohlräume, u. nach Durchziehung des Erhitzers, in den Trockenraum geführt werden. — Wärmeverluste werden in besserer Weise als bisher vermieden. (**D. R. P. 419512** Kl. 82a vom 23/12. 1922, ausg. 5/10. 1925.) Oelker.

A. S. Krystal, Oslo, *Mit durchlochtem Boden versehener Behälter zum Mischen fester Stoffe mit Flüssigkeiten, insbesondere zum Krystallisieren in Bewegung*, dad. gek., daß die zur Zuführung der Fl. unter Druck dienenden Bodenöffnungen in weitem Abstande voneinander angebracht sind u. derartige Ausdehnungen besitzen, daß ihr Gesamtquerschnitt im Vergleich zu der undurchbrochenen Bodenfläche verhältnismäßig klein ist, wobei zweckmäßig auf dem Boden eine Schicht fester, schwerer Körper von beliebiger Gestalt gelagert ist. — 2. dad. gek., daß die Öffnungen in der Richtung von unten nach oben flachkegelförmig verlaufende Erweiterungen besitzen, an deren oberem Ende gegebenenfalls schräge, sich gegenseitig überdeckende Platten, Siebe o. dgl. vorgesehen sind. — 3. dad. gek., daß über den Öffnungen Hauben oder durch Stege miteinander verbundene, wagerechte Platten angebracht sind. — 4. dad. gek., daß die Öffnungen am unteren Teil eines aus Röhren bestehenden Bodens angeordnet u. gegen eine undurchlochte Platte gerichtet sind. (**D. R. P. 420182** Kl. 12c vom 30/8. 1923, ausg. 17/10. 1925. N. Prior. 17/7. 1923.) Kausch.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Specketer**, **Fritz Sander**, **Erich Kayser**, Griesheim a. M.), *Gewinnung von flüchtigen Stoffen aus ihren Bildungsgemischen*, 1. dad. gek., daß man Wasserdampf in das Gemisch einleitet, in welchem die Konz. an den Bestandteilen so eingestellt ist, daß der Kp. des Gemisches während der Einleitung des Wasserdampfes nicht erreicht wird. — 2. dad. gek., daß man dem Reaktionsgemisch l. Stoffe, wie Säuren, Laugen, Salze, gegebenenfalls auch als Bodenkörper, zufügt. — 3. dad. gek., daß sich Dampf u. Reaktionsgemisch im Gegenstrom zueinander bewegen, beispielsweise innerhalb einer Kolonne mit oder ohne Rührwerk. (**D. R. P. 420339** Kl. 12g vom 8/6. 1922, ausg. 22/10. 1924.) Kausch.

E. A. Ironside, London, *Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel.* Die Gas-Dampfgemische werden durch ein senkrechtes Rohr in einer ein festes Absorptions-

mittel (Holzkohle) enthaltenden Kammer abwärts geführt. Das Absorptionsmittel wird durch Rohrschlangen erhitzt. (**E. P. 238984** vom 16/6. 1924, ausg. 18/9. 1925.) Kausch.

Atlas-Werke A.-G., Bremen, *Ausgleich unregelmäßig anfallenden Abdampfes für den Betrieb ununterbrochen arbeitender mehrstufiger Apparate zum Eindampfen, Destillieren u. ä.*, dad. gek., daß diejenige Abdampfmenge, die den Betrag der gleichmäßig gedachten mittleren Dampflieferung für die Verdampferanlage übersteigt, in einem nach Art von Mischvorwärmern gebauten Rieselspeicher selbsttätig niedergeschlagen wird u. das dortselbst umlaufende Kondenswasser erwärmt u. daß ferner bei Aufhören der Abdampfzufuhr der Speicher selbsttätig vor eine Stufe niedrigeren Druckes der Verdampferanlage geschaltet wird u. dorthin durch Entspannung seines erwärmten Wasserinhalts den gespeicherten Dampf wieder abgibt. (**D. R. P. 419432** Kl. 12a vom 25/7. 1924, ausg. 8/10. 1925.) Kausch.

Georges Du Bois, Brüssel, *Destillieren von Flüssigkeiten bei Unterdruck*, bei dem die in einem Verdampfer entwickelten Brüdendämpfe durch Einspritzen von Dampf in eine Wärmeaustauschvorr. oder eine Heizschlange desselben Verdampfers angesaugt u. verdichtet werden, 1. dad. gek., daß der einzuspritzende Dampf aus der zu destillierenden Fl. erzeugt wird, die einem Erhitzer mit Hilfe einer Druckpumpe o. dgl. von dem Verdampfer aus zugeführt wird. — 2. dad. gek., daß die Zusammensetzung der in dem Verdampfer u. der in dem Erhitzer entwickelten Dämpfe durch ein den Verdampfer u. den Erhitzer verbindendes Rohr ausgeglichen wird. — 3. dad. gek., daß die in dem Verdampfer entwickelten Dämpfe vor dem Ansaugen durch eine oder mehrere aufeinander folgende Kammern oder eine Rektifikationssäule mit von Stelle zu Stelle reicherer zu destillierender Fl. geführt werden, um sie vor ihrer Verdichtung anzureichern. (**D. R. P. 420235** Kl. 12a vom 23/9. 1923, ausg. 20/10. 1925.) Kausch.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Verdampfen von Wasser in elektrischen Verdampfern* unter Zusatz von Alkali in solcher Menge, daß es schwach alkal. bleibt. (**F. P. 594414** vom 18/2. 1925, ausg. 12/9. 1925. A. Prior. 19/2. 1924.) Kausch.

Nyrop Dehydrator Ltd., London, *Verdampfen von Flüssigkeiten und Trocknen solcher Flüssigkeiten, die einen Rückstand hinterlassen.* Man richtet gegen eine von einer Richtung kommende Flüssigkeitssäule einen von entgegengesetzter Richtung kommenden Luft-, Gas oder Dampfstrahl. (**Schwz. P. 111119** vom 1/8. 1924, ausg. 1/8. 1925. E. Prior. 3/8. 1923.) Kausch.

W. H. Carrier, Newark, N. J., und **Carrier Engineering Co. Ltd.**, London, *Kühlmittel.* (**E. P. 237949** vom 9/4. 1924, ausg. 28/8. 1925. — C. **1925.** I. 1780 [F. P. 580060].) Kausch.

W. H. Carrier, Newark, N. J. und **Carrier Engineering Co., Ltd.**, London, *Gefriermittel.* (**E. P. 238263** vom 9/4. 1924, ausg. 4/9. 1925. — C. **1925.** I. 1780.) Ka.

Leonhard Heis und **Hubert Jezler**, Zürich, *Chemische Umwandlung von Stoffen.* Bei der hierbei zu benutzenden Vorr. sind die Wicklungen eines zur Erzeugung des hochgespannten Stromes dienenden Transformators in einem Raum untergebracht, der mit dem Reaktionsraum in Verb., also auch unter Druck, steht. (**Schwz. P. 111071** vom 10/1. 1924, ausg. 1/8. 1925. **Zus. zum Schwz. P. 107194; C. 1925. I. 3049.**) Kausch.

Alfred T. Larson, Washington, *Katalysatoren* insbesondere für die Oxydation von NH_3, bestehend aus einem katalyt. Eigenschaften aufweisenden Stoff u. einen Anreger, der ZrO_2 u. bas. Oxyd (K_2O) enthält. (**A. P. 1555505** vom 21/3. 1924, ausg. 29/9. 1925.) Kausch.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

W. E. Gibbs, *Aerosole in der Industrie. Das Staubproblem und seine Lösung.* Auszug aus einem Vortrag über die Eigenschaften fein verteilten Staubes, „Aerosol", im wesentlichen das Analogon zum Hydrosol, über die Gefahren der Staubexplosionen u. das Problem der Staubbeseitigung in der Technik. (Chem. Trade Journ. **77.** 441—43. 1925.) Jung.

K. Hatzfeld, *Die Entwicklung der Maßnahmen zur Kohlenstaubbekämpfung.* Die Entw. der Bekämpfung der *Kohlenstaub*explosionen, die Arbeiten der preuß. Schlagwetterkommission, neuere Unterss. des In- u. Auslandes über die Kohlenstaubgefahr, besonders der Erprobung von *Gesteinsstaub.* Die Durchführung des Gesteinsstaubverf. im französ., engl., amerikan. u. deutschen Steinkohlenbergbau werden geschildert. (Glückauf **61.** 1385—98. 1925. Berlin.) Jung.

Rudolf Winkler, *Eine neue, tragbare elektrische Grubenlampe als gleichzeitiger Schlagwetteranzeiger.* Es wird eine Grubenlampe beschrieben, die zugleich Schlagwetteranzeiger u. Beleuchtungskörper ist. Sie besteht aus einer geschlossenen u. einer offenen elektr. Birne, welche parallel geschaltet sind. In letzterer befindet sich ein schwach glühender Pt-Draht, der als Katalysator für die Verbrennung von CH_4 bei dessen Ggw. aufleuchtet. Die Tempp. in beiden Birnen werden durch ein Thermoelement als Differenz gemessen u. registriert. Der offene glühende Pt-Draht bringt ein Methan-Luftgemisch nicht zur Entzündung, Es sind verschiedene Verss. über die Empfindlichkeit des Anzeigers angegeben. (Montan. Rundsch. **17.** 643—47. 1925. Schl. Ostrau.) Enszlin.

Schultze-Rhonhof, *Das Ergebnis des Preisausschreibens für einen Schlagwetteranzeiger.* Das Preisausschreiben hat keine endgültige Lsg. der Aufgabe gebracht. Vf. beschreibt die Anzeiger „Nelly" (Neufeldt & Kuhnke, Werk Ravensberg), „Carbofer" (Gesellschaft für Kohlen- und Erzforschung, Neubabelsberg bei Berlin), „Gnom" (Wernerwerk M der Siemens & Halske A. G., Berlin Siemensstadt), „Wetterlicht" (Martienssen, Mommertz, Gesellschaft für nautische Instrumente G. m. b. H., Kiel) und „Siegfried" (Friemann & Wolf G. m. b. H., Zwickau) u. berichtet über ihre Prüfung. (Glückauf **61.** 1245—51. 1290—97. 1925. Derne.) Jung.

Franz Laskovic, *Über das „Gußfieber" und die Möglichkeit einfacher Erzeugung künstlichen hohen Fiebers.* Das in Metallgießereien auftretende „Gußfieber" stellt wahrscheinlich eine Zinkoxydvergiftung dar. Es ist meist nur von 2—3-std. Dauer u. läßt sich durch Aspirin niederhalten. Man kann oft Tempp. von 40° konstatieren. Einatmung bestimmter Mengen Zinkoxyddämpfe sind möglicherweise zur Erzeugung eines hohen u. ungefährlichen Heilfiebers brauchbar. (Wien. med. Wchschr. **75.** 2271—74. 1925. Wien, Metallgießerei Gamber u. Laskovic.) Hückel.

Bruno Müller, *Neuzeitliche Brandbekämpfungsmittel.* In den letzten Jahren sind auf dem Gebiet der Löschtechnik umfangreiche Verss. mit CCl_4 angestellt worden, die zu günstigen Ergebnissen geführt haben. CCl_4 wird besonders bei Bränden fl. Stoffe von keinem anderen Löschmittel übertroffen. Da, wie Verss. ergeben haben, CCl_4 ein absoluter Nichtleiter ist, kann er auch zum Bespritzen von spannungsführenden Teilen mit der reinen Fl. verwandt werden, ohne daß in elektr. Hinsicht irgend welche Gefahr bestsht. (Gewerbefleiß **104.** 173—74. 1925. Kiel-Friedrichsort.) Grzenkowski.

C. Gentsch, *Die Rolle des Bicarbonats in Trockenlöschern.* (Vgl. Haerting, Ztschr. f. angew. Ch. **38.** 629; C. **1925.** II. 2076.) Nach einem Löschvers. mit einem Grovelöscher enthielt das den Brandherd bedeckende Pulver 97,0 % $NaHCO_3$ (vorher 96,8 %). Es fand also keine CO_2-Entw., die als löschende Ursache in Betracht käme, statt. Das Löschen gelang auch mit anderen unverbrennlichen

Substanzen z. B. Talkum, gebrannter Magnesia usw. Die Wrkg. beruht vielleicht auf B. einer abkühlenden Gasnebelzone, wird aber durch Staubnebel wesentlich unterstützt. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 966. 1925. Berlin.) JUNG.

K. Haerting, *Welcher Typ von Handfeuerlöschern ist für Textilfabriken besonders zu empfehlen?* Es wird der kombinierte CO_2-Trockenpulverlöscher empfohlen. (Ztschr. f. ges. Textilind. **28**. 521—22. 1925. Berlin.) SÜVERN.

J. Voigt, *Tetrachlorkohlenstoff als Feuerlöschmittel.* Vf. setzt die Vorteile des CCl_4 als Feuerlöschmittel auseinander. Die Gefährlichkeit durch B. von Phosgen wird übertrieben. Es ist bis jetzt lediglich ein Unfall in einem amerikan. Unterseeboot bekannt geworden. (Chem.-Ztg. **49**. 937. 1925.) JUNG.

Naamlooze Vennootschap Koninklijke Stearine Kaarsenfabriek „Gouda", Gouda, übert. von: **Knud Earslev**, Nijmegen, Holland, *Staubbindemittel*, bestehend aus mit W. u. chem. unverändert emulgierenden Mitteln (Milch, Blut usw.) emulgiertem Teer, Teerprodd., höheren KW-stoffen oder Mischungen dieser. (**Can. P. 247347** vom 6/6. 1924, ausg. 3/3. 1925.) KAUSCH.

Hanseatische Apparatebau-Gesellschaft vorm. L. von Bremen & Co. G. m. b. H., Kiel, *Herstellung von Sauerstoff aus Alkalisuperoxyden plötzlich entwickelnden, z. B. als Hilfsmassen für Atemeinsätze benutzbaren Massen*, 1. dad. gek., daß wasserfreie Superoxyde mit etwa äquivalenten Mengen von wasserfreien, schwerflüchtigen, festen Säureanhydriden oder Reste von Krystall- oder Hydratw. erst oberhalb 150° abgebenden Stoffen gemischt werden. — 2. dad. gek., daß dem Superoxyd SiO_2, WO_3, MoO_3, MnO_2 u. dgl. beigemischt werden. — 3. dad. gek., daß dem Superoxyd techn. wasserfreies $CuSO_4$, Hydroxyde der Erdalkalien u. dgl. beigemischt werden. — Zweckmäßig setzt man noch Stoffe, die mit den vorhandenen unter Wärmeentw. reagieren, Katalysatoren oder säureabgebende Stoffe zu. (**D. R. P. 419610** Kl. 30i vom 24/5. 1918, ausg. 3/10. 1925.) KÜHLING.

Internationale Feuerlöscher-Ges., Charlottenburg, *Feuerlöschmittel.* Ein feuerlöschendes Gas, wie z. B. CO_2, wird in fester Form als Feuerlöschmittel, insbesondere für brennende Fll. verwendet. (**E. P. 236964** vom 13/7. 1925, Ausz. veröff. 9/9. 1925. Prior. 12/7. 1924.) OELKER.

Perkeo Akt.-Ges. für Schaumlöschverfahren, Deutschland, *Herstellung eines Schaumes für Feuerlöschzwecke.* Jedes der erforderlichen chem. Mittel wird unabhängig von dem anderen durch einen besonderen Wasserstrom gelöst. Die Mittel sind dabei in zwei oder mehr Behältern, die parallel zueinander geschaltet sind, untergebracht. (**F. P. 592361** vom 28/1. 1925, ausg. 1/8. 1925.) KAUSCH.

III. Elektrotechnik.

H. Sarrot du Bellay, *Die gewerbliche Entwicklung der elektroosmotischen Verfahren.* Zusammenfassende Erörterung an Hand einiger Abbildungen von in Betrieb befindlichen Anlagen zum Reinigen von Sand u. Kaolin u. zum Trocknen von Torf nach elektroosmot. Verff., von Neuerungen auf diesem Gebiete u. von Anwendungsarten, die für den Großbetrieb noch nicht geeignet sind. (Rev. des produits chim. **28**. 649—55. 1925.) RÜHLE.

—, *Ein neues Additionsreagenz zur elektrolytischen Reinigung.* Zur elektrolyt. Abscheidung der Metalle wird den Lsgg. Leim zugesetzt, um die Metalle in Komplexe überzuführen, aus denen sie sich leicht abscheiden lassen. Nach dem *A. P. 1544726* lassen sich Pb, Cu u. Sn aus sauren Lsgg., in denen der Leim ganz oder teilweise durch *Lignol* oder *Goulac* ersetzt ist, leicht abscheiden. Lignol u. Goulac entstehen bei der Behandlung gewisser Hölzer mit Sulfitlaugen als Abfallprodd. der Papierindustrie. Durch Erhitzen erhält man kolloidale Stoffe, welche als Sulfitlignose bezeichnet werden u. aus Ligninschwefelsäure, ligninschwefliger Säure,

Aldehyd, schwefliger Säure, Furfural u. Pflanzenzuckern bestehen. Außer größerer Billigkeit haben diese Stoffe gegen Leim den Vorzug, daß die Ndd. der Metalle festhaftender u. dichter sind u. daß sie auch in kresolhaltiger Lsg. verwendet werden können. (Engin. Mining Journ.-Press **120**. 498. 1925.) ENSZLIN.

Ernst Schlumberger, *Physikalisch-chemische Schnellmethoden zur Betriebskontrolle elektrischer Öfen.* I. Zur raschen Beurteilung der Schmelzprodd. von Lichtbogenöfen eignet sich die Best. der *D.* zur Ermittlung der prozent. Zus. Eine gewogene Menge wird in Pulverform in eine mit Trichter versehene Meßbürette eingefüllt u. die Verdrängung im Bzn., Bzl. u. ä. abgelesen. Das Meßrohr wird zur Vermeidung von Temp.-Schwankungen in einen mit W. gefüllten Erlenmeyerkolben gehängt. Die W.-Füllung dient gleichzeitig als Zylinderlinse für die Ablesung. Der App. ist von der Firma JANKE & KUNKEL A.-G., Köln a. Rh. mit Kurven zu beziehen. (Chem.-Ztg. **49**. 913—15. 1925. Berlin-Lichterfelde.) JUNG.

Lydia Inge und **Alexander Walther**, *Durchschlag von Isolatoren bei hohen Temperaturen.* Die Arbeit ist die Fortsetzung einer früheren Unters. (Vgl. Ztschr. f. Physik. **32**. 273; C. **1925**. II. 679), in der die Wärmetheorie des elektr. Durchschlags von Isolatoren von WAGNER u. ROGOWSKI-KARMAN (Arch. f. Elektrot. **13**. 153) für den Durchschlag von NaCl bei hohen Tempp. bestätigt wurde. Nunmehr wird untersucht, inwieweit die Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Dicke des durchgeschlagenen Isolators mit der Theorie übereinstimmt. Zu diesem Zweck wird in einem Temp.-Bereich von 400 bis 700° die Durchschlagsspannung für *NaCl*-Platten von 1 bis 15 mm (in Ausnahmefällen bis zu 29 mm) Dicke festgestellt. Bei Dicken bis zu 5 mm stimmen die theoret. u. experimentellen Kurven um so besser überein, je höher die Temp. ist. Der nicht der Theorie entsprechende Gang der Kurven wird nicht geklärt. Vff. halten nach ihren Verss. die Existenz des Wärmedurchschlages für endgültig bewiesen. (Ztschr. f. Physik. **34**. 15—26. 1925.) STEINER.

Jacob Baltzer, *Die Verwendung von Silit in der Technik.* (Gewerbefleiß **104**. 171—73. 1925. — C. **1925**. II. 335.) GRZENKOWSKI.

G. W. Vinal, *Akkumulatoren.* Vf. gibt einen allgemeinen Überblick über die gebräuchlichen Akkumulatorentypen; er schildert ihre Zus., die Theorie ihrer Arbeitsweise u. die Beeinflußbarkeit ihrer Kapazität, Ladungs- u. Entladungscharakteristik, Widerstand, Leistungsfähigkeit u. Störungserscheinungen. (Journ. Opt. Soc. America **11**. 263—74. 1925. Washington, Bureau of Standards). FRANKENBURGER.

C. W. Price und **J. C. Bridge**, *Die Herstellung und Reparatur elektrischer Akkumulatoren.* Besprochen werden die bei der Herst. der Bleisammler bestehenden Gefahren der Pb-Vergiftung. Für die Zeit von 1916—1922 betrug die Zahl der beobachteten Fälle für die einzelnen Stufen der Herst. wie folgt: Formengießerei 19, Mischerei u. Pastenbereitung 64, Mischerei allein 16, Pb-Verbrennung 16, Putzen, Füllen, Sägen, Bürsten, Reinigen 33, Verladung, Verpackung u. Hinstellung der Platten 5, Zus. 6, Schmelze des Pb-Abfalles u. alter Platten 43, Sonstige 9 auf 1000 Personen jährlich. Zur Verhütung der Vergiftungsfälle hält Vf. besonders ausreichende Ventilation u. größere Reinlichkeit für erforderlich. Angabe von Vorschriftenentwürfen für eine Revision der gesetzlichen Beststs. (Journ. Ind. Hygiene **7**. 451—74. 1925.) GROSZFELD.

A. M. McMahon und **F. C. Brown**, *Zwei neue Selenkrystallbrücken.* Vff. beschreiben eingehend die Konstruktion zweier neuer Selenwiderstände, deren hohe lichtelektr. Empfindlichkeit dadurch zustandekommt, daß eine große Anzahl nadelförmiger Selenkrystalle zwecks Erzielung eines möglichst geringen elektr. Widerstands parallel nebeneinandergeschaltet ist. Dies geschieht derart, daß auf einer sorgfältig polierten Quarzplatte mittels Vergoldungs- bezw. Versilberungsflüssigkeiten Au- bezw. Ag-Spiegel

niedergeschlagen u. zu zahnförmig ineinandergreifenden Metallflächen ausgeschnitten werden. In die Ausschnitte werden die Se-Krystalle parallel zueinander hineingelegt. Durch die Art, in der das Zustandekommen des elektr. Kontaktes zwischen den Krystallen u. der Metallbrücke bewirkt wird, unterscheiden sich die 2 konstruierten Typen: die 1. erreicht dies durch Verschraubung, die 2. durch Belastung. Typ 1 ist leicht transportabel, zeigt jedoch Unstetigkeiten des Dunkelstroms in der Größenordnung von 10^{-7} Amp.; Typ 2 ist weniger leicht zu handhaben: der Dunkelstrom zeigt jedoch nur Variationen von etwa 10^{-9} Amp. Beide Brücken bewirken bei Belichtung Stromänderungen, die etwa das 1000fache der bei einem einzelnen Krystall auftretenden betragen. Vff. sind der Ansicht, daß die Veränderungen des Dunkelwiderstandes von Se-Krystallen von deren mechan. Beanspruchung herrühren u. zeigen, daß sie zu umgehen sind, wenn der zur Erreichung elektr. Kontakts aufgewendete Druck die Elastizitätsgrenze der Krystalle nicht überschreitet. (Journ. Opt. Soc. America **11**. 221—31. 1925. The Rice Instit., Houston [Texas] Bureau of Standards, Washington.) FRANKENBURGER.

Eugene G. Luening, Chicago, *Apparat zur elektrolytischen Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff.* Der App. besteht aus einer Zelle, in der sich eine Elektrode aus vertikalen Platten, ein bis zum Deckel führender Leiter u. ein Verbindungsblock an einer Platte befindet. Elektrode u. Block zeigen die gleiche Stromleitungskapazität. (**A. P. 1555424** vom 21/3. 1921, ausg. 29/9. 1925.) KAU.

Elektro-Stau-Ges., Dresden, *Vorrichtung zur elektrolytischen Behandlung von Flüssigkeiten.* Die Vorr. besteht aus einem zylindr. metall. Behälter, mit verengtem, durch einen gelochten Stopfen verschließbaren Hals u. einer Bodenöffnung, durch welche dichtschließend ein zylindr. Träger eingeführt ist. Auf diesem ist die kegelförmige Aluminiumanode so aufgesetzt, daß keine Vorsprünge o. dgl. entstehen, an denen sich Gasblasen anhäufen können. Als Kathode dienen die Behälterwände. (**E. P. 232271** vom 14/4. 1925. Auszug veröff. 10/6. 1925. Prior. 14/4. 1924.) KÜH.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, *Elektrolyse.* Bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Metallhalogenids wird das Salz erhitzt u. geschmolzen in einer von dem Elektrolysierraum getrennten Zelle. (**E. P. 238956** vom 28/5. 1924, ausg. 18/9. 1925.) KAUSCH.

Pomilio Brothers Corp., New York, übert. von: **Umberto Pomilio** und **Francesco Giordani**, Neapel, Italien, *Elektrolyse von aus Leucitgesteinen gewonnenen Lösungen.* Die Gesteine werden mit HCl behandelt, die erhaltene Lsg. wird neutralisiert u. dann zwecks Entfernung des Fe elektrolysiert. Dann wird aus der Lsg. Al mittels $Ca(OH)_2$ gefällt u. schließlich werden die K-Salze durch fraktionierte Krystallisation gewonnen. (**A. P. 1556543** vom 25/8. 1922, ausg. 6/10. 1925.) KA.

Joe Ed. Brawford, Calgary, Canada, *Füllstoff für Heizkissen*, bestehend aus Eisenspänen, NH_4Cl u. etwas W. (**Can. P. 244680** vom 5/4. 1924, ausg. 25/11. 1924.) KÜHLING.

General Electric Company, New York, übert. von: **Nathan H. Adams**, Schenektady, *Mit Kupfer getränktes Wolfram.* In bekannter Weise hergestelltes, poriges gesintertes W wird in einer nicht oxydierenden, zweckmäßig einer Atm. von H_2 in Ggw. von metall. Cu auf etwa 1200—1300° erhitzt. Dabei schm. das Cu u. durchdringt das porige W. Das harte druckfeste Erzeugnis ist zur Herst. von Lichtbogenelektroden u. dgl. geeignet. (**A. P. 1552184** vom 31/12. 1924, ausg. 1/9. 1925.) KÜHLING.

Adolfo Pouchain, Turin, *Elektrischer Sammler mit negativer Zinkplatte.* (**D. R. P. 419480** Kl. 21b vom 10/10. 1923, ausg. 2/10. 1925. It. Prior. 14/10. 1922. **Zus. zu D. R. P. 354873; C. 1922. IV. 484. — C. 1925. I. 1000.**) KÜHLING.

J. P. Scott, Toronto, Ontario, Canada, übert. von: **W. S. Allan**, *Elektrolytische Zelle.* (**Schwed. P. 58104** vom 24/7. 1922, ausg. 14/1. 1925. — C. **1924.** I. 2728.) Kausch.

A. J. André de la Porte, Haag, Holland, *Elektrolyt für Bleisammler*, bestehend aus einer Lsg. von Ammoniakalaun in verd. H_2SO_4. Der Elektrolyt eignet sich besonders zum Wiederbrauchbarmachen verdorbener Sammler. Letztere sind zu entleeren, mit dest. W. zu reinigen u. mit dem neuen Elektrolyten zu beschicken. Sie lassen sich dann gut laden u. entladen. (**Schwz. P. 110568** vom 10/1. 1924, ausg. 16/6. 1925. Holl. Prior. 13/10. 1923.) Kühling.

Carl Gaiser, Frankfurt a. M., *Galvanisches Tauchelement mit Vorratsrolle für die Lösungselektrode*, 1. dad. gek., daß das Elementgefäß in seinem oberen Teil absatzförmig gebaut ist, so daß es in diesem oberen Teil einesteils in seinem Innern die drehbare Tauchelektrode, anderenteils an seiner abgesetzten äußeren Wand eine leicht auswechselbare Vorratsrolle von draht- oder bandförmigem Lösungsmetall aufnehmen kann. — 2. dad. gek., daß die Depolarisationselektrode (z. B. CuO) eine sektorähnliche Form besitzt, die eingetaucht Strom abgibt, ausgetaucht sich an der Luft regeneriert. — Die Fördervorr. für das Metallband können durch eine gemeinsame Kupplungsvorr. gleichzeitig betätigt werden. (**D. R. P. 418511** Kl. 21b vom 26/4. 1923, ausg. 14/9. 1925.) Kühling.

V. Anorganische Industrie.

M. Laschin, *Der Sauerstoff am Trennapparat und in den Stahlflaschen.* Besprechung der möglichen Fehlerquellen, die eine Verschlechterung des O_2 auf dem Wege vom Trennapparat in die Stahlflaschen hervorrufen. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **29.** 478—79. 1925. Berlin.) Enszlin.

Eugen Ryschkewitsch, *Reinigung von Graphit im elektrischen Ofen bei sehr hohen Temperaturen.* Die Reinigung des Graphits von den ihm anhaftenden Silicatverbindungen, die auf chem. Wege nur unvollkommen gelingt, wird im elektr. Ofen sehr vollkommen erreicht. Man mischt den Graphit mit entsprechender Menge amorpher Kohle, welche bei einer Temp. von 1600—1700° mit den Silicaten zu Carbiden verbrennt. Bei weiterer Steigerung der Tempp. verdampfen diese Carbide u. verbrennen an der Luft. Reiner Graphit bleibt im elektr. Ofen zurück. (Feuerfest **1.** 101—04. 1925.) Neidhardt.

Arturo Puig, *Die elektrolytische Fabrikation von Sauerstoff und Wasserstoff.* (Fortsetzung.) (Vgl. Quimica e Industria **2.** 171; C. **1925.** II. 2223.) Nach dem Verf. von Schmidt wird H_2 u. O_2 in einer Reinheit von 99 bezw. 97% bei einer Energieausbeute von 54% gewonnen. Der Elektroliseur besteht aus Eisenplatten, die nach dem Prinzip einer Filterpresse zusammengestellt sind. Die Platten sind gegeneinander isoliert u. so geformt, daß zwischen zwei mit ihren Breitseiten aneinanderliegenden Platten ein Hohlraum entsteht, der durch ein Diaphragma in zwei Teile geteilt wird. Sie sind bipolare Elektroden u. entwickeln auf der einen Seite H_2, auf der andern O_2. Als Elektrolyt dient 10%ige KOH oder K_2CO_3. Die Elektrolyse läuft mit einer Spannung von ca. 2,5 V. — Das Verf. von Knowles arbeitet mit viereckigen, dünnen, vertikal aufgehängten Platten aus einem unangreifbaren Stahl, die mit Glocken zum Auffangen der Gase bedeckt sind. Sie stehen in Batterien, Kathode u. Anode durch ein Diaphragma getrennt. Zur besseren Platzausnutzung werden sie auch übereinander gestellt. Elektrolyt ist eine 15%ig. Lsg. von KOH. Der gewonnene H_2 ist 99,5%ig, der O_2 99%ig. Pro KWH werden ca. 90—100 cbm O_2 erzeugt. (Quimica e Industria **2.** 227—31. 1925.) Ha.

Freeman, *Hochprozentiges wasserfreies Natriumsulfid.* Im elektr. Ofen läßt sich Na_2S aus Na_2SO_4 + C nicht in höherer Reinheit als 65% gewinnen, weil bei höheren Tempp. der Ofeninhalt nicht schmilzt. Dieser Übelstand läßt sich dadurch

vermeiden, daß in der Schmelze etwas K_2S durch Mitverwendung von K_2SO_4 im Ansatz erzeugt wird. Man gelangt so zu einem Prod. von 90—95%. (Canadian Chemistry and Metallurgy, Juli 1925; Chem. Trade Journ. **77.** 93—94. 1925.) SÜV.

H. K. Benson, *Herstellung von Natriumnitrit nach dem Lichtbogenprozeß.* Beschreibung einer Anlage, welche aus Luftstickstoff im Lichtbogen durch Oxydation NO bezw. N_2O_3 darstellt, welches in Waschtürmen aus dem Gasgemisch mit einer Lsg. von Na_2CO_3 ausgewaschen wird. Es reagiert damit unter B. von $NaNO_2$, welches zur Krystallisation gebracht wird. (Chem. Metallurg. Engineering **32.** 803—04. 1925. Washington, Univ.) ENSZLIN.

E. Redeker, *Schwerspatbergbau und Schwerspatwirtschaft.* Beschreibung der deutschen Schwerspatlagerstätten, der Gewinnung, Verarbeitung u. Verwendung des Schwerspats. Besprechung der an den Schwerspat im Handel gestellten Anforderungen. (Glückauf **61.** 1358—65. 1925. Clausthal.) ENSZLIN.

J. F. V. Pourbaix, Alperten, Middlesex, *Ozon.* Die zur Erzeugung von O_3 bestimmte Elektrode besteht aus einem Behälter aus Glas oder einem anderen isolierenden Stoff, der mit einer Lsg. von kolloidalem Ag oder anderem Metall gefüllt ist u. einen Leiter aus Pt oder dgl. enthält. (**E. P. 238917** vom 28/3. 1924, ausg. 18/9. 1925.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: **Fritz Winkler**), Ludwigshafen a. Rh., *Gewinnung von reinem Schwefel.* Weitere Ausbildung des Verf. des D. R. P. 358700, 1. dad. gek., daß man zur Gewinnung reinen S unreine Ammoniumpolysulfidlsgg. verwendet, wobei man die Zers. auch so leiten kann, daß man ein gröberes Prod. erzielt. — 2. dad. gek., daß man an Stelle der Schutzkolloide oder zusammen mit ihnen oberflächenaktiv wirkende Stoffe verwendet. (**D. R. P. 420238** Kl. 12i vom 2/10. 1924, ausg. 20/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 358700; C. 1922. IV. 1054.) KA.

Texas Gulf Sulphur Company, Bay City, Texas, übert. von: **James W. Schwab**, Gulf, Texas, *Freibrennender Schwefel* enthaltend in dem geschmolzenem Prod. eine l. organ. Verb. (aromat. Amin). (**A. P. 1556037** vom 18/8. 1923, ausg. 6/10. 1925.) KAUSCH.

Ralph H. McKee und **Carroll M. Salls**, New York, *Chlorsulfonsäure.* Man erhitzt SO_2Cl_2 u. H_2SO_4 in Ggw. eines Katalysators. (**A. P. 1554870** vom 20/6. 1923, ausg. 22/9. 1925.) KAUSCH.

Victor Chemical Works, Illinois, übert. von: **Lewis D. Mathias**, Chicago Heights, Illin., *Chlor enthaltende Verbindungen.* Zu einer Lsg. von Na_2HPO_4 setzt man so viel NaOH, daß sich Na_3PO_4 bilden kann u. gibt eine Lsg. NaOCl hinzu. (**A. P. 1555474** vom 23/6. 1924, ausg. 29/9. 1925.) KAUSCH.

Hans Friedenthal, Charlottenburg, *Herstellung von Bromlösungen.* (**D. R. P. 408352** Kl. 12i vom 28/4. 1923, ausg. 28/10. 1925. — C. **1924.** II. 1499.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H., Köln, *Herstellung eines zur Ammoniaksynthese geeigneten Stickstoff-Wasserstoffgemisches* aus Wassergas u. N_2-haltigem Gas, unter Verbrennung des im Gasgemisch enthaltenen CO mittels Wasserdampfes, dad. gek., daß man als N_2-haltiges Gas das bei der Vergasung von Torf, Braunkohle u. ähnlichen Brennstoffen entstehende Gas ohne vorherige Ausscheidung des im Gas enthaltenen Dampfes verwendet. (**D. R. P. 419860** Kl. 12i vom 12/11. 1922, ausg. 9/10. 1925.) KAUSCH.

Linde Air Products Company, Ohio, übert. von: **Pierre E. Haynes**, Buffalo, N. Y., *Reinigen von Argon und Herstellung oxydierter Produkte.* Ar (u. O_2) enthaltende Gase werden über ein geschmolzenes Metall geleitet u. dieses dabei umgerührt. (**A. P. 1555570** vom 3/5. 1922, ausg. 29/9. 1925.) KAUSCH.

Aktiengesellschaft für chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel (Erfinder: **Hans Julius Braun**), Berlin, *Reinigung von Phosphorsäure bezw. Dar-*

stellung reiner, phosphorsaurer Salze, dad. gek., daß aus roher H_3PO_4 die Verunreinigungen durch Zugabe von genügend NH_3 ausgefällt werden u. aus der Säure das NH_3 ganz oder teilweise, je nachdem man freie H_3PO_4 oder $(NH_4)_3PO_4$ darstellen will, durch Erwärmen bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck abgetrieben u. die gegebenenfalls erhaltene Metaphosphorsäure bezw. das erhaltene Metaphosphat in bekannter Weise in Orthosäure bezw. Orthophosphate übergeführt wird. (**D. R. P. 420173** Kl. 12i vom 21/5. 1922, ausg. 17/10. 1925.) Kausch.

Charles G. Richardson, Elizabeth, N. J., *Arsensäure aus Arsenaten.* Ein l. Arsenat wird mit $Fe_2(SO_4)_3$ in unl. Arsenat übergeführt, auf das H_2SO_4 zur Einw. gebracht wird. (**A. P. 1554371** vom 20/10. 1921, ausg. 22/9. 1925.) Kausch.

George Kunkle, Grand Junction, Colorado, *Behandlung von Vanadinerzen.* Das zerkleinerte Erz wird in einem Ofen auf etwa 1000° erhitzt unter Einfluß einer oxydierenden Atm., wobei die in W. unl. Bestandteile in in W. l. Verbb. übergehen, worauf die l. Vanadate mit W. ausgelaugt werden. (**A. P. 1554917** vom 27/3. 1923, ausg. 22/9. 1925.) Kausch.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., (Erfinder: **Wolf Johannes Müller** und **Hans Carstens**), Leverkusen b. Köln, *Kieselsäure-Gel.* (**Can. P. 247555** vom 18/8. 1924, ausg. 10/3. 1925. — C. **1925.** I. 274.) Kausch.

Ludwig Wolfrum, Augsburg, *Entfärbung gefärbter Diamanten*, dad. gek., daß die Diamanten unter Bedeckung u. Einhüllung in Kohlenstaub, vorzugsweise fein gepulverter Holzkohle, zunächst unter Luftabschluß erhitzt u. dann im H_2-Strom geglüht werden, worauf zur Entfernung etwa anhaftender kleinster Kohleteilchen eine Behandlung mit HNO_3 u. $KClO_3$ unter Erwärmung u. ein Auskochen u. Waschen mit W. angeschlossen wird. (**D. R. P. 419476** Kl. 12i vom 27/7. 1921, ausg. 8/10. 1925.) Kausch.

Herbert M. Shilstone, New Orleans, *Entfärbungskohle.* Faserige SiO_2-haltige Reismasse wird zum Teil verkohlt, nach dem Abkühlen mit Alkali unter solchen Bedingungen behandelt, daß eine poröse M. entsteht, das Alkali daraus entfernt u. diese Operationen so lange wiederholt, bis ein harzfreies Prod. entsteht. (**A. P. 1556039** vom 31/5. 1917, ausg. 6/10. 1925.) Kausch.

L'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, übert. von: **Georges Claude**, Paris, *Wasserstoff.* (**Can. P. 246937** vom 15/2. 1922, ausg. 17/2. 1925. — C. **1923.** II. 612 [F. P. **545626**].) Kausch.

L'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Wasserstoff aus Gasgemischen.* Man verflüssigt diese Gasgemische zum Teil u. geht dabei so vor, daß man die Rektifikation oder die fortschreitende Verdampfung der erhaltenen, N_2 enthaltenden Fl. unter dem Verflüssigungsdruck vornimmt. Dieser teilweisen Verflüssigung wird das an N_2 angereicherte Gas unterworfen, indem man dabei die vom N_2 befreite Flüssigkeit benützt. (**F. P. 594711** vom 3/6. 1924, ausg. 17/9. 1925.) Kausch.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Oslo, *Reinigung von Wasserstoff.* (**Holl. P. 13381** vom 25/9. 1923, ausg. 15/7. 1925. N. Prior. 12/10. 1922. — C. **1924.** II. 389.) Kausch.

Phosphorus-Hydrogen Co., New York, übert. von: **Frans Georg Liljenroth**, Stocksund, Schweden, *Wasserstoff und Phosphorsäure.* (**Can. P. 247164** vom 7/3. 1923, ausg. 24/2. 1925. — C. **1924.** I. 2625 [F. G. Liljenroth].) Kausch.

Edgar Arthur Ashcroft, London, *Behandlung metallhaltiger Massen.* (**Oe. P. 101002** vom 22/6. 1923, ausg. 25/9. 1925. E. Prior. 4/6. 1923. — C. **1924.** II. 1503.) Kühling.

Egon Glücksmann, Berlin-Schöneberg, *Herstellung stabiler Alkalipolysulfidlösungen*, 1. dad. gek., daß man zu den Lsgg. Zusätze hinzufügt, die in ihnen l.

sind, insbesondere Zusätze solcher Stoffe oder Stoffgemische, deren Bestandteile eine oder mehrere OH-Gruppen enthalten. 2. dad. gek., daß als Zusätze solche Stoffe oder Stoffgemische dienen, die die Viscosität der Lsgg. erhöhen oder als Schutzkolloide dienen können. 3. dad. gek., daß solche Stoffe oder Stoffgemische zugesetzt werden, die mit gewissen Gasen, wie CO_2 oder H_2S, komplexe Verbb. bilden. (**D. R. P. 419910** Kl. 12i vom 24/9. 1924, ausg. 19/10. 1925.) Kausch.

Howard A. Nibecker, Agnew, Calif., *Kali oder dgl. aus organischen Stoffen.* Man führt die organ. Stoffe (Rückstände der Zuckerextraktion usw.) durch einen (Dreh)rohrofen in Berührung mit erhitzten Gasen u. bringt die ersteren in einem verengten Teil des Ofens zur Verbrennung. Aus der Asche werden die K-Verbb. gewonnen. (**A. P. 1555512** vom 16/12. 1924, ausg. 29/9. 1925.) Kausch.

Nitrogen Corporation, Providence, übert. von: **Edward E. Arnold**, Coventry, Rhode Island, *Bicarbonat und Stickstoff.* Eine ammoniakal. NaCl-Lsg. wird mit einem Gemisch von CO_2 u. N_2 in Türmen unter einem Druck, der den hydrostat. Druck in den Türmen überschreitet, behandelt. (**Can. P. 246947** vom 11/2. 1924, ausg. 17/2. 1925.) Kausch.

Étienne Alfred Edmond Waché, Frankr., *Natriumcarbonat und Ammoniumchlorid.* Man führt die Rk. zwischen $(NH_4)_2CO_3$ u. NaCl in einer in der Kälte gesätt. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4Na_2SO_4 4H_2O$ u. einer eine bestimmte Menge $(NH_4)_2CO_3$ enthaltenden Lsg. durch. (**F. P. 594695** vom 31/5. 1924, ausg. 17/9. 1925.) Ka.

Étienne Alfred Edmond Waché, Frankr., *Ammoniumchlorid und Natriumsulfat.* Man setzt bei 65—70° $CaSO_4$ u. $(NH_4)_2CO_3$ in einer in der Kälte mit $(NH_4)_2SO_4Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$ gesätt. Lsg. um, trennt das ausgefallene $CaCO_3$ ab, fügt Na_2SO_4 hinzu, kühlt plötzlich ab, um das genannte Doppelsulfat zum Auskrystallisieren zu bringen, das mit einer bei 30—35° an NaCl gesätt. Lsg. umgesetzt wird. Es entsteht dabei NH_4Cl u. Na_2SO_4. (**F. P. 594696** vom 31/5. 1924, ausg. 17/9. 1925.) Kausch.

Société Chimique des Usines du Rhône, Paris, *Darstellung von Calciumarseniat.* (**D. R. P. 419957** Kl. 12i vom 8/3. 1924, ausg. 13/10. 1925. F. Prior. 27/4. 1923. — C. **1924**. II. 1503.) Kausch.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H., Deutschland, *Abscheidung des Didyms vom Cr.* Man überoxydiert elektrolyt. das Ce in Lsgg. von Ce-Salzen. (**F. P. 594783** vom 15/1. 1925, ausg. 18/9. 1925. D. Prior. 18/1. 1924.) Kausch.

Hans Truttwin, Prag, *Herstellung haltbarer Lösungen zersetzlicher Halogenverbindungen von Schwermetallen*, insbesondere des U u. V, sowie von komplexen Verbb. dieser Art, dad. gek., daß diese Halogenverbb. bezw. komplexen Verbb. in wss. oder alkoh. Lsg. durch doppelte Umsetzung gebildet werden. Auf diese Weise erhält man z. B. UO_2J_2, ferner UO_2BiJ_5. (**D. R. P. 420391** Kl. 12n vom 31/5. 1924, ausg. 23/10. 1925. Oe. Prior. 26/5. 1924.) Kausch.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: **Leopold Bub**) Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Bleicarbonat.* Abänderung des Verf. des D. R. P. 336767, dad. gek., daß man zwecks Gewinnung von $PbCO_3$ hier $PbSO_4$ der Einw. von NH_3 u. CO_2 unter Anwendung eines Überschusses an NH_3 gegenüber CO_2 unterwirft. (**D. R. P. 420638** Kl. 12n vom 30/12. 1923, ausg. 28/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 336767 C. 1921. IV. 180.) Kausch.

Eagle Picher Lead Company, Cincinnati, Ohio, übert. von: **Bernhard S. White**, Joplin, Missouri, *Basisches Bleisulfat.* (**A. P. 1555538** vom 8/4. 1924, ausg. 29/9. 1925. — C. **1925**. I. 2660.) Kausch.

Benjamin H. Bennetts, Tacoma, V. St. A., *Fällen von aus Erzen gewonnenen Kupfersulfatlösungen.* Die Lsgg. werden mit gepulvertem $CaCO_3$ oder Kalkstein behandelt, der entstandene Nd. von $CuCO_3$ u. $CaSO_4$ abgefiltert, gewaschen u. getrocknet. (**A. P. 1552029** vom 24/4. 1923, ausg. 1/9. 1925.) Kühling.

Naamlooze Vennootschap Algemeene Norit Maatschappij, Amsterdam, *Regenerieren von Entfärbungsmitteln.* (Holl. P. **13208** vom 24/5. 1923, ausg. 15/6. 1925. D. Prior. 26/5. 1922. — C. **1924**. I. 823.) Kausch.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Hugo Herda, *Erfahrungen bei der Neueinrichtung einer keramischen Fabrik.* (Keram. Rdsch. **33**. 693—95. 733—35. 1925. Nürnberg.) Wecke.

Josef Wolf, *Versuche mit Schlämmapparaten.* Erörterung der Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit und dem Durchmesser bei dem Überlaufe des Schulzeschen Kelchglases. Beschreibung einer Form dieser Vorr., die es gestattet, mit den in der Keramik üblichen Geschwindigkeiten zu schlämmen. Ferner Beschreibung einer Verb. des Schulzeschen Kelchtrichters mit einem zylindrischen Aufsatz, mit der die Schlämmgeschwindigkeiten eingestellt werden können. (Sprechsaal **58**. 615—20. 1925. Teplitz-Schönau.) Wecke.

G. A. Bole und **F. G. Jackson**, *Die Oxydation keramischer Waren während des Brennens.* Umfangreiche Laboratoriums- u. Betriebsunterss. (Sprechsaal **58**. 656—57. 1925.) Wecke.

E. Buß, *Über Unterglasurfarben für Steinzeug.* Techn. Betrachtungen mit dem Zweck, praktischen Fachleuten Anregungen zu geben. (Keram. Rdsch. **33**. 680—81. 714—17. 1925. Dresden.) Wecke.

A. Braß, *Der Wachstumsvorgang von Krystallen in Krystallglasuren.* Für diesen muß die Konz. von krystallisationsfähigen Molekülen in der Glasur größer sein als die Sättigungskonz.; sie läßt sich durch Verss. leicht ermitteln, da die letztere eine Funktion von Temp., Druck u. Zus. der Mischung ist. Durch Änderung dieser Faktoren läßt sich die vorher ungesättigte disperse Phase, die als reine Glasur ohne Krystalle erstarrte, sättigen u. eine Ausscheidung von Krystallen erzielen. (Sprechsaal **58**. 591—92. 1925. Bonn.) Wecke.

Alexander Popoff, *Der Zellenofen.* Beschreibung der Bauart u. des Betriebes eines solchen Ofens, dessen Grundgedanke der des Tunnelofens für kleinere Produktion ist. (Sprechsaal **58**. 623—25. 1925. Mailand.) Wecke.

F. S. Thompson und **H. I. Vormelker**, *Betrachtungen über die Beschaffenheit von Hafenöfen-Baustoffen.* Die Lebensdauer von Glasöfen kann durch niedrigere Temp. verlängert werden, was durch Vergrößerung des Schmelzraumes u. Isolation der Wände erreicht wird. Analyse u. physikal. Daten von Tonen u. daraus verfertigten Steinen werden mit Ergebnissen des prakt. Betriebes verglichen, was aber keine bündigen Schlüsse zuläßt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **8**. 611—17. 1925. Glass techn. Dep, Nela Park, Cleveland [O.].) Salmang.

H. Schulz, *Zur Geschichte des Glases.* Nach den Ausführungen des Vf. ist die Erfindung des Glasschmelzens den Kulturvorgängern der Ägypter zuzuschreiben u. die Zeit dafür über 4000 v. Chr. hinaus zurück anzunehmen. (Sprechsaal **58**. 595 bis 96. 1925. Lichterfelde.) Wecke.

Wilhelm Eitel, *Der physikalisch-chemische Zustand des Glases.* Bericht über die Glasforschung mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von Tammann, Lorenz u. a. (Glastechn. Berichte **3**. 195—205. 1925.) Salmang.

Georg Gehlhoff, *Über maschinelles Röhrenziehen.* Die von Danner konstruierte Maschine zum automat. *Ziehen von Glasröhren* besteht im Prinzip aus einem Körper aus Chromnickelstahl, der mit Schamottrohr überzogen ist u. innen von einem Luftstrom durchblasen wird. Er steht in einer gewissen Neigung zur Horizontalen, u. auf ihn läuft ein kontinuierlicher Strom von fl. Glase. Durch Rotation der „Pfeife" wird eine gleichmäßige Verteilung des Glases erreicht, das an dem zugespitzten Ende des Stahlkörpers durch eine Ziehmaschine über eine Ziehbahn von 40—50 m abgezogen u. geschnitten wird. Durch eine geringfügige

Änderung der Pfeife können auch Stäbe hergestellt werden. Die Ziehmaschine faßt das Glasrohr mit 2 mit Asbest belegten endlosen Plattenketten u. führt es am Schneiderad vorbei. — In der Glühlampenfabrik Philips in Eindhoven wird eine Maschine benutzt, bei der der Glasstrom auf die Innenfläche einer schräggestellten, gedrehten Röhre aus Schamotte oder Chromnickelstahl läuft, u. deren Zieh- u. Schneidevorrichtung sich durch besondere Einfachheit auszeichnet. — Vf. schildert die Arbeitsweise u. den Fabrikationsgang einer Danneranlage der Osram G. m. b. H. in Weißwasser. Die Produktion beträgt je nach der Ziehgeschwindigkeit u. dem mittleren Röhrendurchmesser bis zu 4000 kg in 24 Stdn. Die maschinell gezogenen Röhren kosten bedeutend weniger als die handgezogenen u. haben vor diesen den Vorteil einer größeren Genauigkeit in bezug auf Durchmesser u. Wandstärke. (Glastechn. Berichte **3.** 205—13. 1925. Weißwasser O.-L.) Hantke.

R. A. Hastings, *Eine neue Einrichtung zum Glasschneiden mittels Gas.* Beschreibung einer für die verschiedenen Stücke zu modifizierenden Vorr., mit Hilfe deren die Stücke erhitzt werden u. ein gerader Schnitt durch Berührung der erhitzten Fläche mit Eisen erzeugt wird. (Keram. Rdsch. **33.** 681—82. 1925.) Wecke.

Ludwig Springer, *„Feuerfest" in der Glasindustrie.* Die meisten Glasfehler sind auf zu geringe Ofenhitze zurückzuführen, die jedoch ihren Grund in zu geringer Feuerfestigkeit der Glasschmelzgefäße u. -öfen hat. (Feuerfest **1.** 89—90. 1925. Zwiesel.) Wecke.

H. Meess, *Durchlässigkeitsfaktoren von Augenschutzgläsern der Deutschen Spiegelglas-A.-G. in Freden und Grünenplan.* Über eine Unters. dieser Gläser mit Eitners Spektralphotometer. Die Ergebnisse, graphisch dargestellt, ermöglichen einen Überblick über die jeweiligen Absorptionsverhältnisse bei den verschiedenen Wellenlängen. (Sprechsaal **58.** 708—10. 1925. Karlsruhe.) Wecke.

Bernhard Humpert, *Die Bearbeitung optischer Gläser und das hierzu erforderliche Material.* Vf. beschreibt näher die Arbeitsmethoden u. Prüfverff. des Optikers sowie die erforderlichen Hilfsmittel in folgenden Kapiteln: Opt. Glas. Das Schneiden der opt. Gläser. Natürliche u. künstliche Schleif- u. Poliermittel u. ihre Verwendung in der opt. Industrie. Das Zentrieren opt. Linsen. Gefügebilder von Schleifmitteln. Das Probeglas; Meß- u. Prüfungsinstrumente. (Sprechsaal **58.** 690—93. 1925.) Wecke.

Herm. Heinrichs und **Walter Tepohl**, *Über die Fleckenempfindlichkeit optischer Gläser.* Baryt-, Flint-, Baryt-Kron- u. eine Reihe von anderen Gläsern sind säureempfindlich u. bilden oft mit Schweiß irisierende Flecken. Zur Best. der Fleckenempfindlichkeit wurde das Glas gepulvert u. 1 ccm Glaspulver, das zwischen den Siebmaschen von 0,15 u. 0,3 mm lag, mit 20 ccm 0,5%ig. Essigsäure erwärmt. Die gel. Anteile Ba u. Pb werden mit 10 ccm 20-n. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. gekocht u. nach 1—2 Stdn. in gewogenem Filter filtriert u. gewogen. Die im Filtrat befindliche Chromsäure wird jodometr. bestimmt. Ergibt die von der Oxydlsg. verbrauchte Anzahl ccm 100-n. $K_2Cr_2O_7$ mit 1,0773 multipliziert das Gewicht des Chromatniederschlages, so handelt es sich um ein Glas mit PbO, wird das Gewicht durch Multiplikation der verbrauchten ccm mit 0,86446 erhalten, so ist BaO in Lsg. gegangen. Liegt ein Gemisch vor, so wird das Mengenverhältnis errechnet.

Durch Erhöhung des PbO- oder BaO-Gehalts steigt die Fleckenempfindlichkeit nicht linear sondern in steiler Kurve an. Ebenso in Ggw. von Borsäure, falls nicht viel Alkali zugegen ist. In den Baryt-Krongläsern, die PbO, BaO u. zuweilen Borsäure in geringen Mengen enthalten, ist die Fleckenempfindlichkeit gering. Aus den nicht fleckenempfindlichen Krongläsern ließen sich keine Salze herauslösen. Die Sb-haltigen Gläser gaben an Säure Anteile ab, die analyt. bestimmt wurden. Vff. teilen die opt. Gläser hiernach ein:

0—3 mg gel. typischen Oxyds	Klasse 1	(Krongläser, Leichtflinte, einige Barione u. Barinte.)
3—10 „ „ „ „ „	2	(Mittelflinte, einige Barinte u. Barione. Nicht besonders empfindlich.)
10—15 „ „ „ „ „	3	(Barione, Flinte, einige Barinte, empfindlich.)
15—30 „ „ „ „ „	4	(Schwerflinte, Schwerbarione, nur geschützt brauchbar.)
über 30 „ „ „ „ „	5	(unverwendbar.)

Empfindlichkeit gegen Salzlsg., Schwefelwasserstoff usw. ist bei dieser Methode nicht berücksichtigt. (Glastechn. Berichte **3**. 213—22. 1925.) Salmang.

E. W. Washburn, *Ein praktisch anwendbares Verfahren zur Bestimmung der Viscosität von Hafenglas.* Beschreibung von 2 App. für Laboratoriumsgebrauch u. für den prakt. Glashüttenbetrieb sowie des Nutzens der Viscositätsbestimmungen für die Fabrikation. (Sprechsaal **58**. 642—43. 1925.) Wecke.

R. F. Sherwood, *Der Einfluß der Formgebung auf das Dichtbrennen des Porzellans.* Nach den Verss. des Vfs. ist die mit stärkstem Druck trockengepreßte M. die dichteste, die im plast. Zustande gepreßte am wenigsten dicht. Die Verdichtung des Scherbens verläuft am raschesten bei der plast. geformten M.; ihr folgen die Gießmasse u. dann die trocken gepreßten MM. (Sprechsaal **58**. 641—42. 1925.) Wecke.

A. Pfaff, *Über die rechnerischen Beziehungen zwischen Mischungsverhältnissen und Segerformeln von Porzellanglasuren.* Eine Formel zur Errechnung der Segerformel einer Glasur, die durch Mischung von 2 bekannten Glasuren in gegebenem Verhältnis erfolgte, wird angegeben. Hieraus wird eine graph. Berechnung der Segerformel eines aus 4 Glasuren hergestellten Gemisches abgeleitet. Mit Hilfe solcher Mischungen ist jede andere Glasur einfach zu errechnen. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **6**. 1—16. 1925. Freiberg i. Sa., Hermsdorf-Schomburg-Isolatoren G. m. b. H.) Salmang.

Kurt Wetzel, *Über den Einfluß verschiedener Zusätze auf die physikalischen Eigenschaften des Porzellans.* Im Vergleich zu einer normalen Porzellanmasse mit 50% Tonsubstanz, 25% Quarz u. 25% Feldspat wurden durch Zusatz von je 3% Beimengungen folgende Ergebnisse erzielt:

CaO setzt den KSP. (Kegelschmelzpunkt) um 6 SK. (Segerkegel) herunter. Bei SK. 10 starke Erweichung. Elast. Modul ziemlich klein (6800 kg/qmm). Schlagbiegefestigkeit hoch (2,06), ebenso der Ausdehnungskoeffizient u. ebenso der Widerstand gegen Temp.-Wechsel gering. U. Mk. viel ungelöster Quarz. Transparenz bei SK. 10 nicht sehr gut. — MgO setzt den KSP. am meisten herab (auf SK. 17). Intervall zwischen Erweichung u. Schmelzung am kleinsten (ca. 280°). Elast. Modul wie bei der normalen Masse (7590 kg/qmm), im übrigen ähnlich der Masse mit CaO. — Speckstein: Intervall zwischen Erweichung u. Schmelzung ca. 420° Elast.-Modul größer als bei dem zusatzfreien Porzellan (8166 g/qmm). Höchster Wert für die Schlagbiege-Festigkeit (2,12). Ausdehnungskoeff. u. therm. Widerstand ähnlich den beiden vorigen Massen. — Dolomit: Sehr ähnlich der MgO-Masse, nur nimmt die Transparenz mit steigender Temp. langsam zu. — CaF_2: In Erweichung u. Schmelzung der Specksteinmasse ähnlich, doch ist der Elast.-Modul niedriger (6840 kg/qmm), die Schlagbiegefestigkeit dieselbe wie bei der CaO-Masse (2,07). Auch der Ausdehnungskoeff. ist ziemlich hoch, der Widerstand gegen Temp.-Wechsel sehr gering. — Fe_2O_3: Sehr frühe Sinterung (1150°). Intervall zwischen Erweichung u. Schmelzung sehr groß (ca. 470°). Elast.-Modul wie bei der Normalmasse (7650 kg/qmm). Schlagbiegefestigkeit relativ gering (1,87), ebenso die therm. Widerstandsfähigkeit entsprechend dem hohen Ausdehnungskoeff. Transparenz

schlecht. — ZnO: Der KSP. liegt höher als bei der Normalmasse (SK. 31). Das Intervall zwischen Erweichung u. Schmelzpunkt ist sehr groß (ca. 470°). Schlagbiegefestigkeit gering (1,74). Kleinster Ausdehnungskoeff. ($38,10^{-7}$) u. dementsprechend sehr widerstandsfähig gegen Temp.-Wechsel. U. Mk. Quarz fast völlig gelöst. — Al_2O_3, TiO_2 u. ZrO_2: Sinterung spät (über 1200°). KSP. bei TiO_2- oder ZrO_2-Zusatz etwas niedriger als die n. Masse (KSP. 27/28), bei Al_2O_3-Zusatz höher (KSP. 32). Elast.-Modul etwas größer als bei der Vergleichsmasse, besonders bei Al_2O_3-Zusatz, ebenso die Schlagbiegefestigkeit (TiO_2 1,75; Al_2O_3 1,86). Die Transparenz ist bei ZrO_2-Zusatz sehr gering, bei TiO_2-Zusatz ganz aufgehoben. Mullitbildung in allen Fällen reichlich. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **6**. 23—40. 1925. Charlottenburg, Staatl. Porzellan-Manufaktur.) Salmang.

A. Pfaff, *Über den Einfluß reiner Gase auf Porzellanglasuren beim Glattbrennen.* Zur Klärung der Ursache von Glasurfehlern wurden über Streifen von glasiertem Hartporzellan während des Brandes die angefeuchteten reinen Gasbestandteile eines n. Ofen-Gasgemisches geleitet. O_2 bedingt rauhes, unschönes Aussehen, in Luft ist dies gemildert, in Stickstoff kaum vorhanden. In CO_2 waren alle Glasuren einwandfrei, in CO bilden sich kleine Bläschen, in H_2 große schaumige Blasen. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **6**. 42—44. 1925. Freiberg i. Sa., Interessengem. Kahla-Schomburg.) Salmang.

W. Funk, *Die Bildung rötlichgelber Beschläge auf Porzellangegenständen im Muffelbrande.* Rötliche Färbungen auf Porzellan rühren her entweder von Schleifmaterial, von Flugasche oder aus Niederschlägen von Dämpfen. Die Mittel gegen das Auftreten dieser Fehler werden behandelt. (Sprechsaal **58**. 620—23. 1925. Meißen.) Wecke.

K. Alb. Vesterberg, *Über Kaolin und seine thermischen Veränderungen.* (Svensk Kem. Tidskr. **37**. 233—48. 1925. — C. **1925**. II. 1553.) Hantke.

Gustav Keppeler, *Zur Kenntnis der Tonsubstanz.* Auf Grund seiner Verss., deren Ergebnisse wiedergegeben u. besprochen werden, schließt Vf., daß im Kaolin Eisenoxyd in der Tonsubstanz konstitutionell gebunden ist. (Sprechsaal **58**. 614 bis 15. 1925. Hannover.) Wecke.

L. Marckwald, *Die Prüfung von Steinzeugkruken und -flaschen auf ihre Dichtigkeit gegen Flüssigkeiten unter Druck.* Vf. erzeugt im geschlossenen Gefäß mit $NaHCO_3$-Lsg. u. H_2SO_4 CO_2 mit einem Druck von etwa 2 at. Entstehen in bestimmter Zeit keine Ausblühungen von Na_2SO_4, dann ist das Gefäß dicht. (Sprechsaal **58**. 641. 1925. Bunzlau.) Wecke.

Ernst Buß, *Die Abnutzbarkeit von Steinzeugmassen.* Nach den Verss. des Vf. wird durch Anwendung der Halbnaßaufbereitung bei sandhaltigen Tonen die mechan. Widerstandsfähigkeit, die Abnutzbarkeit des Scherbens ungünstig beeinflußt. (Sprechsaal **58**. 625—30. 1925.) Wecke.

A. B. Searle, *Der Einfluß von Kohlenstoff auf feuerfesten Ton.* Erhitzt man Ton, der mit einem einen geeigneten flüchtigen KW-stoff enthaltenden Material gemischt ist, unter Luftabschluß auf 700—1600°, so wird das Prod. mit C durchsetzt u. stellt ein brauchbares feuerfestes Material dar. Dieses ist volumbeständiger als Material aus gleichem Ton ohne Zusatz von C. Zwischen Ton u. C findet keine chem. Verb. statt; jedoch ist die Entw. der Mullitkrystalle $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ intensiver als bei Abwesenheit von C. (Feuerfest **1**. 85—86. 1925. Sheffield.) Wecke.

H. G. Schurecht, *Beiträge zur Kenntnis der Fabrikation von Steinzeugrohren.* Unterss. über den Einfluß der Massezus. u. der Brennbehandlung auf gewisse Eigenschaften salzglasierter Steinzeugrohre u. die Festlegung solcher Einflüsse mit Hilfe zahlenmäßiger Gleichungen. Im besonderen wird über den Einfluß des Kalkgehaltes berichtet. (Sprechsaal **58**. 724—25. 1925.) Wecke.

M. C. Booze, *Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von feuerfesten Tonen verschiedener Herkunft.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. **8**. 655—65. 1925. Mellon Institute of Ind. Res., Univ. of Pittsburgh [Pa.].) Salmang.

Hobart M. Kraner und **Samuel J. Mc Dowell**, *Talk als Hauptbestandteil in gesinterten keramischen Massen.* Solche Erzeugnisse haben nur ein geringes Sinterungs-Intervall, was die Herst. erschwert. Eine Mischung von 58,1% Talk, 41,5% Ton u. 0,4% Tonerde stellt ein ziemlich scharf schmelzendes Eutekticum des Systems MgO-Al_2O_3-SiO_2 dar. Deshalb darf der Tongehalt nicht 40—50% betragen. Hoher MgO-Gehalt dürfte erwünscht sein, damit sich Forsterit bildet ($2MgO \cdot SiO_2$), der wenig löslich ist u. erst bei 1890° schmilzt. Evtl. muß MgO zugefügt werden. Geringere Ton- u. Flußmittelzusätze können ebenfalls das Sinterungsintervall verlängern. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **8**. 626—35. 1925. Flint [Mich.].) Salmang.

K. Endell, *Erfahrungen mit feuerfesten Baustoffen bei Wanderrost- und Kohlenstaubfeuerungen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.* Eine Gütesteigerung der Schamottesteine wurde durch das Trockenpreßverf. erreicht. Als Rohstoffe werden quarzfreie, 40—50% Al_2O_3 enthaltende halb- u. unplast. Tone verwandt. Zur Prüfung auf Unempfindlichkeit gegen plötzlichen Temperaturwechsel dient allgemein das Abschrecken. Stark erodierenden Kohlenaschen mit niedrigem F. halten die besten Schamottesteine nicht stand; Kühlung durch hohle Wände genügt nicht als Gegenmittel. Die Anforderungen an die Beschaffenheit von Schamottesteinen für hochbeanspruchte Kesselfeuerungen sind in Amerika genormt. (Glückauf **61**. 1177—89. 1925. Berlin.) Wecke.

G. Haegermann, *„Securitol" als Zusatzmittel zur Erhöhung der Festigkeiten gewöhnlicher Zemente.* Securitol ist eine 45%ig. Wasserglaslsg., die nach den Verss. des Vf. die Druckfestigkeit des Zementes erheblich herabsetzt. (Zement **14**. 795 bis 796. 1925. Karlshorst.) Wecke.

H. Burchartz, *Der Einfluß des Zusatzes von Gesteins- und Tonmehl auf die Erhärtung bezw. Festigkeit von Zement- und Kalkmörtel.* Aus den Verss. des Vf. ergibt sich: Die Festigkeit von Zementmörtel wird durch den Zusatz von Kalkstein- u. Granitmehl u. bei geringem Zusatz von Tonmehl erhöht, bei höherem Tonmehlzusatz u. durch den Zusatz von Gipsmehl aber verringert. Die Festigkeit von Kalkmörtel wird durch Zusatz von Kalkstein- u. Granitmehl mehr oder weniger erhöht, durch Zusatz von Rohgips- oder Tonmehl mehr oder minder herabgesetzt. (Zement **14**. 745—48. 1925. Berlin-Dahlem.) Wecke.

G. Bidaut de l'Isle, *Der Vassy-Zement.* Über das Rohmaterialvorkommen, die Herst. [seit 1832) u. Eigenschaften dieses Naturzementes. Er wird bei 1000° im Schachtofen gebrannt, hat rund 51% CaO u. ist sehr gleichmäßig infolge äußerst geringer Schwankungen der Zus. der Rohstoffe. Da sein Volumgewicht zwischen 0,7 u. 1 liegt, ist er sehr ausgiebig. (La Nature **1925**. 182—87. 1925.) Wecke.

Nitzsche, *Inertol-Schutzanstrich gegen Einwirkung von Zuckerlösung auf Zement.* Inertolanstrich gewährt wesentlichen Schutz; doch war die Schutzwrkg. bei den Verss. keine absolute. (Zement **14**. 768—69 1925. Frankfurt a. M.) Wecke.

Zoltán Kertész, *Die Verbrennungsvorgänge bei der Verwendung von Erdgas in der Kalkbrennerei.* Wärmetheoret. Entw. der Verbrennungsvorgänge beim Kalk- u. Zementbrennen. (Gas- u. Wasserfach **68**. 561—69. 578—82. 1925. Turda.) Wecke.

P. Thor, *Einfluß fein verteilten Kalkes auf die Rotfärbung von Dachziegeln.* Bei niedrigen Tempp. übt der Kalk keinen Einfluß auf die rote Brennfarbe aus. Mit zunehmender Temp. verblaßt die Rotfärbung ins Graue. Zur Vermeidung der Mißfärbung darf unten nicht schärfer gebrannt werden als oben. (Tonind.-Ztg. **49**. 1162. 1925. Bremen.) Wecke.

Ed. Donath, *Zur Kenntnis der Zusammensetzung und Beschaffenheit gebrannter Mauerziegel.* Betrachtungen auf Grund von an besonders charakterist. Mauerziegeln vorgenommenen Unterss. im besondern über die aufschließende Wrkg. der Carbonate beim Brennen, die Färbung der Ziegel u. die Adhäsionswrkg. der Ziegel auf den Mörtel. (Tonind.-Ztg. **49**. 1204—05. 1925. Brünn.) Wecke.

Stuart M. Phelps, *Die Beziehungen von Struktur und Zusammensetzung feuerfester Steine zur Wärmekapazität von Regeneratoren.* Die Notwendigkeit der Bestimmung physikal. Daten z. B. der spez. Wärme von geschmolzener Tonerde u. Diaspor wird begründet. Carborund hat hohe Wärmeleitfähigkeit, aber geringe Wärmekapazität. Silicasteine haben wegen ihrer geringen scheinbaren D. geringe Wärmekapazität u. sind deshalb als Füllsteine ungeeigneter als Schamottesteine. Erhebliche Unterschiede im Wirkungsgrad des Regenerators entstehen durch Verwendung von Steinen verschiedener Porosität. Je dichter der Stein, desto besser ist er geeignet Desgleichen bietet er dem Schlackenangriff mehr Widerstand als porige Steine, schwindet weniger u. erweicht nicht so bald unter Belastung. Die Verglasung eines Schamotteziegels ändert seine Eignung zur Regeneration kaum, was durch Vers. bewiesen wird. Zur Erklärung genügt die Tatsache, daß der größte Teil der übertragenen Wärme von der Oberfläche durch Leitung abgegeben wird. Die Oberfläche wird durch Verglasung nur wenig geändert. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **8**. 648—54. 1925. Mellon Inst. of Ind. Res., Univ. of Pittsburgh [Pa.].) Salmang.

L. Vielhaber, *Die feuerfesten Baustoffe in der Emailleindustrie.* Über die an feuerfeste Baustoffe zu stellenden Anforderungen. Der F-Gehalt der Rohmaterialien beeinträchtigt die Haltbarkeit der Wannen bedeutend. (Feuerfest **1**. 90—91. 1925.) Wecke.

H. Knuth, W. Miehr und **G. A. Stephan**, *Über die Umbenennung der Segerkegel.* Es wird vorgeschlagen, die bisherige Art der Bezeichnung dadurch zu verbessern, daß die Kegel in Zehnern der zugehörigen Schmelztemp. in Celsiusgraden numeriert werden. (Sprechsaal **58**. 725—26. 1925.) Wecke.

Hans Kohl, *Die Messung der Fließfähigkeit keramischer Gießmassen.* Wirkliche Änderungen der Dünnfl. werden durch die Messungen der Ausflußzeit genauer u. deutlicher erfaßt als beim Kugelfallvers. Dieser dient im wesentlichen zur Klärung der inneren Versteifungsvorgänge u. der anderen mit der inneren Reibung zusammenhängenden Erscheinungen; für die direkte Messung der eigentlichen Gießfähigkeit ist die Messung der Ausflußzeit geeigneter. (Sprechsaal **58**. 687—89. 1925. Meiningen.) Wecke.

E. H. Schulz, *Erforschung und Prüfung der feuerfesten Baustoffe für die Hüttenindustrie in Deutschland.* Vf. erläutert die prakt. Bedeutung der Prüfung feuerfester Baustoffe. Die bestehenden Untersuchungs-Verff. werden behandelt: Analyse, Segerkegel-Erweichungspunkt, Feuerstandfestigkeit unter Belastung, Porosität, spezif. Gew., Raumbeständigkeit, Struktur, Wärmeleitfähigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel u. gegen chem. Einflüsse. Dann wird ein Versuchsofen der Dortmunder Union zur Prüfung feuerfester Steine beschrieben u. über die eingeleiteten Schritte zwecks Normung der Prüfungsmethoden berichtet. (Stahl u. Eisen **45**. 1733—39. 1777—81. 1925. Dortmund.) Lüder.

Arnaldo Mauri, *Über das Aussehen der Oberfläche von Neutralgläsern bei der Prüfung im Autoklaven.* Ampullengläser sollen beim Sterilisieren im Autoklaven bei Tempp. bis zu 150° vollkommen klar bleiben. Eingehende Verss. ergaben, daß nur Zn-freie Gläser diese Forderung erfüllen. (Giorn. di Chim. ind. et appl. **7**. 452—65. 1925. Venedig.) Grimme.

W. Tepohl, *Chemische Glasprüfungen.* Besprechung der bekannten u. meist gebrauchten, die die Eignung einer Glassorte für die ihr zugedachte Verwendung

ermitteln sollen. Es handelt sich dabei um Verff., die an der Physikal. Techn. Reichsanstalt benutzt werden. (Ztschr. f. Instrumentenkunde. **45.** 389—92. Charlottenburg.) Wecke.

Westinghouse Lamp Co., Bloomfield, V. St. A., *Herstellung eines durchscheinenden Überzuges auf gläsernen Gegenständen*, dad. gek., daß die h. Lsg. eines l. Silicats auf den h. Gegenstand aufgespritzt wird. — Farbentöne u. Schattierungen der Überzüge lassen sich hinsichtlich des Dichtegrades leicht regeln. (**D. R. P. 418692** Kl. 75c vom 6/4. 1924, ausg. 11/9. 1925.) Kühling.

Norton Company, Worcester, Mass., übert. von: **Pehr Johanson** und **Clarence B. Tilton**, Worcester, *Gebundene Silicate enthaltende Schleifkörper* bestehend aus dem erhitzten Gemisch von trockenem Na_2SiO_3 u. fl. Na_2SiO_3. (**A. P. 1555119** vom 8/11. 1920, ausg. 29/9. 1925.) Kausch.

Metal Research Corp., übert. von: **Charles E. Parsons**, New York, und **Samuel Peacock**, Wheeling, V. St. A., *Verwertung schwefelhaltiger basischer Schlacken.* Die fein gemahlenen Schlacken werden in gedrehten Druckgefäßen mit W. auf etwa 150° erhitzt, gefiltert, gewaschen, der Rückstand mit NaOH behandelt, u. das Erzeugnis wieder gefiltert u. gewaschen. Der jetzt erhaltene Filterrückstand besteht aus schwefel- u. aluminiumfreiem Calcium- u. Magnesiumsilicat, welche bei der *Glas*herst. verwendet werden können. (**A. P. 1551616** vom 2/1. 1925, ausg. 1/9. 1925.) Kühling.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H. (Erfinder: **Franz Skaupy**, Berlin, u. **Georg Gaidies**, Berlin-Pankow), *Herstellung von lichtzerstreuenden Hohlgläsern, insbesondere Glühlampenkolben*, durch Überziehen mit einer getrübten Emailleschicht u. Einbrennen, 1. dad. gek., daß auf eine in bekannter Weise aufgebrachte erste Emailleschicht eine zweite, beim Einbrennen eine glatte Oberfläche liefernde Emailleschicht aufgebracht wird. — 2. dad. gek., daß die obere Emailleschicht gefärbt ist. — Die erste Emailleschicht muß sehr dünn sein, da die Gläser starken Temperaturschwankungen ausgesetzt sind. (**D. R. P. 419613** Kl. 32b vom 10/7. 1924, ausg. 3/10. 1925.) Kühling.

Jenaer Glaswerk Schott & Gen., übert. von: **C. Zeiss**, Jena, *Gefäße aus Glas oder Quarz.* (**E. P. 231857** vom 30/3. 1925, Auszug veröff. 4/6. 1925. Prior. 5/4. 1924. — C. **1925.** I. 1113 [D. R. P. 407021].) Kühling.

Heinrich Oexmann, Scharfenberg, *Verdichtung keramischer Massen durch Pressen.* (**D. R. P. 418708** Kl. 80b vom 28/3. 1924, ausg. 11/9. 1925. — C. **1926.** I. 470.) Kühling.

August Strittmatter, Freiburg i. Br., *Herstellung von Kunstmarmor mit und ohne Hochglanz*, 1. dad. gek., daß in eine Kolbenspritze einerseits als Grundm. dienender Mörtel u. andererseits Farbmasse in mehreren Lagen über- oder nebeneinander eingebracht, mittels des Kolbens durch eine ihren Querschnitt von der Eintrittsöffnung bis zur Austrittsöffnung ändernde Düse in eine unter der Austrittsöffnung mündende Form gepreßt wird, welche entsprechend der gewünschten Aderung hin u. her bewegt u. nach beendeter Füllung zwecks Ebnung u. weiteren Mischens der M. leicht gerüttelt wird. — 2. Vorr. zur Ausübung des Verf. gemäß Anspruch 1, dad. gek., daß eine an sich bekannte Kolbenspritze an ihrer, im unteren Teil des Zylinders angeordneten Austrittsöffnung mit einem abnehmbaren Mundstück versehen ist, dessen Querschnitt sich von der Eintritts- bis zur Austrittsöffnung derart verändert, daß eine Umlagerung der Farbe innerhalb der Grundm. bewirkt wird. — Das Mundstück besitzt an der Austrittsöffnung einen flachen Querschnitt, die Kolbenspritze kann durch einen sternförmigen Einsatz unterteilt sein. (**D. R. P. 418613** Kl. 80b vom 17/4. 1924, ausg. 11/9. 1925.) Kühling.

Fried. Krupp Grusonwerk A.-G. (Erfinder: **Carl Mittag**), Magdeburg-Buckau, *Kühlen und Hydratisieren von Drehofen-Zementklinkern.* (**D. R. P. 418093**, Kl. 80c vom 4/9. 1924, ausg. 25/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 410325; C. 1925. I. 2511. — C. **1926.** I. 211.) Kühling.

Eugène Ligonnet, Paris, *Überziehen von Gegenständen aus Zement*, 1. dad. gek., daß durch Schleudern im Inneren des zu überziehenden Gegenstandes eine rauhe Fläche geschaffen wird, deren Vorsprünge als Halt für den dann aufzubringenden Überzug aus einem Stoff mit Asphalt-, Teer-, Bitumengehalt oder einem Gehalt von anderen plastischen Stoffen dienen. — 2. Verf. nach Anspruch 1, bei dem die Vorsprünge durch Schleudern des feinen Sandzements erzeugt werden, der leichte Stoffe, z. B. Bimsstein, Lava, Schlacke, Koks o. dgl., enthält. — Die Vorsprünge können auch durch Schleudern von Kieselsteinen o. dgl. gebildet werden, welche durch eine nachträglich aufgeschleuderte Mörtelschicht befestigt werden. (**D. R. P. 418776** Kl. 80b vom 16/4. 1924, ausg. 18/9. 1925. F. Prior. 27/2. 1924.) Kühling.

Wilhelm Vershofen, Bamberg, *Herstellung von Portlandzement* aus Ton u. CaO, dad. gek., daß der zerkleinerten Tonkalkmischung wasserlösliche Fluoride in der Weise zugesetzt werden, daß der unter Zusatz von wasserlöslichen Fluoriden zunächst trocken gemischte Versatz bei der Zugabe von W. einen höheren Grad von Bindekraft erhält u. beim Brennen des so aufbereiteten Versatzes die wasserlöslichen Fluoride durch chem. Umsetzung des Versatzes so temperaturmindernd wirken, daß der Versatz bei einer Temp. von ungefähr 1000° im Dreh- oder Schachtofen gesintert werden kann. — Nach dem Brennen wird das Erzeugnis in üblicher Weise fein gemahlen. (**D. R. P. 419353** Kl. 80b vom 16/1. 1923, ausg. 26/9. 1925.) Kühling.

U. B. Voisin, übert. von: **E. M. Roche**, Hérault, Frankreich, *Aluminiumzement.* (**E. P. 233698** vom 4/5. 1925, Auszug veröff. 1/7. 1925. Prior. 6/5. 1924. — C. **1925.** I. 2721 [F. P. 583555].) Kühling.

O. Tetens, Oerlinghausen, und **Rekord-Zement-Industrie-Ges.**, Frankfurt a. M., *Zement und Mörtel.* (**E. P. 234233** vom 25/3. 1924, ausg. 18/6. 1925. — C. **1919.** II. 251.) Kühling.

„Prodor" Fabrique de Produits Organiques S. A., Genf, übert. von: **Marcel Lévy**, Genf, *Zementähnliche bituminöse Masse.* (**A. P. 1552403** vom 27/9. 1924, ausg. 1/9. 1925. — C. **1925.** I. 2511.) Kausch.

Otto Simon, Berlin-Lankwitz, *Herstellung von wasserdichtem Zement und Mörteln*, durch Hinzufügen von gleichen Stoffen größter Feinheit, dad. gek., daß den zu üblichem Portlandzement oder anderen zementartigen Mörtelbildnern allein oder zu mehreren zuzusetzenden Stoffen, wie Zement-, Gesteins-, Aschenmehl, von einer unterhalb des 10000-Maschensiebes liegenden Feinheit noch Öl, Bitumen, Paraffin, Paraffinöl o. dgl. wasserabweisende Stoffe zugefügt werden. — An Stelle oder außer den wasserabweisenden Stoffen können vor oder nach der Feinung Salze, besonders $MgCl_2$ oder $CaCl_2$ zugefügt werden. (**D. R. P. 418705** Kl. 80b vom 9/7. 1920, ausg. 11/9. 1925.) Kühling.

Otto Simon, Berlin-Lankwitz, *Herstellung von wasserdichtem Zement und Mörteln* unter Zusatz von Feinmehl, dad. gek., daß den Mörtelbildnern bezw. Mörteln Zement-, Gesteins-, Aschenmehl o. dgl. in einer unterhalb des 10000-Maschensiebes liegenden Feinheit allein oder im Gemisch untereinander zugefügt werden, nachdem ihnen bei Zement übliche verbessernde bezw. regelnde Stoffe in ähnlich feiner Beschaffenheit beigemischt oder bei der Herst. einverleibt worden sind, besonders auch unter Zugabe von Alkali. — Außerdem können feinst gepulverter Gips, Farben, Kohle, Ruß u. gegebenenfalls neben den vorstehenden wasserab-

weisende Stoffe zugesetzt werden. (D. R. P. 418706 Kl. 80b vom 18/9. 1920, ausg. 11/9. 1925.) KÜHLING.

„Prodor" Fabrique de Produits Organiques S. A. und Marcel Levy, Genf, *Herstellung von Gegenständen aus Beton mit schmelzbaren Bindemitteln*, welche aus einem oder mehreren Stoffen bestehen, die bei der Temp., bei welcher der Beton gegossen wird, schmelzbar sind u. beim Erkalten erhärten, 1. dad. gek., daß die Loslösung der Formlinge aus den Formen stattfindet, während der Beton noch warm ist. — 2. dad. gek., daß man die Form u. ihren Inhalt sofort nach Eingießen des Betons in üblicher Weise rasch abkühlt u. den Formling aus der Form löst, während er noch warm ist. — Zweckmäßig wird auf den Formling, während er noch fl. ist, ein Druck ausgeübt. (D. R. P. 419049 Kl. 80b vom 25/1. 1922, ausg. 18/9. 1925. Schwz. Prior. 16/11. u. 28/12. 1921.) KÜHLING.

Otto Simon, Berlin-Lankwitz, *Dichtungsmittel für Mörtel und Mörtelbildner*, 1. bestehend aus kolloidem bituminösem Schiefer, Ton, Gestein, Mörtelbildnern in Form einer Paste mit Zellstoffablauge, insbesondere Sulfitablauge als Schutzkolloid. — 2. Verf. zur Herst. eines Dichtungsmittels nach Anspruch 1, dad. gek., daß bituminöser Schiefer, Ton, Gestein, Mörtelbildner, gegebenenfalls unter Zusatz von Ölen, Fetten, Teeren, Asphalt u. ähnlichen bituminösen Stoffen mit Sulfitablauge zusammengemahlen werden. — Zur Erleichterung der Kolloidb. kann CaO o. dgl. u. $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ zugefügt werden. (D. R. P. 419561 Kl. 80 b vom 2/3. 1922; ausg. 3/10. 1925.) KÜHLING.

Rekord-Zement-Industrie G. m. b. H., Frankfurt a. M., und Oskar Tetens, Oerlinghausen, *Herstellung von zementartigen Mörtelbildnern* nach Patent 407534, dad. gek., daß Ton o. dgl. u. gebrannter bezw. gelöschter CaO auf irgend eine Weise innig gemischt, gegebenenfalls unter Zumischung von gemahlener Rohmischung aus Kalkstein u. silicathaltigem Material oder von gemahlenem Mergel o. dgl., wenn nötig in Stücke geformt, unter Zusatz von rohem Ölschiefer in Stücken oder Grus unter Ölgewinnung gebrannt u. das erhaltene Gut unter Beigabe von Schieferasche oder gebranntem Schiefer gemahlen wird. — An Stelle von Schieferasche kann dem zu vermahlenden Gut gelöschter CaO zugesetzt werden. (D. R. P. 419562 Kl. 80b vom 9/2. 1924, ausg. 2/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 407534; C. 1925. II. 2291.) KÜHLING.

Charles Frédéric Veloppé, Seine-Inférieure, Frankreich, *Masse zum Undurchlässigmachen von Mauerwerk.* Man überzieht das Mauerwerk mit einer halbflüssigen Mischung aus pulverisiertem Talk, Fett, Klauenöl, gekochtem Leinöl u. Harz; nach dem Trocken kann man den Überzug bemalen, tapezieren usw. (F. P. 593335 vom 21/1. 1925, ausg. 20/8. 1925.) FRANZ.

C. L. Carlson, Stockholm, und A. O. Carlson, Degerhamn, *Geformte Massen.* Asche von Alaun- oder bituminösem Schiefer, welche entweder die erforderliche Menge CaO bereits enthält oder der diese zugesetzt wird, wird zunächst mit der zum Löschen des CaO erforderlichen Menge w. W. u. dann mit einer weiteren, zum Abbinden nötigen Menge w. W. vermischt, geformt u. an der Luft oder in einer Dampfatm. erhärten gelassen. (Schwed. P. 58065 vom 9/5. 1923, ausg. 30/12. 1924.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

G. Wichern, *Bericht über die Fortschritte in der Düngemittelindustrie in den Jahren 1921—1924.* (Chem.-Ztg. 49. 885—86. 893—95. 1925.) JUNG.

K. Scharrer und A. Strobel, *Über die Löslichkeit, Aufschließbarkeit und Bewertung der verschiedenen Formen der Phosphorsäure und der phosphorsäurehaltigen Düngemittel.* Eine Zusammenstellung der Literatur. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 953—58. 1925. Weihenstephan.) HAASE.

R. S. Mc Bride, *Herstellung von Düngerharnstoff im Großbetrieb.* Beschreibung eines Werkes, welches aus $CaCN_2$ über $CNNH_2$ *Harnstoff* im Großbetrieb zu Düngezwecken darstellt. Das $CaCN_2$ wird in W. suspendiert u. CO_2 eingeleitet: $CaCN_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow CaCO_3 + CNNH_2$. Das letztere addiert in sehr verd. H_2SO_4 ein Mol. H_2O u. geht in $CO(NH_2)_2$ über. Die H_2SO_4 wird durch Zusatz von $CaCO_3$ entfernt. Nach der Filtration wird die Harnstofflsg. zu einem Sirup konzentriert; welcher außer etwas W. Spuren von Verunreinigung reiner geschmolzener Harnstoff ist. (Chem. Metallurg. Engineering **32**. 791—93. 1925.) ENSZLIN.

—, *Die Fabrikation von Harnstoff. Das Lindholm-Verfahren in Amerika.* Beschreibung des Verf. von LINDHOLM zur Herst. von *Harnstoff* aus Cyanamidcalcium u. Erörterung der Verwendung des Harnstoffs als Düngemittel. (Chem. Trade Journ. **77**. 515. 1925.) JUNG.

G. R. Stewart, E. C. Thomas und **John Horner**, *Ein Vergleich des Ananaswachstums bei Ammoniak- und Nitratstickstoffgaben.* Vff. stellten fest, daß die Ananaspflanze imstande ist, auch NH_3-N zu assimilieren, u. zwar besser aus verd. als aus konz. Lsg.; zwar wuchsen die Pflanzen besser in NO_3-N-haltigen Lsgg., aber wurden diese Lsgg. verdünnter, so wurde auch das Wachstum wesentlich schlechter. Vff. konnten auch durch ihre Verss. bestätigen, daß NO_3-N-haltige Lsgg. während des Wachstums alkal. wurden, NH_3-N-haltige dagegen sauer. (Soil Science **20**. 227—41. 1925. Expt. Stat. Hawaii.) HAASE.

R. Avattaneo, *Wie weit müssen die chemischen Phosphor- und Kalidüngemittel löslich sein, damit die für die Pflanze günstigste Nahrungsverteilung geschaffen, entwickelt und behalten wird?* Vf. weist auf die Vorteile hin, die die Düngung mit einer Mischung von schwerlöslichen, natürlich vorkommenden Phosphaten mit Kalisalzen (Leucit) bietet: Die Salzkonz. im Boden kann nie so hoch werden, daß die Pflanze geschädigt wird; gewaltige Mengen von H_2SO_4, die zur Herst. des Superphosphats nötig wären, werden gespart; es werden dem Boden keine versauernden Stoffe zugeführt, die wieder durch zusätzliche Kalkgaben unschädlich gemacht werden müssen; da Rohphosphate halb so schwer sind als „Superphosphate", wird an Fracht gespart. (Mitt. Internat. Bodenkundlichen Ges. **1**. 170—73. 1925.) TRÉ.

F. Brüne, *Über das Phosphorsäurebedürfnis der Lupine auf Heidesandboden.* Vf. wendet sich gegen die Aereboesche Theorie, welche von den Schmetterlingsblütlern, wie z. B. die Lupine, behauptet, daß sie imstande seien, bei ausreichender Kali-, bezw. Kali-Stickstoffdüngung die Bodenphosphorsäure auszunutzen. Dies war bei den Verss. des Vfs. mit Lupinen auf mittlerem Heidesandboden nicht der Fall. Nach Ansicht des Vfs. sei die Aereboesche Theorie zumindestens für Neukulturen nicht anwendbar. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B **4**. 452—57. 511. 1925. Moor-Versuchs-Station Bremen.) HAASE.

Wilhelm Renner, *Der Einfluß verschiedener Düngesalze, zumal von Kalk und Phosphaten, auf die Struktur des Bodens.* Vf. untersuchte den Einfluß von Superphosphat, Thomasmehl, Rhenaniaphosphat, sowie von CaO, $CaCO_3$, $CaSO_4$ auf die Krümelstruktur eines Bodens bezw. deren B. Es konnte festgestellt werden, daß $CaCO_3$ in gleicher Weise wie CaO wirkt nur schwächer, $CaSO_4$ dagegen wirkte nur wenig oder gar nicht krümelbildend. Bei Thomasmehl u. Rhenaniaphosphat, den beiden alkal. Phosphaten, konnte eine dem CaO gleichgerichtete Wrkg. beobachtet werden u. zwar nur bei stärkeren Gaben; trotz allem sind ihre Wrkgg. wesentlich (30—50%) geringer, als die von CaO. Das saure Superphosphat wirkte ungünstig; d. h. es wirkte aufteilend, also der Krümelstruktur entgegen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B **4**. 417—51. 1925. Univ. Breslau.) HAASE.

Rudolf Seiden, *Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß verschiedener äußerer Faktoren insbesondere auf den Aschengehalt in den Pflanzen.* Nach einer

kurzen Besprechung der Aschenanalyse, berichtet Vf. von den Ergebnissen. Er findet mehr Asche in den Grundblättern als in den Gipfelblättern, mehr in den Blättern in der Nähe des Stammes als an den Astenden; doch sind letztere Unterschiede recht gering. Da auf gleiche Aschenmengen auch gleiche Mengen aufgenommenen W. kommen, glaubt Vf., daß die Pflanzen auf eine bestimmte Konz. angewiesen sind, zumal höhere Konzz. Ausblühungen hervorriefen. Ebenso wie die Bodenfeuchtigkeit spielt auch die Bodenart eine Rolle für den Aschegehalt. Was die sogenannten Wachstumsperioden anbetrifft, so zeigte es sich, daß man mit Erfolg bei Düngemangel während des Wachstums nachdüngen kann, u. daß im Herbst eine Rückwanderung der Nährsalze stattfindet. Die Tageszeit u. damit verbunden auch die Lichtintensität u. die Farbe des Lichtes beeinflußt den Aschen- wie den Trockensubstanzgehalt der Pflanzen, desgleichen die Temp. Dünger rufen nur das zulässige Maximum der Gesamtasche oder einzelner Aschebestandteile hervor, meist aber üben sie nur eine günstige Reizwrkg. aus. Durch den Regen finden Auswaschungen aus den Blättern statt. Durch Berieselung der Felder ist meist eine Ertragsvermehrung hervorzurufen. (Landw. Vers.-Stat. **104**. 1—50. 1925. Mödling.) Haase.

D. J. Hissink und **Jac. van der Spek**, *Das Wesen des Säuregrades des Bodens.* Vf. entwickelt folgende Theorie: Da die kolloiden Bodenteilchen in W. elektr. negativ geladen sind, liegt es nahe, eine teilweise Ionisierung der austauschbaren Basen u. des austauschbaren H an der Oberfläche anzunehmen unter B. einer Doppellage, in deren äußerer Hälfte sich $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ u. auch $H^{\cdot}$ befinden, die innere Hälfte bilden die Säurereste der Bodensäuren (Tonsäuren, Humussäuren). Die H-Ionen in der äußeren Schicht der Doppellage erteilen wss. Bodensuspensionen sauren Charakter, vorausgesetzt, daß letztere nur kolloide u. größere Teilchen enthalten; geht die kolloide Zerteilung in molekulare über, so entsteht aus der Bodensäure eine wahre Säure, die freie H-Ionen an das W. abgibt. Tonteilchen sind nicht kleiner als kolloiddispers. In wss. Suspensionen derselben wird also der Säuregrad allein durch die H-Ionen in der Doppelschicht bestimmt. Ihre Anzahl hängt ab von dem Gehalte an austauschbarem H u. dem Dissoziationsgrade der Tonsäuren. Humussäuren kommen in allen Dispersionsgraden, auch in molekularer Lsg. vor; unter ihnen befinden sich sehr schwache u. mäßig starke Säuren. — Die Beobachtung, daß die $[H^{\cdot}]$ der Bodensuspensionen bei zunehmender Verdünnung abnimmt, führen Vff. bei Böden, die keine wahren Säuren enthalten, allein auf eine Verminderung der Anzahl der kolloiden Teilchen zurück; entfernt man diese völlig, so erhält man eine neutrale Rk. Hieraus erklärt sich auch, daß das klare Filtrat (Zentrifugat) von wss. Bodenaufschwemmungen stets alkalischer reagiert als letztere selbst. Die merkwürdige Erscheinung, daß beim Rühren der Rührelektrode bei Aufhören des Rührens plötzlich p_H-Steigung, bei weiterem Rühren aber wieder Einstellung des ersten p_H-Wertes eintritt, erklärt sich anscheinend ähnlich dadurch, daß beim Aufhören des Rührens die Teilchen sich absetzen, was einer Filtration entsprechen würde. Die negative Aufladung der Tonteilchen in W. erklärt Vf. dadurch, daß diese aus der Grenzschicht $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ abspalten u. dadurch selbst negativ geladen werden. (Chem. Weekblad **22**. 500—1. 1925. Groningen.) Groszfeld.

J. Bodnár und **Alexander Terényi**, *Beiträge zur Biochemie der Wirkung von Kupferverbindungen auf die Steinbrandsporen des Weizens.* Vorl. Mitt. Aus einer Tabelle (nach Verss. von **Bodnár** und **Irene Villanyi**) über die Absorption von *Cu-Salzen* durch *Brandsporen* geht hervor, daß von Cu-Acetat eine größere Menge absorbiert wird als von $CuSO_4$, $CuCl_2$ u. $Cu(NO_3)_2$. Die Verhinderung der Auskeimung der gekupferten Sporen ist der absorbierten Cu-Menge proportional. Brandsporen keimen in sehr verd. Cu-Lsgg. nicht aus. Es ist wichtig, daß die

Trockenbeizmittel das Cu in einer in der Bodenfeuchtigkeit l. Form enthalten. (Chem.-Ztg. **49.** 902. 1925. Budapest und Debrecen, Univ.) JUNG.

H. Lindeman, *Kainit zur Bekämpfung der Rasenschmiele (Aira Caespitosa).* Zur Bekämpfung der Rasenschmiele wurde $FeSO_4$, Kainit u. 50%ig. Carbolineumlsg. angewandt. Kainit bewirkte vollständiges Absterben, Carbolineum wirkte zwar auch gut, aber der monatelang anhaltende Geruch machte eine solche Wiese für Weidezwecke unbrauchbar. Statt Kainit konnte auch 20%ig. Kalidüngesalz verwandt werden. (Ernährung d. Pflanze **21.** 189. 1925. Utrecht.) HAASE.

Maurice François und **Laure Seguin**, *Über die Veränderlichkeit des Cobolts oder metalloiden Arsens durch den Sauerstoff der Luft in Gegenwart von Wasser.* Das unter dem Namen Cobolt bekannte gepulverte metalloide As wird zur Herst. von Insektenvertilgungsmitteln geduldet, während der Verkauf u. die Verwendung von Präparaten, die l. As-Verbb. enthalten, für diesen Zweck in Frankreich seit 1916 verboten sind. Vff. weisen nun nach, daß Cobolt unter dem Einfluß von W. u. Luft-O_2 As_2O_3 bildet u. daß hierauf seine Wirksamkeit beruht. Das käufliche Prod. enthält ca. 3,75% As_2O_3. An Luft bildet es nach Befeuchten 3% davon in 48 Stdn. (Journ. Pharm. et Chim. [8] **2.** 334—39. 1925.) SPIEGEL.

D. J. Hissink, *Die Methode der mechanischen Bodenanalyse.* Da die Ergebnisse der mechan. Bodenanalyse stark von der chem. Vorbehandlung des Bodens abhängen, macht Vf. Vorschläge zur einheitlichen Vorbehandlung. Die organ. Substanzen wurden durch Kochen mit H_2O_2 nach ROBINSON entfernt u. die Carbonate durch Kochen mit einem kleinen Überschuß, 100 ccm 0,2-n.-HCl, gelöst. Kurzes Kochen von 15 Min. mit der sehr verd. HCl ist prakt. ohne Einfluß auf die bei der nachfolgenden Schlämmanalyse nach ATTERBERG erhaltenen Fraktionen II bis IV, da die durch Kochen mehr gelösten Mengen von SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 u. Basen größtenteils der Fraktion I angehören. Durch vorhergehendes Glühen des Bodens werden die mineral. Teilchen durch die organ. Reste verkittet, so daß beim Schlämmen ein viel zu niedriger Tongehalt gefunden wird. (Mitt. Internat. Bodenkundlichen Ges. **1.** 149—69. 1925.) TRÉNEL.

D. Verne Moses und **J. H. Griffith**, *Praktisches Rohr zur Bestimmung der Entfärbungskraft von Böden.* Der App. läßt sich leicht aus einem einfachen $CaCl_2$-Rohre herstellen. (Ind. and Engin. Chem. **17.** 901. 1925. Ames [Ja.].) GRIMME.

H. Niklas und **A. Hock**, *Vergleichung der Methoden zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Böden.* (Landw. Vers. Stat. **104.** 87—91. 1925. — C. **1925. I.** 1790.) TRÉNEL.

H. Niklas und **A. Hock**, *Die elektrometrische Titration in ihrer Bedeutung zur Bestimmung der Kalkbedürftigkeit unserer Böden.* (Landw. Vers.-Stat. **104.** 93—102. 1925. — C. **1925. I.** 2406.) TRÉNEL.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, übert. von: **Birger Fjeld Halvorsen** und **Øystein Ravner**, Christiania, *Düngemittel.* (**A. P. 1551824** vom 25/6. 1923, ausg. 1/9. 1925. — C. **1923.** IV. 533.) KÜHLING.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Aachen, und **Gustav Adolf Voerkelius**, Stolberg, Rhld., *Herstellung von Düngemitteln.* (**D. R. P. 418874** Kl. 16 vom 13/4. 1919, ausg. 16/9. 1925. Zus. zu **D. R. P. 405832**; **C. 1925. I. 567.** — C. **1921.** IV. 340 [F. P. 518579].) KÜHLING.

Asahi Glass Co. Ltd., Tokio, *Düngemittel.* (**Holl. P. 13025** vom 19/9. 1922, ausg. 15/5. 1925. — C. **1924.** II. 2365 [E. P. 218401].) KÜHLING.

Société d' Études Chimiques pour l'Industrie, Genf (Erfinder: **J. Breslauer** und **C. Goudet**), *Düngemittel.* (**Schwed. P. 58107** vom 14/5. 1923, ausg. 14/1. 1925. Schwz. Prior. 15/5. 1922. — C. **1923.** IV. 647.) KÜHLING.

N. A. Barbieri, Rom, *Düngemittel*, bestehend aus K_2SO_4, $KHPO_4$, KCl, Na_2SO_4, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaSO_4$, $CaCO_3$ u. Magnesiumphosphat. (**Schwed. P. 58036** vom 1/3. 1921, ausg. 30/12. 1924.) KÜHLING.

Rudolf Howorka, Wien, *Fäkaldünger*. Fäkalien werden, gegebenenfalls nach Zusatz von Kulturen geeigneter Mikroorganismen u. weiterem Zusatz von Verdünnungs- oder den Vorgang begünstigenden Stoffen der freiwilligen Vergärung überlassen. Sind hierdurch die stickstoffhaltigen organ. Stoffe in assimilierbare Verbb. verwandelt, so werden diese an Säuren oder saure Salze gebunden, die M. mit Torf, Laubwaldstreu o. dgl. gemischt, festgestampft, mit luftabhaltenden MM. bedeckt u. einer Nachgärung überlassen. Ist auch diese beendet, so wird durch Pressen, Zentrifugieren o. dgl. entwässert u. zerkleinert. (**Oe. P. 100054** vom 9/3. 1921, ausg. 10/6. 1925.) KÜHLING.

Adolf Ernest, Alois Kroulik und **Alois Brey**, Prag, *Düngemittel*. Porige Stoffe, wie schlackenhaltige Asche von Kesselfeuerungen, Ton, Zeolith o. dgl. werden mit Klärschlamm städt. Kanalisationsanlagen u. geringen Mengen von CaO, MgO, $CaH_4(PO_4)_2$ o. dgl. gemischt, die gegebenenfalls entfettete Mischung der freiwilligen Vergärung überlassen u. durch geeignete Maßnahmen dafür gesorgt, daß die Temp. der M. sich einige Tage bei 28—30° hält. (**Oe. P. 100540** vom 20/7. 1921, ausg. 25/7. 1925.) KÜHLING.

Ignaz Kreidl, Wien, *Pflanzenschutzmittel*. Hydrierte aromat. KW-stoffe, wie *Tetralin* oder *Dekalin*, bezw. hydrierte Phenole, wie *Hexalin* oder *Methylhexalin*, werden in *Pyridin-* oder *Chinolinbasen* gel. — Diese Lsgg. sind ohne Seifenzusatz mit W. leicht emulgierbar. Die haltbaren, nur als Pflanzenschutzmittel wirksame Stoffe enthaltenden Emulsionen finden zur Vernichtung tier. Schädlinge Verwendung. (**Oe. P. 100217** vom 30/8. 1923, ausg. 25/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Ignaz Kreidl, Wien, *Pflanzenschutzmittel*, dad. gek., daß es aus *hydrierten Phenolen*, wie insbesondere *Hexalin* u. *Methylhexalin* einzeln oder im Gemenge besteht. — Das als Insecticid gegen *Blutläuse*, *Blattläuse*, *Schildläuse*, *Milben*, *Birnblattsauger*, *Apfelblütenstecher* wirksame Mittel wird entweder als Spritzmittel oder zum Bepinseln der Pflanzen, zweckmäßig in Form von 1—2%ig. bezw. 5—10%ig. Emulsionen, verwendet. (**Oe. P. 100216** vom 30/8. 1923, ausg. 25/6. 1925.) SCHOTTL.

Walter Straub, München, *Mottenbekämpfungsmittel*, bestehend aus halogenierten aromat. Acylalkylaminen oder solche enthaltenden Lsgg. oder Gemischen. — Mit Hilfe dieser Mittel, wie z. B. dem *N-Äthylacetylaminotrichlorbenzol*, gelingt es nicht nur, mottenfreie Pelze oder Wollstoffe vor dem Einnisten der Motten zu schützen, sondern man kann mit ihnen auch die in die Stoffe bereits eingedrungenen Motten töten oder vollständig u. dauernd aus diesen wieder vertreiben. Im Gegensatz zu den N-halogenierten Säureamiden oder -imiden sind die C-halogenierten Acylalkylamine gegen alkal. reagierende Verbb., wie CaO, MgO, sehr beständig u. lassen sich mit diesen zu haltbaren Streupulvern verarbeiten. (**D. R. P. 419464** Kl. 451 vom 13/1. 1923, ausg. 2/10. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Wilhelm Schmitz, Berlin, *Mottenschutzmittel*, bestehend in einer *Quillajasaponinlsg.* oder in einem trockenen *Quillajasaponinpulver* allein oder mit Zumischung eines geeigneten Pulvers, z. B. Talkum usw. — Z. B. werden Wollwaren, Pelze oder Federn mit einer wss. 2—3%ig. Quillajasaponinlsg. getränkt oder besprengt u. dann getrocknet oder die zu schützenden Sachen werden mit einem Talkum-Quillajasaponinpulver trocken eingepudert oder eingestreut. Das in feinster Verteilung sich auf der Wollfaser oder den Zellen von Haarwurzeln, Haarböden u. Tierhaut des Pelzwerkes oder von Federn sich ablagernde Quillajasaponin vertilgt sofort eindringende Kleider- u. Pelzmotten oder deren Brut infolge seiner insecticiden Eigenschaft. (**D. R. P. 419463** Kl. 451 vom 2/4. 1922, ausg. 2/10. 1925.) SCHOTTL.

Wilhelm Schmitz, Berlin, *Verfahren zum Schützen von Wolle, Geweben, Pelzen, Haaren oder Federn gegen Mottenfraß.* Die zu schützenden Gegenstände werden mit einem Gemisch von *Quillajasaponin-* u. *Lupinenalkaloidextrakt* imprägniert oder besprengt. — Zur Herst. des *Mottenschutzmittels* wird einerseits *Quillajarinde* zweimal mit W. ausgekocht, der wss. Auszug filtriert, das Filtrat bei 80—90° bis zur Sirupdicke eingedampft u. der Rückstand völlig mit Na_2CO_3 neutralisiert (lackmusneutral). Andererseits extrahiert man feingepulverten *Lupinensamen* unter häufigem Umrühren während 2 Tage bei 12—20° mit W., säuert den wss. Auszug stark mit HCl oder einer anderen Mineralsäure außer H_2SO_4 an u. engt die Lsg. bei Tempp. unterhalb 40° im Vakuum stark ein. Der stark saure Auszug wird dann mit Na_2CO_3 bis zur lackmusneutralen Rk. versetzt. 1 Teil des neutralisierten Quillajarindenauszuges wird mit 10 Teilen des neutralisierten Lupinenauszuges gemischt u. das Gemisch 2—3 Stdn. über wasserfreiem, ca. 1% $NaHSO_4$ enthaltendem Na_2SO_4 stehen gelassen, bis eine trockene, pulverisierbare M. erhalten wird. Zum Gebrauch stellt man entweder 1—2%ig. wss. Lsgg. des Prod. her oder mischt es trocken mit Talkum. (**E. P. 230203** vom 19/12. 1923, ausg. 2/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

George J. Young, *Eine Musterzerkleinerungsanlage in Douglas, Arizona.* (Engin. Mining Journ. Press **120**. 653—57. 1925.) ENSZLIN.

Sixt, *Laugen von Kupferstein und Speisen mit Salpetersäure.* Vf. berichtet über Verss., *Kupferbleistein* u. *Speise* mit HNO_3-H_2SO_4 zu laugen unter Verwendung einer Paulingschen Anordnung zur Absorption von Stickoxyd u. Wiedergewinnung der HNO_3. (Chem.-Ztg. **49**. 943. 1925. Duisburg-Ruhrort.) JUNG.

R. Kahlenberg, *Untersuchungen zur Ermittlung des zur richtigen Verbrennung erforderlichen Querschnittsverhältnisses von Luft- und Gaseinströmung in den Winderhitzer.* Vf. erläutert die mathemat. Berechnung der Eintrittsquerschnitte für Gas u. Luft in den Winderhitzer. (Stahl u. Eisen **45**. 1743—46. 1925. Ruhrort.) LÜDER.

Wilhelm Tafel und **Fritz Anke**, *Die Möglichkeit der Verwendung von Gichtgas im Siemens-Martinofen.* Vf. vergleicht rechner. die Verwendung von Generator- u. Gichtgas im SIEMENS-MARTIN-Ofen. Die Verwendung von Gichtgas erscheint möglich, nur sind dabei größere Kammern erforderlich. (Stahl u. Eisen **45**. 1773—77. 1925. Breslau.) LÜDER.

W. Hülsbruch, *Die Gasumsetzungen in den Kammern der mit einem Gemisch aus Hochofen- und Koksofengas beheizten Siemens-Martin-Öfen.* Vf. stellte durch Verss. fest, daß bei der Vorwärmung eines Gemisches aus Hochofen- u. Koksofengas im allgemeinen kein Verlust sondern ein Gewinn an latenter Wärme auftritt. Zunächst findet eine Zunahme an H_2 u. CO, eine Abnahme von CO_2, CH_4 u. schweren KW-stoffen statt. Bei höheren Tempp. tritt zwar eine Verminderung des Heizwertes, aber trotzdem eine Erhöhung der theoret. Flammentemp. ein. Je länger das Gas erhitzt wird, desto größer wird die latente Wärme u. je mehr frei gewordener C wird wieder vergast. (Stahl u. Eisen **45**. 1746—51. 1925. Düsseldorf.) LÜDER.

Theodor Klingenstein, *Die Entschwefelung im Kupolofen unter besonderer Berücksichtigung des Flußspats.* Vf. bespricht den Einfluß des Rohmaterials auf die Entschwefelung des Fe im Kupolofen, das Verh. des Mn, die Art der Schlacke u. einige Ofentypen. (Gießereiztg. **22**. 621—31. 1925. Zuffenhausen.) LÜDER.

Erich Faust, *Die Herstellung verschiedener Stahlsorten im Thomaswerk.* Vf. kennzeichnet die geeigneten Roheisenzusammensetzungen zum Erblasen von gut schweißbarem Stahl, von Preßmutter-, Schienen- u. Hartstahl u. einiger Drahtstahlsorten. Ferner wird die Herst. dieser Stahlarten in den verschiedenen Werken beschrieben. (Stahl u. Eisen **45**. 1701—04. 1739—43. 1925. Völklingen.) LÜDER.

Thadée Peczalski, *Zementation der Metalle durch flüchtige Salze.* (Vgl. PECZALSKI u. LAUNERT, C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 887; C. **1925**. I. 764.) Nach der früheren Methode wurde ein mit $NiCl_2$ bezw. $CrCl_3$ umgebenes Cu-Stäbchen in einem Eisenrohr bei 800° erhitzt. In O_2-freier Atmosphäre (im Falle des $NiCl_2$) wurde eine Abtrennung der äußerlichen Cu-Schicht u. eine Ablagerung des schwammigen, Ni u. Cu enthaltenden Fe zwischen der Rohrwand u. dem Stäbchen beobachtet, in der Luft fand die B. einer schwammigen Cu-Schicht an der Rohrwand statt. Abbildungen im Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 463—65. 1925.) BIKERMAN.

P. Aßmann, *Die Entwicklung des Problems der thermischen Vergütung technischer Aluminiumlegierungen.* Vf. gibt einen histor. Überblick über das Problem der therm. Vergütung von Al-Legierungen (*Duralumin*, *Lautal*, *Skleron* usw.) u. behandelt die neueren Theorien — Ausscheidungs- u. Mischkrystalltheorie — genauer. Der Si-Gehalt des techn. Al ist für die Vergütung außerordentlich wichtig durch B. der Silicide Mg_2Si, bezw. Li_3Si. (Metall u. Erz **22**. 506—11. 1925. Darmstadt.) LÜDER.

R. Mailänder, *Die Härteprüfung von gehärteten Stählen.* Vf. bestimmte an gehärteten Stählen die Brinellhärte. Es stellte sich heraus, daß die gefundene Härte zu niedrig ausfällt, wenn die Kugel nicht wesentlich härter als die Probe ist. Zwar gilt immer noch das Gesetz $P = a \cdot d^n$, aber n kann nicht mehr als Materialkonstante angesehen werden. (Stahl u. Eisen **45**. 1769—73. 1925. Essen.) LÜDER.

G. Tammann, *Eine Methode zur Bestimmung der Krystallitenorientierung in Konglomeraten.* Bei der Einw. konz. Ätzmittel entsteht auf der Schliffläche eines Metallstückes der metall. Mohr. Im reflektiertem Licht erscheinen einige Krystallitenebenen hell, andere dunkel u. ein Teil halbdunkel. In der Regel sind auf solchen gemohrten Schliffebenen Ätzfiguren erst bei sehr starken Vergrößerungen oder gar nicht zu erkennen. Wesentlich ist, daß auf Schliffebenen der Krystallitenkonglomerate von z. B. Cu u. Fe, geätzt mit 20%ig. Ammoniumpersulfatlsg., beim Drehen der Schliffebene nur drei oder vier Arten maximaler Reflexion zu beobachten sind. Diese maximalen Helligkeiten treten bei der Drehung um 360° viermal (Würfelebenen), dreimal (Octaederebenen) oder zweimal (Dodekaederebenen) auf, je nachdem welche Krystallite fixiert werden. Für die Wahrscheinlichkeit der drei Arten maximalen Glanzes auf der Schliffebene eines regellos orientierten Konglomerates ergeben sich folgende Zahlen: 0,22% Würfel; 0,38% Octaeder u. 0,40% Dodekaeder. Weicht nun beim Zählen der Krystallite mit den Kennzeichen der drei Gruppen die Häufigkeitszahl von der der regellosen Orientierung ab, so ändert sie sich im allgemeinen mit der Lage der Schliffebene. Man kann also die regellose Orientierung von anderen unterscheiden u. an den Häufigkeitszahlen den Grad der Abweichung von der regellosen Orientierung erkennen. — Durch Anwendung dieser Methode lassen sich verschiedene Fragen aus der Praxis beantworten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 293—96. 1925. Göttingen, Univ.) ULMANN.

Douglas H. Ingall, *Die Zugkurve bei hohen Temperaturen: a) Wirkung des Erwärmungsverfahrens, b) Zugkurven einiger Messingsorten.* Der gradlinige Teil der Temp.-Zugkurve bei niederen Tempp. ist für den Ingenieur von Wichtigkeit, denn jenseits der krit. Inflektionstemp., die den geraden Teil der Kurve abschließt, neigt das Material unter dem Einfluß der Zeit zum Fließen. Messing, das Cu zu 88%, oder mehr als 97%, oder weniger als 75% enthält, ist bis 250° ohne Gefahr benutzbar, Zusammensetzungen in der Nachbarschaft von 93 u. 80% Cu sind nur bis 200° zufriedenstellend brauchbar. (Metal Ind. [London] **27**. 288—95. 1925.) WILKE.

John S. Brown, *Der Einfluß des Zeitfaktors auf den Zugversuch bei höheren Temperaturen.* Die bisher gebräuchliche Prüfungsmaschine ist für höhere Tempp. ungeeignet, deshalb wird eine für diesen Zweck sich gut bewährende beschrieben. Untersucht wurde 60:40 gewalztes Messing, eine Phosphorbronze, Monelmetall u.

Guß-Al. Die Ergebnisse sind graph. wiedergegeben. Die Arbeit bildet einen weiteren Beweis für den großen Einfluß des Zeitfaktors. (Metal Ind. [London] **27**. 285—88. 1925.) WILKE.

R. H. Greaves und **J. A. Jones**, *Wirkung der Temperatur auf das Verhalten der Metalle und Legierungen bei der Kerbschlagprobe.* Die Kerbschlagproben wurden in dem Temperaturintervall von —80° bis 1000° unternommen. Cu, Al u. Pb zeigen einen beständigen Fall von —80° bis zum F. Maxima in der Kerbschlag-Temp.-Kurve sind bei Sn bei 0°, Zn bei 150°, Duralumin bei 400°, Pb-freies 70 : 30 Messing bei 800°, 60 : 40 Messing bei 715° u. 10%ig. Al-Bronze bei rund 750°. Andererseits zeigten 70 : 30 Messing, das 0,02% oder mehr Pb enthielt u. Münzenbronze keine ähnliche Verbesserungen der Kerbzähigkeit bei hohen Tempp. Die Verss. lehren, daß eine gute Kerbzähigkeit-Temp.-Kurve gute Walzeigenschaften anzeigt. (Metal Ind. [London] **27**. 216. 1925.) WILKE.

Franz László, *Zur Auswertung der Kerbschlagbiegeprobe.* Vf. gibt eine krit. Betrachtung der neueren Arbeiten über dieses Thema u. stellt fest, daß die Kerbschlagbiegeprobe zwar eine nützliche Hilfe zur Beurteilung der Materialeigenschaften ist, aber zu unmittelbaren Festigkeitsprüfungen nur selten verwertbar ist. (Stahl u. Eisen **45**. 1413—22. 1521—25. 1925. Mühlheim [Ruhr].) LÜDER.

F. Hauser, *Ein vielseitig verwendbares Metallmikroskop.* Vf. beschreibt die neueste Konstruktion des Metallmikroskopes von BUSCH (Rathenow), das auch für makroskop. u. Werkstattunterss. geeignet ist. (Ztschr. f. Metallkunde **17**. 345—46. 1925. Berlin.) LÜDER.

A. C. Hopper, *Zinnwiedergewinnung von Verzinnungen. Übersicht über die wichtigsten Verfahren.* (Chem. Trade Journ. **77**. 503—05. 1925.) JUNG.

A. Juliá Sauri, *Die Wiedergewinnung von Zinn aus Blechabfällen.* Zum *Entzinnen* von Blech wird vielfach die Elektrolyse angewandt, derart, daß als Anode das Blech dient, Elektrolyt ist eine 10%ig. NaOH-Lsg., die Kathode besteht aus Eisen. Es scheidet sich kathod. schwammiges Sn ab, wenn bei einer Temp. von 60—70° u. einer Spannung von 2—3 V pro Element gearbeitet wird. Da bei diesem Verf., bei dem das Metall aus 4 wertiger Sn-Lsg. abgeschieden wird, die Stromausbeute verhältnismäßig klein ist, verfährt man auch so, daß die Blechabfälle in salzsaurer Lsg. mit $SnCl_4$ behandelt werden u. dann das Sn aus der $SnCl_2$-Lsg. elektrolysiert wird. — Rein chem. ist das Verf. von SCHULZE, demzufolge das Material mit $SnSO_4$ u. H_2SO_4 behandelt wird. Dabei gehen folgende Rkk. vor sich: 1. $SnSO_4 + Fe_2O_3 \cdot 3H_2O + 3H_2SO_4 = 2FeSO_4 + 6H_2O + Sn(SO_4)_2$; 2. $Sn(SO_4)_2 + Sn = 2SnSO_4$; 3. $SnSO_4 + Fe = FeSO_4 + Sn$. Das Verf. hat sich prakt. aber nicht bewährt. Bessere Resultate gibt das Verf. von RÜNZEL. Hier werden Blechabfälle mit einer Mischung von Handelssalpeter- u. -salzsäure im Verhältnis 1 : 10 versetzt. Nachdem in der Wärme alles Sn gelöst ist, fällt beim Erkalten $PbCl_2$ aus. Aus neutraler Lsg. wird dann das Sn mit Zn gefällt. — Ein Verf. (Chem. Fabrik von GOLDSCHMIDT D. R. P. 167456), das sehr gute Erfolge gibt, beruht auf der B. von $SnCl_4$ aus Sn u. Cl_2. (Quimica e Industria **2**. 253—56. 1925.) HANTKE.

C. F. Collins, *Das Emaillieren metallischer Gegenstände durch elektrische Erhitzung.* Man verwendet hierfür einen Metallwiderstandsofen mit selbsttätigem Temperaturregler; das Aufschmelzen der Grundschicht geschieht bei 980°, das der unteren Deckschicht bei 954°, das der oberen bei 871°. (Sprechsaal **58**. 728—29. 1925.) WECKE.

Hansen und **Lindsey**, *„Haarlinien" in Eisenblechemails.* Hierunter verstehen Vff. einen Fehler, der sich bei nach dem nassen Verf. hergestellten Emails durch schwarze Linien im Deckemail zeigt, wobei die dunkle Unterschicht sichtbar wird. Diese Linien treten während des Brenn- u. Schmelzvorganges auf. Ursachen u. Abstellung des Fehlers werden erörtert. (Keram. Rdsch. **33**. 732—33. 1925.) WE.

H. H. Clark, *Mit Gas befeuerte Emaillieröfen ohne Muffeln.* Die ersten Verss., die unerwünschten Einflüsse von mit Kohle befeuerten Emaillieröfen zu beseitigen, führten zu Öfen mit ungleichmäßiger Hitzeverteilung u. hohen Unterhaltungskosten. Angaben über einen gasbeheizten Halbmuffelofen aus der Fabrik der CRIBBEN & SEXTON Co. Chicago werden gemacht. Er zeichnet sich durch gleichmäßige Druckverteilung bei Hochdruckgasfeuerung aus. Beschreibung u. Betriebskosten. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **8**. 623—25. 1925. Columbus [O.].) SALMANG.

A. I. Krynitsky, *Durch Gußeisen verursachte Emailschäden.* Besprechung von MALINOVSZKYS Arbeit über Emailschäden, die dem Gußeisen zuzuschreiben sind. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **8**. 72; C. **1925**. I. 2592.) Probleme für weitere Unterss. hierüber werden erörtert. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **8**. 618—22. 1925.) SALMANG.

B. Liebing, *Werdegang, Zweck, Eigenschaften und Verwendung des säurebeständigen Emails.* Allgemeines ohne Eingehen auf Einzelheiten aus dem Buche des Vfs. „Die säurebeständige Email u. seine Anwendung im Apparatebau", 1924, SPRINGER-Berlin. (Chem. Rundschau Mitteleuropa u. Balkan **2**. 239—40. 257—58. 267—68. 1925. Starnberg.) WECKE.

L. Vielhaber, *Ein Beitrag zum Verhalten des Fluors in Emails.* Nach des Vfs. Annahme wird der Abbrand an Na_2SiF_6 um so geringer, je mehr Alkalien u. Erdalkalien zur Aufnahme von F zur Verfügung stehen. Na_2SiF_6 eignet sich für leicht schmelzende, alkalienreiche, SiO_2-arme Emails. (Keram. Rdsch. **33**. 667—68. 1925.) WECKE.

Rob. Stumper, *Die chemische Konstitution des Rostes.* (Vgl. Chimie et Industrie **13**. 906; C. **1925**. II. 1629.) Vf. hat eine Reihe von Eisenrostproben untersucht. Aus dem Ergebnis folgert er, daß man für den Rost die allgemeine Formel angeben kann $x\,FeO \cdot y\,F_2O_3 \cdot z\,H_2O$; in dieser Formel sind x, y u. z veränderlich, u. zwar für $x = 1$ können variieren y von 1—20, u. von 0,5—30. 2 Schaubilder zeigen die Abhängigkeit der Rostbildung von der Zeit u. des FeO-Gehaltes im Rost von der Zeit. (Feuerungstechnik **14**. 16—18. 1925. Burbacher Hütte.) NEIDHARDT.

W. M. Thornton und **J. A. Harle**, *Die elektrolytische Korrosion von eisenhaltigen Metallen.* Auf Eisenteilen, die der Atmosphäre ausgesetzt sind, findet eine dauernde Kondensation u. Wiederverdampfung von dünnen Wasserschichten statt. Beim Verdampfen dieser Schichten entstehen starke elektr. Aufladungen, die als Ursache der Aktivierung der mit dem Metall in Berührung befindlichen Luft angesehen werden. Auf Grund dieser Überlegungen gingen Vff. bei ihren Verss. von der Annahme aus, daß die Korrosion von Metallen durch feuchte Luft direkt vergleichbar sei dem Angriff durch Elektrolyse. — Da es sich fast nur um Oxydationsprozesse handelt, wurden die zu prüfenden Metallstücke als Anoden in schwach angesäuertem W. behandelt, wobei sie der Einw. von feuchtem O_2 in genau kontrollierbarer Weise ausgesetzt waren. Es ergab sich, daß nicht nur reine Metalle dem Faradayschen Gesetz entsprechende Korrosionsbeträge aufweisen, sondern daß auch jede eisenhaltige Legierung einen spezif. elektrolyt. Korrosionsgrad besitzt, durch welchen sie identifiziert werden kann.

Der Korrosionskoeffizient C (Quotient aus Gew.-Verlust u. Amp.-Stdn.) entspricht für reines Fe seinem elektrochem. Äquivalent, schwankt aber für die verschiedenen techn. Fe- u. Stahlsorten in weiten Grenzen. Während bei der Oxydation von reinem Fe zu Fe_2O_3 $C = 0{,}695$ g ist, ist bei den am leichtesten korrodierbaren Fe-Sorten $C = 1{,}112$ g, bei bestem Stahl dagegen nur $C = 0{,}072$ g. — Bei den Verss. wurden 1 cm dicke Metallproben von 5 qcm Oberfläche in dest. W., das 0,5% H_2SO_4 enthielt, bei höchstens 25° als Anoden elektrolysiert. Stromstärke 0,08 Amp. (Trans. Faraday Soc. **21**. 23—35. 1925. Newcastle, ARMSTRONG Coll.) R. SCHMIDT.

T. Fujihara, *Rolle der Kohlensäure bei der Korrosion des Eisens.* Es wurden zunächst in eine CO_2-freie Atmosphäre poliertes, im Vakuum umgeschmolzenes Elektrolyt- u. Armcoeisen, welche in einer 5%ig. alkoh. Lsg. von HNO_3 30 Min. geätzt wurden, zusammen mit dest. W. gebracht. Sie zeigten nach $^1/_2$—1 Monat keinerlei Korrosion. Erst an der Luft trat dieselbe ein. Ohne Ätzung zeigten zwei polierte Stücke an der feuchten, CO_2-haltigen Luft bereits nach 10—20 Min. Korrosion, welche nach 16—18 Stdn. ihren Höhepunkt erreicht hatte. Vf. nimmt an, daß sich eine Schutzschicht auf dem Fe ausbildet, welche es in CO_2-freier Luft vor Oxydation schützt, welche aber von CO_2 zerstört wird.

$$Fe(OH)_2 + H_2CO_3 \longrightarrow FeCO_3 + 2H_2O; \quad FeCO_3 + H_2CO_3 = FeH_2(CO_3)_2.$$

Letzteres ist löslich. (Chem. Metallurg. Engineering **32.** 810—11. 1925.) ENSZLIN.

Fuller Clarkson und **H. C. Hetherington**, *Metallkorrosion in konzentrierter Phosphorsäure.* Es wurden Verss. mit *Pb*, *Dureisen*, *Monelmetall*, *Stahl* u. *Al* in 65%ig., 72%ig. u. 80%ig. H_3PO_4 u. einer gesätt. 10 Vol.-%ig. Ammonphosphatlsg. mit 72% H_3PO_4 gemacht. In konz. H_3PO_4 werden bei 20° Stahl u. Al rasch, Pb u. Monelmetall weniger rasch, Dureisen nicht korrodiert. In der konz. Ammonphosphatlsg. wird Pb stärker, Dureisen auch stärker als Monelmetall korrodiert. (Chem. Metallurg. Engineering **32.** 811. 1925.) ENSZLIN.

F. H. Rhodes und **J. T. Carty**, *Die Zersetzung gewisser Metalle durch Kohlenstofftetrachlorid.* Eingehende Verss. ergaben, daß von allen geprüften Metallen Ni am widerstandsfähigsten gegen trocknes u. feuchtes CCl_4 u. dessen Dämpfe ist, während Sn sehr stark von feuchten Dämpfen angegriffen wird. Al reagiert energisch mit CCl_4 gemäß der Gleichung $2Al + 6CCl_4 = 2AlCl_3 + 3C_2Cl_6$. Bei Bronze ergab sich das interessante Ergebnis, daß der Angriff vor allem an der Zn-Komponente erfolgte, während die Cu-Komponente weniger oder gar nicht beeinflußt wurde. (Ind. and Engin. Chem. **17.** 909—11. 1925. Ithaca [N. Y.].) GRIMME.

Minerals Separation Ltd., England, *Konzentration von Erzen durch Flotation.* Man verwendet hierbei ein die Oberfläche des Erzes verwandelndes Mittel (Alkali- oder Erdalkalicyanid). (**F. P. 594179** vom 20/2. 1925, ausg. 8/9. 1925.) KAUSCH.

Gustav Schatte, Magdeburg-Sudenburg, *Vornahme von Hüttenprozessen*, besonders solchen endothermer Art, wobei feines Gut in einem Gasstrom zur Schwebe gebracht wird, dad. gek., daß für die beabsichtigte Rk. ein elektr. Flammenbogen verwendet wird, der durch den das Gut tragenden Gasstrom in gerader Erstreckung auseinandergezogen wird. — Das Verf. eignet sich zu Redd., Verdampfungen, Zersetzungen u. zur Oxydation feiner fester Stoffe. (**D. R. P. 418087** Kl. 40a vom 28/2. 1924, ausg. 18/9. 1925.) KÜHLING.

Anton Schreger, Hadersdorf-Weidlingau bei Wien, *Nutzbarmachung von Gichtstaub, Kiesabbränden oder anderen eisenhaltigen Stoffen* nach Patent 418101, dad. gek., daß die bei der Red. der eisenhaltigen Stoffe gebundene Wärme aus der Verbrennung einer in den unteren Teil des Verbrennungsraumes eingebrachten Schicht von festem C unter Einführung k. oder vorerhitzter Verbrennungsluft in die Kohlenstoffschicht ersetzt wird, wobei die Höhe der Kohlenstoffschicht so reichlich bemessen wird, daß den niederrieselnden eisenhaltigen Stoffen genügend Zeit zur vollständigen Red. gegeben wird. (**D. R. P. 419068** Kl. 18a vom 12/2. 1924, ausg. 19/9. 1925. Zus. zu **D. R. P. 418101**; **C. 1926. I. 219.**) KÜHLING.

Maschinenfabrik Eßlingen (Erfinder: **Louis Wintergerst**) Eßlingen, *Einsatzhärtepulver*, dad. gek., daß es aus einer Mischung von entgastem Carbidschlamm u. verkohlten Holz- oder Kohleabfällen besteht. — 2. Verf. zur Herst. eines Einsatzhärtepulvers nach Anspruch 1, dad. gek., daß entgaster Carbidschlamm u. Holzabfälle in luftdicht verschlossenen Kästen geglüht u. sodann gemahlen werden. — 3. dad. gek., daß entgaster Carbidschlamm mit gemahlenen Kohlen gemischt wird.

— Das Pulver kann nach dem Gebrauch durch Zusatz frischen Kohlenstaubes wieder aufgefrischt werden. (**D. R. P. 418608** Kl. 18c vom 8/5. 1924, ausg. 15/9. 1925.) KÜHLING.

United Alloy Steel Corp., übert. von: **George H. Charls**, Canton, V. St. A., *Eisenlegierungen*, welche neben Fe enthalten 0,05—0,2% Mo, 3—25% Cr, 0,1—0,5% V, nicht mehr als 0,2% C u. möglichst geringe Mengen von P u. Schwefel. Die Legierungen sind leicht zu gewinnen u. zu bearbeiten u. behalten ihre glänzende Oberfläche auch bei langer u. angreifender Benutzung. (**A. P. 1551937** vom 14/4. 1924, ausg. 1/9. 1925.) KÜHLING.

Ronald Wild und **Bessie Delafield Wild**, Sheffield, England, *Chromeisenlegierungen*. (**Oe. P. 100997** vom 15/2. 1923, ausg. 10/9. 1925. E. Prior. 16/2. 1922. — C. **1923**. IV. 877.) KÜHLING.

Aktiebolaget Ferrolegeringar, Stockholm, *Darstellung kohlenstoffarmer Eisenchromlegierungen* gemäß Pat. 407249, z. B. solcher mit 8—30% Cr u. weniger als 0,1% C, 1. dad. gek., daß in einem Ofen geschmolzenes kohlenstoffarmes Fe mit in einem anderen Ofen geschmolzenem kohlenstoffarmem Ferrochrom zusammengeführt wird. — 2. dad. gek., daß das Einschmelzen von stückförmigem oder gequetschtem oder zerkleinertem Ferrochrom mit Hilfe von ganz oder teilweise aus kohlenstoffarmem Ferrochrom bestehenden Elektroden erfolgt. — Die Elektroden können aus kohlenstoffarmem Fe bestehen. (**D. R. P. 418627** Kl. 18b vom 18/8. 1923, ausg. 10/9. 1925. Schwed. Prior. 26/7. 1923. **Zus. zu D. R. P. 407249; C. 1925. I. 1128.**) KÜHLING.

Fritz Greiner, Cannstatt a. Neckar, *Brikettieren von Eisenlegierungen*. (**A. P. 1551554** vom 2/2. 1921, ausg. 1/9. 1925. — C. **1921**. IV. 1005 [Schwz. P. 89083].) KÜHLING.

Linus Porter Burrows, Erie, V. St. A., *Schmiedbare Stahllegierungen*. Zwecks Gewinnung eines mit Stahl legierbaren Erzeugnisses wird Nickelerz gemahlen, in einer reduzierenden Gasatm. geschmolzen, zerkleinert, der Luft ausgesetzt, wobei es zerfällt, u. von neuem, auf Rotglut, erhitzt. (**Can. P. 245017** vom 24/11. 1920, ausg. 2/12. 1924.) KÜHLING.

Röchling'sche Eisen- und Stahlwerke, G. m. b. H. (Erfinder: **J. Kubasta**), Völklingen a. d. Saar, *Glühen von Stahl*. (**Schwed. P. 58037** vom 31/12. 1920, ausg. 30/12. 1924. D. Prior. 11/6. 1919. — C. **1925**. II. 347.) KÜHLING.

Australian Minerals Recovery Co. Ltd., übert. von: **Phillip William Nevill**, Perth, Australien, *Kupfer aus Erzen*. (**A. P. 1551605** vom 30/1. 1924, ausg. 1/9. 1925. — C. **1922**. II. 994 [E. P. 172926].) KÜHLING.

General Electric Co., New York, übert. von: **Antonius de Graaff**, Eindhoven, *Wolframpulver*. (**A. P. 1552122** vom 20/7. 1922, ausg. 1/9. 1925. — C. **1923**. IV. 589 [D. R. P. 379317].) KÜHLING.

Willis G. Waldo, Washington, übert. von: **Samuel Peacock**, Wheeling, V. St. A., *Herstellung von Aluminium*. Aluminiumsilicat, wie Ton oder Kaolin, wird mit Kohle u. NaCl gemischt u. die Mischung unter Luftabschluß auf etwa 1400° erhitzt. Hierbei findet folgende Umsetzung statt: $Al_2Si_2O_7 + 6NaCl + 3C = 2AlCl_3 + 6Na + 2SiO_2 + 3CO$. — $AlCl_3$ u. Na verdampfen, setzen sich im Dampfzustand zu Al u. NaCl um, welche sich in einer Verdichtungskammer niederschlagen. Die Verdichtungskammer muß auf einer Temp. von mindestens 1000° gehalten werden, damit das entstandene CO sich nicht in CO_2 u. C verwandelt, u. das Al mit ersterem unter B. von Al_2O_3 u. CO reagiert. (**A. P. 1552728** vom 8/12. 1921, ausg. 8/9. 1925.) KÜHLING.

Metal Research Corp., übert. von: **Charles E. Parsons**, New York und **Samuel Peacock**, Wheeling, V. St. A., *Metallisches Aluminium*. Ein Hochofen wird mit einem Gemisch von Al_2O_3, Kohle u. einem sauerstoffhaltigen Alkalisalz wie

Na_2CO_3 oder Na_3AlO_5, beschickt und die Beschickung mittels vorerhitzter Luft auf 1500—1600° erhitzt. Hierbei reagiert das Alkalisalz mit der Kohle unter B. von metall. Na, Na_2C u. Na_2CN_2, die an die Oberfläche der Beschickung sublimieren, sich dort in Na_2O verwandeln, welches schm., zurückfließt, von neuem reduziert wird usw. Dabei steigt die Temp. der Beschickung allmählich u. erreicht schließlich diejenige Höhe, bei der das Al_2O_3 mit Na, Na_2C u. Na_2CN_2 unter B. von metall. Al reagiert. (**A. P. 1551615** vom 30/12. 1924, ausg. 1/9. 1925.) KÜHLING.

Aluminium-Industrie-A.-G., Neuhausen, Schweiz, *Legierter Aluminiumdraht.* Mit Komponenten, welche, wie Si, Mg_2Si, Cu usw., mit ihm Mischkrystalle bilden, legiertes Al wird zu Walz- oder Preßdraht verarbeitet, dieser bei einer möglichst dicht unter dem Soliduspunkt liegenden Temp. abgeschreckt, gezogen u. dann bei einer unterhalb 250°, z. B. 175—180° liegenden Temp. angelassen. Die für Stromübertragungen unzureichende Leitfähigkeit der Legierungen kann durch das Anlassen fast bis zu derjenigen des reinen Al gesteigert werden; die Zerreißfähigkeit geht zwar beträchtlich zurück, übertrifft aber die des reinen Al erheblich, z. B. um 80%, sodaß die Drähte zu Freileitungen brauchbar sind. (**Schwz. P. 110527** vom 21/5. 1924, ausg. 16/6. 1925.) KÜHLING.

General Electric Co., New York, übert. von: **Walter Friedrich**, Niederschöneweide, *Verbesserungen der Eigenschaften von Legierungen.* Legierungen, welche als Hauptbestandteil Cu, ferner Al u. gegebenenfalls Fe enthalten, z. B. aus 3 bis 6% Fe, 8—15% Al u. im übrigen aus Cu bestehen, werden im geschmolzenen Zustand mit einer Alkaliverb., vorzugsweise NaF, NaCl oder einem Gemisch von beiden behandelt. Die Zugfestigkeit, Härte u. Ziehbarkeit der Legierungen wird durch diese Behandlung beträchtlich erhöht. (**A. P. 1554080** vom 12/4. 1924, ausg. 15/9. 1925.) KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Bruno Fetkenheuer**, Berlin-Karlshorst), *Herstellung von Hartlegierungen*, die Co, Cr, W u. C enthalten, 1. dad. gek., daß der C zunächst an eines der Metalle, insbesondere an Co oder W gebunden wird u. daß danach erst die anderen Metalle zugesetzt werden. — 2. dad. gek., daß eine Mischung, in der die Metalle alle oder zum Teil (vor allem das W oder Co) in Form von Oxyden vorhanden sind, mittels C reduziert wird, wobei der C in solcher berechneten Menge verwendet wird, daß die für die Legierung benötigte Menge C von den Metallen aufgenommen wird. — Das Zusammenschmelzen kann im elektr. Ofen geschehen. Die Legierungen sind außerordentlich hart. (**D. R. P. 419388** Kl. 40b vom 2/11. 1921, ausg. 28/9. 1925.) KÜ.

Doehler Die Casting Company, Brooklyn, V. St. A., *Herstellung von Lagern mit einer Schale aus einer Aluminiumlegierung.* Die Schale wird über den F. des Lotes erhitzt, das sie mit dem Lagermetall verbinden soll, das Lot in die Schale gebracht, mit metall. Bürsten auf der Oberfläche verteilt u. dann das Lagermetall aufgebracht. (**Oe. P. 100739** vom 15/1. 1921, ausg. 10/8. 1925. A. Prior. 15/11. 1918.) KÜHLING.

Eckert, Oppelt & Cie., G. m. b. H., Saarbrücken, *Kernmasse für Stahlformguß*, welche zum Teil oder ganz aus Aluminiumnitrid oder aluminiumnitridhaltigen Stoffen u. den üblichen Bindemitteln, wie Melasse, Teer u. dgl. besteht. — Der aus dieser M. hergestellte Kern hat den Vorteil, daß nicht nur das Anbrennen des Gußmaterials an den Kern verhindert wird, sondern daß auch der Kern selbst nach dem Guß nicht fest zusammenbackt u. mit den einfachsten Mitteln entfernt werden kann. (**Oe. P. 100746** vom 2/11. 1922, ausg. 10/8. 1925. D. Prior. 5/12. 1921.) OELKER.

Villehad Henrik Forssman, Köln a. Rh., *Herstellung formbeständiger Holzkörper durch Metallisieren* nach dem Spritzverf., dad. gek., daß die Poren des auf das Holz gespritzten Metallüberzuges nachträglich in an sich bekannter Weise durch

Galvanisieren mit dem gleichen oder einem anderen Metall ausgefüllt u. dadurch gegen die Außenluft zuverlässig abgeschlossen werden. — Da die Holzkörper keine Formveränderungen erleiden, haften auch die Überzüge fest auf ihnen. (D. R. P. **418851** Kl. 48a vom 21/3. 1923, ausg. 15/9. 1925.) Kühling.

James G. Kelly und **Holmes Hall**, Sedalla, V. St. A., *Lötmittel.* Das Mittel besteht aus Legierungen von Zn, Cd u. Sn oder Zn, Cd, Sn u. Pb. Im ersten Fall soll die Menge des Sn größer sein als die des Zn, u. die Menge des letzteren größer als die des Cd sein; im zweiten Fall muß die Legierung mehr Sn als Pb enthalten, die Gesamtmenge von Sn u. Pb größer sein als die des Zn u. die des letzteren größer als die des Cd. Geeignete Zuss. sind 60% Sn, 35% Zn u. 5% Cd bezw. 50% Sn, 10% Pb, 35% Zn u. 5% Cd. Die Legierungen eignen sich besonders zum Verlöten von Al u. Gußeisen. (A. P. **1551750** vom 18/4. 1924, ausg. 1/9. 1925.) Kühling.

Anton Marek, Wien, *Veredeln elektrolytisch plattierter Waren.* (D. R. P. **418610** Kl. 48a vom 19/10. 1917, ausg. 10/9. 1925. — C. **1922**. II. 995.) Kühling.

Langbein-Pfanhauser-Werke A.-G., Leipzig-Sellerhausen, *Erzielung festhaftender, beliebig dicker Nickelniederschläge auf Aluminium* oder Aluminiumlegierungen, dad. gek., daß die Galvanisation in Lsgg. von nicht über 25° mit Stromdichten von 3—5 Amp. je qcm ununterbrochen bis zur Vollendung der gewünschten Niederschlagsdicke unter gleichzeitiger starker relativer Bewegung zwischen Aluminiumgegenstand u. Badfl. durchgeführt wird. — Die bei dem bekannten Verf. erforderliche Verringerung der Stromdichten wird vermieden. (D. R. P. **418923** Kl. 48a vom 11/10. 1924, ausg. 16/9. 1925.) Kühling.

Alfred Uhlmann, Berlin-Steglitz, *Herstellung von Gegenständen aus Metallpulver oder Metallpulvergemisch*, die mit nichtmetall. Stoffen durchsetzt werden können, 1. dad. gek., daß das Metallpulver usw. durch Wirbelströme zusammengefrittet wird. — 2. dad. gek., daß auch geschlämmte Metalle oder Kolloide zugesetzt werden. — 3. dad. gek., daß die das Frittgut zusammensetzenden Körper bzgl. der chem. Eigenschaften, der Größe, der Form u. des spezif. Leitwiderstandes der einzelnen Teilchen so bemessen sind, daß auftretende Erwärmungen in beliebiger Art örtlich begrenzt werden können. — Das Verf. kann z. B. zur Herst. von Schleifscheiben u. Filtermassen dienen. (D. R. P. **405880** Kl. 40b vom 27/3. 1920, ausg. 3/10. 1925.) Kühling.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

H. Bing, *Zur Farbengeschichte der Sinopia, vom Bolus und vom Poliment.* Angaben nach Plinius, dem Malerbuche vom Berge Athos, dem Traktat von der Malerei von Cennino Cennini u. nach Cröckers Wohlanführendem Maler. (Farbe u. Lack **1925**. 471—72. 482. 496—97.) Süvern.

Gilbert T. Morgan und **J. D. Main Smith**, *Die Koordinationstheorie in ihrer Anwendung auf die Untersuchung von Beizenfarbstoffen.* Zusammenfassung früherer Unterss. (vgl. Morgan u. Mitarbeiter, Über Koordination u. Restaffinität) über die Lackbildung von Chinonoxim-, Alizarin-, Azosalicylat-, Aminooxyazo-, Mono- u. Dioxyazofarbstoffen. (Journ. Soc. Dyers Colourists **41**. 233—41. 1925.) Zander.

Georg Rudolph, *Katanol O.* Hinweise für die Anwendung des Prod. (Ztschr. f. ges. Textilind. **28**. 520—21. 1925.) Süvern.

Arthur Foulon, *Das Färben von Wollseide.* Die Herst. von Uni- u. Changeantfärbungen ist beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. **28**. 531—33. 1925.) Süvern.

Arthur Foulon, *Die Entwicklung der Teerfarbenindustrie.* Geschichtliche Angaben. (Ztschr. f. ges. Textilind. **28**. 517—19. 1925.) Süvern.

—, *Herstellung von Zinkweiß.* Ein in einer deutschen Patentanmeldung gemachter Vorschlag zur Vermeidung der Hörnerbildung bei der Herst. von ZnO

durch Verdampfen von Rohzink, ein Verf., welches unter Aufblasen von O_2 arbeitet, das Arbeiten im elektr. Ofen u. die Herst. von ZnO auf elektrolyt. Wege ist beschrieben. (Farbe u. Lack **1925**. 468—69.) SÜVERN.

Charles A. Mann, *Zur Kenntnis der Lithoponebildung.* Durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von positiv aufgeladenem kolloidalem $BaSO_4$ u. negativ aufgeladenem kolloidalem ZnS wurde ein Nd. erhalten, der die charakterist. Merkmale der echten Lithopone aufwies. Das Kennzeichnende der Lithoponeherst. ist also in der gegenseitigen Absättigung der Einzelladungen der Komponenten zu sehen. (Farbe u. Lack **1925**. 457. Minnesota.) SÜVERN.

Clement Whitehead, *Azofarbstofftechnologie.* II.—VII. (Forts. zu Chem. Trade Journ. **77**. 33; C. **1925**. II. 1391.) Die Herst. von Naphtholblauschwarz (diazotiertes p-Nitranilin sauer mit H-Säure gekuppelt), Resorcinbraun (diazotierte Sulfanilsäure u. diazotiertes m-Xylidin + Resorcin), Direkttiefschwarz (Tetrazodiphenyl + H-Säure + Diazobenzol), Echtsulfonschwarz (diazotierte Naphthionsäure alkal. + H-Säure, Weiterdiazotieren u. mit β-Naphthol kuppeln) u. von Kongorot ist beschrieben. (Chem. Trade Journ. **77**. 92—93. 152. 206—07. 265. 323—24. 386. 1925.) SÜVERN.

Hans Hadert, *Die Druckfarbenherstellung.* Besprechung der verwendbaren Ausgangsstoffe, Vorschriften für verschiedene Druckfirnisse. (Farbe u. Lack **1925**. 449—51.) SÜVERN.

C. C. Culbertson, *Über Anstriche auf Zink und galvanisiertem Eisen.* Um besseres Haften zu erzielen, wird Behandeln mit starker NH_4OH-Lsg., verd. HCl oder Cu-Salzlsgg. empfohlen. (Farbe u. Lack **1925**. 469.) SÜVERN.

Albert Reichert, *Neuere Ideen für wasserfeste Anstriche.* Besprechung einiger Patente. (Farbe u. Lack **1925**. 458—59.) SÜVERN.

Edward O. Dunkley, *Schnellmethode zur Unterscheidung von Zinkoxyd- und Lithoponpasten.* Man behandelt die Probe mit einer $AgNO_3$-Lsg., die mit HNO_3 angesäuert ist. Bei Anwesenheit von Lithopon bildet sich schwarzes Ag_2S, während ZnO keine Rk. auslöst. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 890. 1925. San Diego [Calif.].) GRIMME.

Jean Escallon, Rhône, Frankreich, *Schlichten und Wasserdichtmachen von natürlichen oder künstlichen Faserstoffen.* Zum Schlichten verwendet man eine Lsg. von 300 g wasserfreiem *Wollfett* in 500 g CCl_4, zum Wasserdichtmachen wird der Gehalt der Lsg. an Wollfett erhöht, den Lsgg. kann man noch Wachse, wie Carnaubawachs, Japanwachs, Ceresin, Ozokerit, Paraffin, Harze, wie Kolophonium, Dammar, u. viscose Öle, wie Leinöl oder Ricinusöl, zusetzen. (F. P. **592406** vom 1/4. 1924, ausg. 3/8. 1925.) FRANZ.

Leon Lilienfeld, Wien, *Appretieren, Bedrucken und Reservieren von pflanzlicher, cellulosehaltiger Faser.* Man behandelt die Faser, Leinen, Hanf, Baumwolle, Jute, als Garn oder Gewebe in Ggw. von Alkalien mit Monohalogenfettsäuren, wie Monochloressigsäure, α-Brompropionsäure, α-Brombuttersäure, man kann die Faser in rohem Zustande, gebleicht oder mercerisiert, mit den Halogenfettsäuren behandeln, die Faser kann auch vorher mit einem hydrolysierend oder gelatinierend wirkenden Stoff, wie starke Mineralsäure, ammoniakalische Kupferoxydlsg., oder Thiocyanaten behandelt werden, die behandelte Faser wird gewaschen u. getrocknet, vorteilhaft wird die Faser vor dem Trocknen mit einer Säure, einem sauren Salz, Ammoniumsalzen, Formaldehydlsg., Tannin oder einem anderen Viscose oder Kupferoxydammoniakcellulose fällenden Stoff behandelt; ein so behandeltes Gewebe erhält einen hohen Glanz, der durch Strecken während der Behandlung noch erhöht werden kann; zur Erzeugung von Mustern bedruckt man das Gewebe vor dem Behandeln mit Alkalien mit einer Reserve, oder man bedruckt das Gewebe mit einer

verdickten Alkalilauge, oder man bedruckt das mit Alkalien behandelte Gewebe mit verdickter Halogenfettsäure, oder man bedruckt das mit Halogenfettsäuren behandelte Gewebe mit verdickter Alkalilauge. (**E. P. 231803** vom 22/5. 1924, Auszug veröff. 27/5. 1925. Prior. 4/4. 1924.) FRANZ.

Joseph Marius Jailley, Seine, Frankreich, *Mittel zum Appretieren von Hüten aus Seide, Wollsammet oder anderen Stoffen.* Man löst Schellack in A. u. versetzt allmählich mit einer durch Kochen von Stärke mit W. erhältlichen Stärkequellung, man erhält eine gleichförmige dicke M., die mit Hilfe einer Bürste o. dgl. auf die Gewebe aufgetragen werden kann. (**F. P. 593873** vom 6/12. 1924, ausg. 1/9. 1925.) FRANZ.

Joachim Musté, Seine, Frankreich, *Nachahmen von Pantherfellen.* Man bringt die Zeichnung des Pantherfelles mit Schablonen auf Gazellenfelle auf u. färbt die Stellen mit einer Mischung von Pyrogallol, H_2O_2 u. $AgNO_3$. (**F. P. 591956** vom 10/3. 1924, ausg. 22/7. 1925.) FRANZ.

Ernst Buri, Zürich, Schweiz, *Einstaubfarben für Druckverfahren*, dad. gek., daß sie aus gemahlenem oder gereinigtem Torf bestehen, dem Harz oder Wachse einverleibt sind. — Man kann auch gefärbten Torf oder gefärbtes Lycopodium verwenden; ebenso können pflanzliche Pulver, wie pulverisiertes Sandelholz oder pulverisierte Iriswurzel o. dgl., welche mit Harz- oder Wachslsgg. imprägniert sind, denen man Farbstoffe hinzumischt, benutzt werden. Den Farbstoffen können Wachse oder Harze zugesetzt werden. (**D. R. P. 419483** Kl. 22g vom 26/10. 1924, ausg. 5/10. 1925. Schwz. Prior. 25/1. 1924.) SCHALL.

Adrien Gédéon Gory, Seine, Frankreich, *Bedrucken von Metallen oder metallisierten Flächen.* Um Metalle nach den üblichen Verff. bedrucken zu können, überzieht man sie mit einem farblosen durchsichtigen, die Metalle nicht angreifenden Lack, z. B. Kollodiumlsg., auf einer so behandelten Metallfläche haften die Druckfarben. (**F. P. 594331** vom 6/12. 1924, ausg. 10/9. 1925.) FRANZ.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Druckfarbe.* Man mischt eine Mn-Druckfarbe mit einem fettlöslichen blauen Farbstoff (Indophenol, Indoanilin, Indamine). (**E. P. 239113** vom 9/2. 1925, ausg. 18/9. 1925.) KAU.

Edgar Ford Morris, Manchester, England und **James Anderson Morrice**, Glasgow, Schottland, *Rostverhindernder Anstrich.* Man überzieht Fe-Metall mit einer wss. Emulsion von bas. Zinkchromat (Zinkgelb), der man ein Emulsions- u. ein flüchtiges Verdünnungsmittel zugesetzt hat. Hierauf überzieht man das Metall mit einem zweiten Anstrich von Zinkgelb. (**A. P. 1555927** vom 7/10. 1924, ausg. 6/10. 1925.) KAUSCH.

Jean Paisseau, Seine, Frankreich, *Anstrichmasse für Scheinwerfer von Projektionslampen.* Man überzieht die Scheinwerfer mit einer aus Fischschuppen u. Gelatine- oder Celluloidlsg. bestehenden Anstrichmasse. (**F. P. 591959** vom 11/3. 1924, ausg. 22/7. 1925.) FRANZ.

Charles Kraemer, Elsaß, *Farbenbindemittel.* Man vermischt eine Lsg. von Casein in Boraxlsg. mit Leinölfirnis, Holzöl u. NH_3 zu einer viscosen Paste; zum Gebrauch vermischt man die Paste mit w. W. u. den Farbstoffen; die Anstrichmasse eignet sich zum Anstreichen von Cement, Glas, Holz, Metall usw. (**F. P. 594449** vom 28/2. 1925, ausg. 12/9. 1925.) FRANZ.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

F. Kirchhof, *Chemische und physikalische Methoden in ihrer Bedeutung für die Kautschukforschung.* Vf. bringt zuerst eine kurze Schilderung der chem. Methoden, die die Aufklärung der chem. Konst. des Kautschuks ermöglichten. Im Anschluß daran bespricht er die physikal. u. kolloidchem. Methoden u. die mit ihrer Hilfe erzielten Ergebnisse. (Gummi-Ztg. **40.** 93—94. 1925.) EVERS.

G. Bruni und **T. G. Levi**, *Untersuchungen über die Natur von gereiftem Kautschuk (Slabs).* Gereifter Kautschuk zeichnet sich durch bedeutend erhöhten Säuregehalt aus, welcher sich durch Waschung bezw. Dest. im Vakuum bei 130° entfernen läßt, ohne die Vulkanisierbarkeit zu schädigen. Bei der Dest. konnten festgestellt werden NH_3, Essigsäure u. Baldriansäure. Die Säuren finden sich als Amide u. NH_4-Salze. n. Valerianamid scheidet sich im Dest. krystallin. aus. Im Acetonextrakt der Rohsubstanz konnten höhere Fettsäuren, vor allem Palmitin- u. Stearinsäure nachgewiesen werden. Durch die Extraktion mit Aceton leidet die Vulkanisierbarkeit sehr. Der Acetonextrakt ließ sich in einen in Ä. l. u. einen in W. l. Teil trennen. Ersterer besteht vor allem aus den höheren Fettsäuren, letzterer enthält die natürlichen N-haltigen Beschleunigungsmittel. (Giorn. di Chim. ind et appl. **7.** 447—51. 1925. Mailand.) GRIMME.

Charles L. Abernethy, *Viscosität von Kautschuklösungen.* In der Praxis ist es schwierig, die verschiedenen Viscosimeter zu eichen u. ihre Werte in absol. Einheiten anzugeben. Ferner ist man beschränkt auf einen geringen Konz.-Bereich. In den Capillarviscosimetern lassen sich konz. Kautschuklsgg. nicht messen. Vf. beschreibt daher ein Kugelfallviscosimeter, das sich leicht eichen läßt u. dessen Werte in absol. Einheiten (C.-G.-S.-System) angegeben werden. Der App. wurde prakt. erprobt mit Kautschuk-Bzl.-Lsgg. bis zu 40% Kautschukgehalt. Die theoret. Durchrechnung ergibt eine einfache Formel. In der Auswertung seiner Vers.-Ergebnisse findet Vf., daß die Arrheniussche Formel zur Berechnung der Viscosität in Abhängigkeit mit der Konz. nur für verd. Lsgg. gilt. Für konz. Lsgg. wird eine neue Formel entwickelt u. es zeigt sich, daß der Logarithmus der Viscosität in einem einfachen Verhältnis zur Quadratwurzel aus der Konz. steht. Diese Kurve stellt eine gerade Linie dar. Vf. berechnet aus seinen gefundenen Zahlen die Viscosität von rohem u. mastiziertem Kautschuk. (India Rubber Journ. **70.** 775 bis 783. 1925.) EVERS.

Rudolf Ditmar, *Neue Kautschukplastikatoren.* Als neue Plastizierungsmittel für Kautschuk haben sich die Ester mehrwertiger Alkohole bewährt, wie: α-Dibutyrin, Tributyrin, Oleine u. Benzoine. Die Plastifikatoren erhöhen die Klebkraft von Gummilsgg. Noch besser wirken Stoffe wie Solvol, Hexalin u. Heptalin. (Gummi-Ztg. **40.** 94. 1925.) EVERS.

Rudolf Ditmar, *Die Herstellung von Kaugummi als Dispersionsproblem.* Vf. schildert zuerst die älteren Methoden der Herst. von Kaugummi, die auf der Verwendung von Pontianak u. Chiclegummi beruhen. Im Anschluß daran werden dann die modernen Methoden behandelt. Vf. sieht den Vorgang als Dispersitätsänderung des Kautschuks an. Dispersionsmittel in der modernen Kaugummifabrikation ist Wasser, sowie Kolloide wie Leim, Albumin, Zucker, Stärke u. ähnliche. Als Erweichungsmittel kommen Pflanzenwachse, Bienenwachs u. bestimmte Sorten Honig in Frage. (Gummi-Ztg. **40.** 156—58. 1925.) EVERS.

F. Peritor, *Oxydationsprüfungen von Kautschukwaren.* Kautschuk sowie Gummiwaren werden durch Licht u. O-Einw. verändert. Sie bekommen Haarrisse, werden brüchig oder leimig. Beim Vulkanisieren verhalten sich Plantagenkautschuke verschieden in bezug auf die Vulkanisationszeit. Ein sicheres Mittel, hierüber Auskunft zu erhalten, ist die Oxydationsprobe bei fertigen Vulkanisaten. Vf. führt sie aus mit ozonisiertem O von ca. 25% O_3-Gehalt, den er elektrolyt. entwickelt. Die Proben werden in Form von Schlauchabschnitten unter Spannung auf Glasrahmen gespannt. Man läßt den O_3-haltigen O entweder eine bestimmte Zeit einwirken oder mißt die Zeit, die zur Zerstörung der geringwertigsten Probe nötig ist. Die Resultate sind sehr zuverlässig. (Gummi-Ztg. **40.** 94—95. 1925.) EVERS.

The Naugatuck Chemical Co., V. St. A., *Verfahren zur Verhütung der Zerstörung des Kautschuks durch Oxydation.* Man setzt den Kautschukmischungen Kondensationsprodd. von aliphat. Aldehyden mit aromat. Aminen, wie *Acetaldehydanilin*, zu u. vulkanisiert erforderlichenfalls. (**F. P. 592877** vom 28/7. 1924, ausg. 11/8. 1925. A. Prior. 8/8. 1923.) FRANZ.

Western Electric Co., Inc., New York; übert. von: **Robert R. Williams**, Roselle, New Jersey, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Vulkanisieren von Kautschuk.* Der mit einer Kautschukmischung überzogene elektr. Leiter wird um eine durchlöcherte Trommel gewickelt, die Trommel ist in einem drehbaren Ofen so angeordnet, daß die Stirnwände durch die Wandungen des zylindrischen Drehofens dicht abgeschlossen werden; zum Vulkanisieren leitet man durch die gemeinsame Achse unter Drehung des Ofens Dampf oder ein anderes Heizmittel ein, das Heizmittel geht durch die Löcher der Trommel u. die Zwischenräume des um die Trommel gewickelten Vulkanisiergutes in den Zwischenraum zwischen Trommel u. Ofenwand u. von dort nach außen, man erreicht hiernach eine gleichmäßige Vulkanisation. (**A. P. 1543890** vom 30/4. 1923, ausg. 30/6. 1925.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Max Bögemann**, Elberfeld, **Paul Imhoff**, Leverkusen, und **Wilhelm Schepss**, Wiesdorf a. Rh., *Vulkanisieren von Kautschuk.* Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man die dimeren oder polymeren hydrierten Chinoline oder ihre Salze oder CS_2-Derivv., wie das *trimolekulare Dihydrochinolin*, *Dihydrochinaldin*, *Dihydrochinolindithiocarbamat.* (**A. P. 1547555** vom 24/2. 1925, ausg. 28/7. 1925.) FRANZ.

Latex Developements Ltd., England, *Kautschukmassen.* Man vermischt erwärmte Kautschukmilch mit einer w. wss. Lsg. von Leim, Gelatine oder ähnlichen Stoffen, das Gemisch wird auf etwa 100° erwärmt u. dann mittels einer Mischung von Formaldehyd u. Essigsäure koaguliert, die Kautschukmilch u. die Gelatinelsg. können vor dem Erwärmen zur Verhütung einer vorzeitigen Koagulation mit geringen Mengen NH_3 versetzt werden, man kann der Kautschukmilch u. der Gelatinelsg. Ricinusöl, Leinöl, Mineralöl, Vaseline, organ. oder anorgan. Füllstoffe zusetzen. (**F. P. 593361** vom 4/2. 1925, ausg. 21/8. 1925. E. Prior. 26/2. 1924.) FRANZ.

The Rubber Development Co., Dayton, Ohio, übert. von: **Abraham L. Freedlander** und **William G. Goodwin**, Dayton, Ohio, V. St. A., *Kautschukmassen.* Man vermischt Kautschuk in einer Knetvorr. mit Harzöl, setzt fein pulverisierten Schwefel, Kalk, Äthylidenanilin u. NH_4HCO_3 zu, beim Vulkanisieren entstehen poröse Kautschukmassen; man kann die Form auch zunächst mit einer Weichkautschukmischung auslegen, dann die oben beschriebene Kautschukmischung aufbringen u. vulkanisieren, infolge der Gasentw. werden die Kautschukschichten fest gegen die Formwandungen gedrückt. (**A. P. 1536288** vom 26/12. 1922, ausg. 5/5. 1925.) FRANZ.

Henry Christian L. Dunker, Schweden, *Herstellung von Weichkautschukgegenständen, insbesondere Kautschuksohlen.* Man überzieht die Kautschukschicht mit einer Folie aus Papier, Zinn, Gewebe oder einem anderen ähnlichen Stoff, formt u. vulkanisierrt nach dem Entfernen aus den Formen mit heißer Luft, Wasserdampf usw.; man kann den Kautschuk durch Überziehen mit einer Schwefelchlorürlsg. oberflächlich vulkanisieren, dann formen u. nach dem Entfernen aus der Form vulkanisieren; bei dieser Arbeitsweise wird an Formen gespart. (**F. P. 593308** vom 31/12. 1924, ausg. 20/8. 1925.) FRANZ.

Christian Albertus Ilcken, Weltevreden, Batavia, Java, *Füllen der Innenschläuche von Automobilen usw. mit einer selbstdichtenden Masse aus Latex.* Man verwendet dazu ein Gemisch von Kautschuklatex, einem leichtflüchtigen KW-stoff,

(Benzin) u. einem Alkylester eines A. (Alkylacetat). (Holl. P. 13286 vom 20/4. 1923, ausg. 15/7. 1925.) KAUSCH.

Metallwaren-Industrie A.-G., Deutschland, *Zerkleinern von Albumin- und Albuminoidstoffen, insbesondere von Horn oder ähnlichen Stoffen.* Man legt Horn in großen Stücken in eine konz. Säure, am besten HCl, das Horn wird nach einigen Stdn. aus der Säure entfernt u. bei gewöhnlicher Temp. in geschlossenem Gefäß liegen gelassen u. schließlich mehrere Tage mit k. W. gewaschen; nach dem Trocknen läßt sich das Horn leicht pulverisieren. Das Hornpulver kann als *Futtermittel, Düngemittel* u. zur Herst. von *Kunststoffen* verwendet werden. (F. P. 593101 vom 9/2. 1925, ausg. 17/8. 1925.) FRANZ.

XV. Gärungsgewerbe.

E. Ehrich, *Die 1925er Gersten.* Bericht über die Unters. von 74 Gersten des Jahrgangs 1925. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **65**. 1513—14. Worms, Brauer-Akad.) HESSE.

Staiger, *Welche Malzmengen sind für Roggenmaischen erforderlich?* Zur Verzuckerung von Roggenmaische ist ein Zusatz von 5—6% Darrmalz mit 70 Lintnereinheiten (ber. auf Trockensubstanz) erforderlich. (Brennereiztg. **42**. 199. 1925. Versuchsanst. d. Vereins d. Kornbrennereibesitzer.) HESSE.

Hans Eggebrecht, *Über die Verteilung der Maische über die Späne.* Besprechung techn. Einrichtungen für die gleichmäßige Verteilung der Maische. (Dtsch. Essigind. **29**. 417—19. 1925.) HESSE.

Paul Schick, *Verfahren zur künstlichen Luftkühlung von Essigbildnern.* Beschreibung eines zum Patent angemeldeten Verf., das auf einer Temperierung der Luft beim Durchleiten durch besonders angelegte Keller (Figur im Original) beruht. Hierzu bemerkt die Redaktion, daß bei diesem Verf. gar nicht die für den Essigbildner wichtigsten Umstände, nämlich Raumtemp. u. Aufgußmenge berücksichtigt sind. Im übrigen sei nach Angabe der Redaktion das Verf. nicht mehr patentfähig. (Dtsch. Essigind. **29**. 415—17. 1925. Vráble, Komitat Nitra, Slowakei.) HESSE.

Joseph S. Caldwell, *Einwirkung der Witterungsverhältnisse auf die chemische Zusammensetzung amerikanischer Traubensäfte.* Während 5 Jahre, von 1919—1923, untersucht Vf. den Traubensaft von 66 verschiedenen Reben, die auf dem Versuchsland unter gleichen Bedingungen gezogen wurden, auf seinen Gehalt an Zucker u. Säure. — Der Gehalt an Rohrzucker ist in gewissem Grade kennzeichnend für die Unreife der Trauben, obwohl er auch oft in reifen u. überreifen Trauben nachgewiesen werden konnte; seine Abhängigkeit von irgendeinem Witterungsfaktor — Temp., Besonnung, Regenhöhe — ist nicht eindeutig. Dagegen ist der Gehalt an Gesamtzucker, titrierbarer Säure u. Gerbstoffen bei allen untersuchten Arten deutlich eine Funktion der Zahl der Sonnentage in der Zeit vom 1. März bis 30. September. Das Jahr des Sonnenscheinmaximums ergab in der Mehrzahl der untersuchten Arten ein Maximum im Zuckergehalt u. ein Minimum des Säure- u. Gerbstoffgehalts. (Journ. Agricult. Research **30**. 1133—76. 1925. Bureau of Plant Industrie U. St. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

Seeligmann, *Zur Bestimmung von Diastase in Malzextrakt.* Vf. beschreibt eine Abkürzung des Verf. (Chem.-Ztg. **49**. 943. 1925. Berlin.) JUNG.

Heinrich Lüers und **Adolf Schmal**, *Versuche zur Messung der Schaumhaltigkeit nebst einigen Anwendungen.* Zur Messung der Schaumhaltigkeit ist ein im Original abgebildeter App. konstruiert. Die zu untersuchende Fl. befindet sich in einer Flasche mit abgesprengtem Boden, welche mit dem Hals nach unten aufgestellt ist. Durch den durchbohrten Stopfen kann aus einem Windkessel Luft durch die Fl. geleitet werden. Die Luft steht zu Anfang des Vers. unter 3 at, zu

Ende des Vers. unter 2,8 at. Hierdurch ist gleichbleibende Stärke des Luftstromes gewährleistet. Man mißt die Höhe des Schaumes u. die Zeit, in der die Oberfläche der Fl. schaumfrei geworden ist. — Die Schaumhaltigkeit einer 10%ig. Lsg. von Malzextrakt ist von der Temp. unabhängig; die Schaumhöhe ist bei niedriger Temp. am größten. Die Schaumhöhe wächst mit der Konz. des Schaumbildners. Die Schaumhöhe steigt mit abnehmender Acidität. Die Schaumbeständigkeit ist am größten bei $p_H = 6,02$. — Die Schaumhaltigkeit von Hopfenbittersäureabkochungen ist am größten bei $p_H = 6,24$. — Würzen haben bei $p_H = 5,15$ die größte Schaumhaltigkeit. — Die Schaumhöhe hängt auch von der Kochdauer ab, während die Schaumhaltigkeit mit der Kochzeit etwas ansteigt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **48**. 59—61. 63—64. 1925. München, Techn. Hochsch.) Hesse.

Erwin Klein, Vöslau b. Wien, *Gewinnung von Alkohol und Hefe.* Den Getreidemaischen oder sonstigen bereits phosphorhaltigen Gärflüssigkeiten werden vor der Verarbeitung ihres Zuckers P-Verbb., insbesondere Phosphate zugesetzt. Hierauf wird der Zucker ganz oder teilweise in A. umgewandelt, der gesamte oder ein großer Teil des A. entfernt u. die verbleibende Fl. mit oder ohne Zusatz weiterer Nährstoffe nach dem Lüftungsverf. auf Hefe verarbeitet. — Die Ausbeute an Hefe wird wesentlich erhöht. (**Oe. P. 100697** vom 29/8. 1922, ausg. 10/8. 1925.) Oelk.

Société des Établissement Barbet, Frankreich, *Entwässerter Alkohol durch direkte Rektifikation von Wein unter gewöhnlichem Druck* unter Verwendung von CaO. (**F. P. 591967** vom 11/3. 1924, ausg. 22/7. 1925.) Kausch.

Amédée Léonard Thé, Frankreich, *Behandlung von geerntetem Wein o. dgl.* Man läßt den gekelterten Wein abtropfen, wobei der überschüssige Saft der Trauben austritt; hierauf wird der Rückstand in üblicher Weise gepreßt. (**F. P. 592821** vom 8/4. 1924, ausg. 11/8. 1925.) Kausch.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

R. K. Durham, *Die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Messungen der relativen Viscosität von Weizen- und Feinmehl-Suspensionen.* H_2O_2 steigert die Hydratisierungsfähigkeit der Mehlsuspensionen, ermittelt an der Viscosität mit dem MacMichael-Viscosimeter. Verschiedene Weizensorten verhalten sich sehr verschieden gegen H_2O_2; außer bei Hartweizen, der nur sehr wenig beeinflußt wurde, schien eine Beziehung zwischen Härte des Weizens u. Viscositätszunahme mit H_2O_2 zu bestehen. Die Viscosität von feinstem Auszugsmehl nimmt mit H_2O_2 mehr zu als von gröberen Mahlprodd. Der mit H_2O_2 entstehende Stoff ist in W. l. (Cereal Chemistry **2**. 297—305. 1925. Kansas City, Mo., Rodney Milling.) Groszfeld.

C. O. Swanson, *Eine Theorie des kolloiden Zustandes im Brotteige.* Der Teig ist eine M. von Stärke- u. Proteinteilchen, die mit dünnen Häutchen von W. bedeckt sind. Die in diesen Häutchen wirksamen Oberflächenenergien binden die Stärketeilchen wie auch die Proteinteilchen aneinander. Diese Bindung würde der Verkittung von Tonteilchen entsprechen, ist aber für die Erklärung des kolloiden Verh. des Teiges noch ungenügend; vielmehr wurde angenommen, daß die Proteinteilchen Ketten u. Stränge von kautschukartiger Elastizität u. durch ihre Verb. miteinander den Kleber bilden. Die Teigbeschaffenheit ist bedingt durch die Anzahl der vorhandenen, Stränge bildenden Teilchen, ihre Struktur u. ferner durch ihre Umgebung. Die Zahl der Teilchen steht in Beziehung zum Proteingehalt des Mehles, ihre Struktur zu dessen Güte. Die Umgebung der Teilchen besteht meistens aus W. u. darin gel. Stoffen wie Zucker, Enzymen u. Elektrolyten. Einige dieser Stoffe beeinflussen das elektr. Verh. u. damit die bindende Kraft zwischen den Teilchen. Die umgebende Schicht beeinflußt ferner die Bedingungen für das Hefenwachstum u. unterliegt weitgehend dem Einflusse der Backtechnik. Ände-

rungen in dieser Schicht können weitgehend die kolloide Struktur ändern. (Cereal Chemistry 2. 265—75. 1925. Manhattan, Kansas State Agricultural College.) GROSZF.

C. B. Morison, *Der Restzuckergehalt des Brotes.* Beschreibung einiger Backverss. unter Zusätzen von Malzextrakt, Cerelose, kondensierter Milch u. Milchpulver. In den fertigen Broten war invertierbare Saccharose höchstens noch in Spuren vorhanden. Der Restzucker von Brot besteht wahrscheinlich größtenteils aus reduzierenden Zuckerarten, unter denen Maltose vorherrscht. (Cereal Chemistry 2. 314 bis 17. 1925. Chicago. American Institute of Baking.) GROSZFELD.

J. Wild, *Alkohol im Brot.* Im frischen Schwarzbrot (Roggenmehl + 10—20% Weizenmehl) verbleiben 0,19—0,22% A., in frischem kleinen Weizenbrot 0,06 bis 0,07% A. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 65. 1524. 1925. Berlin.) HESSE.

C. E. Mangels, *Wirkung von klimatischen und anderen Faktoren auf den Proteingehalt von Weizen von Nord-Dakota* (vgl. Cereal Chemistry 2. 107; C. 1925. II. 1493.) Der mittlere Proteingehalt zeigte in den letzten 4 Jahren beträchtliche Schwankungen. Die hohen Tempp. in Juni u. Juli 1921 u. 1923 bedingten hohen, die subn. Tempp. von 1922 u. 1924 niedrigen Gehalt. Letztere verlängern die Wachstumszeit unter Hinauszögerung der Reife, was einen niedrigen Proteingehalt bedingt. Schwankungen in der Niederschlagsmenge erwiesen sich als nicht von großer Bedeutung. Die Menge Protein in Pfund/Acre war 1922 u. 1924 höher als 1921 u. 1923. Auch wenn die klimat. Bedingungen proteinarmen Weizen begünstigen, läßt sich proteinreicher erzielen; so steigt bei auf Kleeäckern nachgebautem Weizen der Proteingehalt. Die Backfähigkeit der einzelnen Mehle zeigte in den einzelnen Jahren geringere Unterschiede, was an einem Ausgleich durch die Beschaffenheit des Klebers liegt. (Cereal Chemistry 2. 288—97. 1925. Targo, N. D., Agricultural Experiment Station.) GROSZFELD.

D. A. Cóleman und **H. C. Fellows**, *Der hygroskopische Wassergehalt von Luft mit verschiedenem relativen Wassergehalt ausgesetzten Getreidekörnern und Leinsamen.* Weizen reagiert leicht auf Änderungen im Feuchtigkeitsgehalte der umgebenden Luft, dem Grade nach aber abhängig von den jeweiligen Bedingungen der Einw. Ein Einfluß des Proteingehaltes oder der Menge an dunklen harten u. glasigen Körnern wurde nicht beobachtet. Verschiedene Weizensorten zeigten nur unmerkliche Unterschiede, ebenso das Verh. von Mais, Hafer, Gerste, Buchweizen, Reis u. Roggen. Leinsamen enthielten erheblich weniger hygoskrop. W. als die untersuchten Cerealien. Die hygroskop. Feuchtigkeit nimmt im Gleichgewicht mit wachsender relativer Luftfeuchtigkeit nicht gleichmäßig zu; jede Vergrößerung oder Zunahme an Feuchtigkeit ist von einer Beschleunigung des Betrages an zunehmender hygroskop. Feuchtigkeit begleitet. Die Kurve aus Wassergehalt der Luft als Abscisse u. hygroskop. Feuchtigkeit des Kornes als Ordinate ist eine Parabel. (Cereal Chemistry 2. 275—87. 1925. Washington, Bureau of Agriculture Economics.) GROSZFELD.

H. E. Shiver, *Desinfektion und Waschen der Citronenfrucht.* Behandlung der Vorgänge, welche sich beim Desinfizieren u. Waschen der Citronen u. Orangen mit Seifenlsg., einer Lsg. von Borax u. dem nachträglichen Paraffinieren abspielen. Das Grauwerden der Früchte kommt von einem Niederschlag von $CaCO_3$, welcher durch die Hydrolyse des Borax u. den im W. vorhandenen Kalk hervorgerufen wird. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 812. 1925.) ENSZLIN.

Guido Ajon, *Direkte Krystallisation der Citronensäure aus dem Citronensaft.* Besonders die Eisen- u. Kalksalze verhindern die Krystallisation der Citronensäure aus dem Saft. Vf. fällt Fe mit Gerbsäure, Ca u. einen Teil des Mg mit Oxalsäure, K mit Weinsäure. Das anfallende Bitartrat hat großen Handelswert. Der eingekochte Saft zeigte jetzt eine gewisse Neigung zur Krystallisation. (Riv. It. delle essenze e profumi 7. 114—16. 1925.) BARK.

A. Frank, *Über den Gehalt der Milch an skorbutverhütenden Stoffen.* Vf. kann den Ergebnissen der Arbeit von Meyer u. Nassau (vgl. Klin. Wchschr. **3.** 2132: *C.* **1925.** I. 399), welche die zahlreichen Erkrankungen an Säuglingsskorbut in Berlin in den letzten Jahren auf die Beschaffenheit der aus der Bolleschen Meierei bezogenen Kindermilch, Berliner Marktmilch u. biorisierten Milch zurückführen, nicht uneingeschränkt beipflichten. Diese Milch sollte so gut wie keine skorbutverhütenden Stoffe enthalten haben. Nach den Verss. des Vf. treffen diese Verhältnisse auf Leipzig jedenfalls nicht zu, auch für Hamburg sind sie unzutreffend. Er hält die allgemein empfohlenen Meerschweinchen-Verss. für die Unters. der Kindermilch auf ihren Gehalt an antiskorbut. Substanzen für ungeeignet, da Meerschweinchen ganz besonders empfänglich für Skorbut sind. Tierverss. sind nach Ansicht des Vf. zur dauernden Milchüberwachung nicht notwendig, den gesamten Milchhandel einer Großstadt einer solchen Prüfung zu unterziehen, würde zu weit führen. Dagegen sollte daraufhin kontrolliert werden, daß Konservierungsmittel nicht zur Anwendung gelangen u. daß nicht zu lange pasteurisiert wird. Größte Sorgfalt ist ferner auf die Fütterung des Milchviehes, besonders im Winter, zu legen. (Klin. Wchschr. **4.** 1204—08. 1925. Leipzig, Univ., Kinderklinik.) Frank.

G. A. Shuey, *Vergleichende Untersuchung über Wasserbestimmungsmethoden.* Die verglichenen Methoden, nämlich Vakuummethode, Schnellmethode A = 1 Stde. bei 130°, B = 1 Stde. bei 125°, C = 1 Stde. bei 135°, ergaben an Weizenmehl im Mittel folgende Werte: 13,38 bezw. 13,25 bezw. 13,22 bezw. 13,31 % W. Die Schnellmethoden sind daher zu empfehlen. (Cereal Chemistry **2.** 318—24. 1925. Pennsylvania State College.) Groszfeld.

G. Muchin und **R. Ginsburg**, *Verwendung des elektrischen Leitvermögens zur Bestimmung der Qualität von Mehl.* 10 g Mehl werden mit 150 ccm verd. A. k. ausgezogen. Die Leitfähigkeit des Auszugs u. der daraus durch Verd. hergestellten Lsgg. wechselt von einer Mehlsorte zur anderen: die reinsten Sorten ergeben die geringste Leitfähigkeit. Ein 10%ig. Zusatz vom billigeren Mehl kann an Leitfähigkeitsdaten erkannt werden. (Journ. Chim. de l'Ukraine **1.** Techn. Teil. 498 bis 502. 1925. Charkow, Inst. f. angew. Chemie.) Bikerman.

E. E. Werner, *Der Backversuch.* Bei dem Backvers. nach Mauritzio (Getreide, Mehl u. Brot. 1903) ist das quantitative Verhältnis zwischen Kruste u. Krume fast dasselbe wie in den großen Broten der Bäckereien. Die Einflüsse von Temp., Zeit u. Bearbeitung sind nicht schwieriger gleichmäßig zu gestalten als im Großbetriebe. Auch beim Backvers. kann man mit einfachen Teigen u. unter Zusätzen von Milch, Malz, Fett usw. arbeiten. Der Backvers. ist also, wie auch die persönliche Erfahrung des Vf. bestätigt hat, zur Mehlbeurteilung außerordentlich geeignet. (Cereal Chemistry **2.** 310—14. 1925. St. Louis.) Groszfeld.

W. O. Whitcomb, *Eine Untersuchung über Methoden zur Bestimmung des Brotvolumens.* Vergleichende Verss. mit verschiedenen Samen (Raps-, Lein-, Klee-, Hirsen-, Wicken-, Weizensamen u. Erbsen) ergaben größere Abweichungen als erwartet (auf 1995 ccm: 75—145 ccm), am wenigsten mit Hirsen- u. Kleesamen; prakt. Messungen gehen höchstens bis auf 10 ccm. Verschiedene Arbeitsweisen sind von größerem Einfluß auf das Ergebnis als die Art des Samens. Es empfiehlt sich bei allen Messungen einen Laib von bekanntem Vol. als Vergleich zu verwenden. Dieses Vergleichsmittel soll die gleiche Form u. Größe wie die zu prüfenden Brotlaibe besitzen. (Cereal Chemistry **2.** 305—10. 1925. Bozeman, Mont, Agricultural Experiment Station.) Groszfeld.

W. Schut und **L. E. den Dooren de Jong**, *Lactosebestimmung in Brot.* Man bestimmt mittels einer Hefe, die auch Lactose vergärt, die Summe der sich bildenden CO_2 u. zieht hiervon die CO_2 ab, die mit einer nur Glucose aber nicht Galaktose

vergärenden Hefe entsteht, der Rest entspricht in üblicher Umrechnung der mit letzterer Hefe (Torula monosa) unvergärbaren Galaktose u. damit nach weiterer Umrechnung der Lactose. Zu beachten ist, daß Bäckerhefe die Lactose nicht vergärt, daß also beim Brotbacken prakt. kein Lactoseverlust entsteht. Zur Best. der Gär-CO_2 dient ein besonderes Gerät (Abb. in der Quelle), das die Menge CO_2 über Hg aufzufangen u. bei 760 mm abzulesen gestattet. Die Gärung der Brotauszüge, die bei 30° im Thermostaten erfolgt, beginnt meist nach 15—30 Min. u. ist größtenteils in 12—18 Stdn., völlig in 32—36 Stdn. beendet. Die Bereitung des Brotauszuges geschieht wie folgt: 50 g Trockenkrume werden zunächst 2 Stdn. mit 100 ccm W. gemischt stehen gelassen, dann mit weiteren 300 ccm W. geschüttelt, abgegossen u. schließlich nach Zusatz von 10 g Kieselgur klar filtriert. 200 g des Filtrates + 10 ccm 1%ig. Peptonwasser werden sodann vorsichtig auf 14—14,5 g eingedampft; zur Verhinderung des starken Schäumens wird vorsichtig gekocht, das Stoßen durch Bimsstein vermieden. Ein Lactosegehalt unter 1,8% in der trockenen Krume zeigt an, daß nicht Vollmilch bezw. Vollmilch mit nicht über 10% Wasserzusatz (Holländ. Vorschrift für Milchbrot) verwendet wurden. (Chem. Weekblad **22**. 517—20. 1925. Rotterdam, Keuringsdienst van Waren.) Groszfeld.

Th. Sabalitschka, *Über die Schmelzpunktsbestimmung bei Kakaobutter. Bemerkung zu der Abhandlung von H. Fincke.* Vf. pflichtet den Ausführungen Finckes (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 572; C. **1925**. II. 1637) bei, verweist auf analoge Feststellungen Herzogs (Apoth.-Ztg. **32**. 189; C. **1917**. I. 1131) u. Königs (Unters. von Nahrungs-, Genußmitteln u. Gebrauchsgegenständen **1918**. III. 275), u. empfiehlt Berücksichtigung bei Neubearbeitung des Arzneibuchs. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1013—14. 1925. Berlin.) Jung.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Elektrisch betriebene Vorrichtung zum Trocknen saftiger Futtermittel.* Die Vorr. besteht aus einer fahrbaren Trockenkammer, deren drehender oder schwingender Wendevorr. durch einen mittels eines Schiebers verschließbaren Trichter das Futtermittel zugeführt u. durch ein Luftrad mittels vorgeschalteter Heizung getrocknet wird. — Der Antrieb der bewegten Teile u. die Beheizung erfolgen lediglich auf elektr. Wege. (**D. R. P. 419470** Kl. 82a vom 12/1. 1923, ausg. 5/10. 1925.) Oelker.

Société Française des Destilleries de l'Indo-Chine, Frankreich, *Nuoc-Mam.* Man erhitzt Fische auf eine Temp. von 50—55° u. erhält in 2—4 Tagen eine Nährfl. (**F. P. 594030** vom 1/4. 1924, ausg. 4/9. 1925.) Kausch.

Benjamin D. White, Philadelphia, *Herstellung von Vollmilchpulver.* Man trennt die Sahne von der Milch, verarbeitet erstere auf Butter, erhitzt diese zwecks Verflüchtigung der Bestandteile, welche das Ranzigwerden veranlassen, vermischt sie dann wieder mit der abgerahmten Milch u. führt diese Mischung in Trockenmilchpulver über. (**A. P. 1554151** vom 19/7. 1921, ausg. 15/9. 1925.) Oelk.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

G. R. Greenbank und **G. E. Holm**, *Über einige bei der Autoxydation der Fette beteiligte Umstände.* (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 607—09. 624—25. 1925. — C. **1924**. II. 1526.) Heller.

Kita, Mazume und **Kino**, *Untersuchungen über die Hydrogenisierung der Fette.* II. Mitt. *Einflüsse von einigen sauren und alkalischen Substanzen auf Nickelkatalysatoren.* (I. Mitt. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **36**. 389; C. **1924**. II. 405). Schon geringe Zusätze von Lsgg. von Na_2CO_3, Na_3BO_3 u. von verschiedenen Säuren u. von Basen beschleunigen die Katalyse. Die Beschleunigung geht meist bis zu einer Höchstgrenze, fällt dann wieder u. geht dann zuweilen sogar in Hemmung über (bei Na_2CO_3 besonders stark). Anilin beschleunigt stark. Beschleunigend wirkt auch

Wasserdampf, wenn als Katalysator Kieselgur-Ni verwendet wurde. Bei Verwendung von Ni-Formiatkatalysator verlangsamt Wasserdampf jedoch die Rk., wie **Hugel** im Laboratorium von NORMANN fand. Der Referent teilt ferner eine Methode zur Best. des Gehaltes von freiem Ni in Katalysatoren mit. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto **3.** Nr. 7; Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **32.** 262—65. 1925. Ref. W. NORMANN.) HELLER.

J. S. Long und **Graham Wentz**, *Verlauf der Molekulargewichtsvergrößerung beim Kochen von Leinöl.* (Vgl. LONG u. SMULL, Ind. and Engin. Chem. **17.** 138; C. **1925.** I. 2197.) Neutrales Leinöl zeigte beim Erhitzen auf 293° in N-Atmosphäre nur eine geringe Erhöhung des Mol.-Gew. Letzteres stieg jedoch sehr stark, wenn ca. 10% freie Fettsäure zugegeben wurde. Die Höhe des erreichten Mol.-Gew. hängt ab von der Temp. u. der Dauer der Erhitzung. (Ind. and Engin. Chem. **17.** 905—08. 1925. Bethlehem [PA.].) GRIMME.

Paul Langenkamp, *Über die Bleichung von Ölen, Fetten und Fettsäuren mit hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd.* Vorbehandlung mit 1% einer 70%ig. H_2SO_4 ist günstig. Metallgefäße sind ungünstig für den Prozeß. Ricinusöl u. Wollfett lassen sich nicht, Soja-, Cotton-, Palmkern-, Maisöl u. Schweineschmalz nur schwer bleichen, leicht im allgemeinen die Fettsäuren. Die Art des Öles ist wesentlich für Gelingen. Ungeeignet ist das Verf. zur Bleichung von Mineralölen u. Harzen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45.** 621. 1925. Darmstadt.) HELLER.

A., *Eigenschaften, Gewinnung und Verwendung von Talg.* Tier. u. pflanzliche Talge u. ihre seifensieder. Behandlung sind beschrieben. (Seifensieder-Ztg. **52.** 891—93. 1925.) HELLER.

Josef Grosser, *Die Geruchlosmachung von Tranen, Fischölen und ähnlichen Fetten.* Es handelt sich in der Industrie fast nur um ein Verf., dasjenige der Behandlung der Rohtrane mit H_2SO_4. Erörterung der möglicherweise hierbei verlaufenden chem. Rkk., die zur B. des Säureteers u. des Destillationsgudrons führen. Weitgehende Spaltung vor der Acidifikation ist nötig; bei ihrer analyt. Best. ist auf Lactone Rücksicht zu nehmen. Der Arbeitsprozeß beeinflußt die Ausbeuten sehr. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45.** 622—24. 639—40. 1925.) HELLER.

K. Löffl, *Zur Seifenherstellung.* Es ist unnötig, Grundseife 8 Tage lang zu sieden. Pilierfähigkeit u. Haltbarkeit hängen nicht von der Art des Erkaltens ab. Die Seife unterliegt auf der Kühlwalze u. im T. A. G.-Trockner den gleichen Einflüssen. Rasches Arbeiten schadet in keinem Teil des gesamten Siedeprozesses. (Seifensieder-Ztg. **52.** 872—73. 1925. Berlin.) HELLER.

R. G., *Gehärtete Fette und Schaumkraft der Kernseifen.* Verwendung gehärteter Fette in der Seifenindustrie wird empfohlen. Seifensieder. Einzelheiten aus der Praxis des Vf., der selbst bei 50% Hartfett im Ansatz befriedigende Schaumkraft, Geschmeidigkeit, Farbe u. Duft der Seifen erzielte. (Seifensieder-Ztg. **52.** 851—52. 1925.) HELLER.

A. Beyer, *Fettspaltung mit Kontaktverfahren. Das Twitchellreagens und ähnliche.* Zusammenfassende Darst. (Chem. Trade Journ. **77.** 418—19. 1925.) JUNG.

Ed. W. Albrecht, *Waschpulver.* Ihre Herst. gelingt durch Mischen der Soda mit dem fertigen Seifenleim in der Mischmaschine. Mühle ist überflüssig. Zusätze von Kartoffelmehl, Salzlsgg., vor allem von Wasserglas sind Verfälschungen. (Seifensieder-Ztg. **52.** 852—53. 1925.) HELLER.

Paul Brettschneider, *Schlechte und gute Waschmittel.* Ihre Bewertung darf keinesfalls lediglich nach ihrer Reinigungswirkung geschehen. Von gleicher Wichtigkeit ist ihr Einfluß auf die Faser. Seife ist das der Faser dienlichste, also ein gutes Waschmittel. O-haltige Mittel sowie Wasserglas sind schädlich, u. ihrer Verwendung wird widerraten. Waschhilfsmittel sind die organ. Fettlösungsmittel, die Enzyme

u. manche Cl-Verbb., wie „Aktivin". (Seifensieder-Ztg. **52.** 890—91. 910—11. 1925. Stettin.) Heller.

H. Pomeranz, *Über den Begriff „Textilseife"*. Als Textilseifen eignen sich kombinierte Rizinusölseifen, Marseillerseife (Ca-Seife vom Vf. prakt. verwendet) sowie solche aus Cotton-, Rüb- u. Sojafettsäuren. Auch Tran wäre nach Desodorisierung geeignet. (Seifensieder-Ztg. **52.** 889—90. 1925.) Heller.

W. R., *Textilseifen*. (Vgl. vorst. Ref.) Übersicht über die Anforderungen. Vollständige Verseifung bei absol. Neutralität ist Bedingung. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45.** 593. 1925.) Heller.

Welwart, *Die Verwendung von künstlichen (synthetischen) Fettsäureestern als Schmälzmittel für Textilfasern.* Sie haben sich in der Textilindustrie bewährt. Vorteilhaft erscheint es, Abfallprodd., beispielsweise Raffinationsfettsäuren in die Äthylester zu überführen. Cottonfettsäure ist wegen der Selbstentzündlichkeit der damit bereiteten Prodd. ungeeignet. (Seifensieder-Ztg. **52.** 861. 1925. Wien.) Hell.

Josef Grosser, *Zur Bestimmung der unverseifbaren Stoffe in Destillatfetten.* Vf. nimmt an, daß durch die Verflüchtigung gewisser Zers.-Prodd. bei der Trocknung des auf übliche Weise isolierten Unverseifbaren Fehlresultate entstehen u. nimmt als höchste Trockentemp. ca. 60°. (Seifensieder-Ztg. **52.** 853—54. 1925.) Hel.

B. M. Margosches, Ludwig Friedmann und **Karl Fuchs**, *Zur Anwendung der Jodzahlschnellmethode bei Tranen.* Die Methode ist auch bei Tranen brauchbar, wenn die Einwirkungszeit ca. 10 Min. beträgt. Wichtiger noch ist der von den Vff. geführte Nachweis, daß nur ein J-Überschuß von mehr als 70% richtige Werte ergibt. Es sind mithin bei Einwagen von 0,10 g eines Tranes mit einer Jodzahl über 130 25 ccm $^1/_5$-n. alkoh. J-Lsg. zu verwenden. Die Einwirkungsdauer braucht alsdann 5 Min. nicht zu übersteigen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45.** 605—06. 1925. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.) Heller.

J. Kellner, *Britische Standardbestimmungen für Seifenunterlaugen- und Saponifikatrohglycerin.* Kritik dieser Bestimmungen hinsichtlich der Verunreinigungstoleranzen. Anorgan. Rückstände im Glycerin (Salze) verursachen geringere Verluste bei der Dest. als organ. Rückstände in derselben Menge. Vf. fordert Berücksichtigung dieser Tatsache bei der handelsmäßigen Bewertung. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45.** 606—07. 1925. Aussig.) Heller.

Duesberg, *Tallöl.* Zus., Eigenschaften u. Veredelung dieses Nebenprod. der Sulfitzellstoffabrikation sind beschrieben. Nachteile des Öles sind sein Duft, der Gehalt an Unverseifbarem u. der hohe Harzgehalt. Als Seifenrohstoff wenig geeignet. (Seifensieder-Ztg. **52.** 873—74. 1925.) Heller.

Paul Édouard Gillot, Meurthe-et-Moselle, Frankreich, *Gewinnung eines trocknenden Öles.* Man gewinnt das Öl aus den Körnern von Euphorbia- oder Mercurialesarten durch Pressen oder Extraktion mit Lösungsmm.; das Öl kann zur Herst. von Kautschukersatz (Factis), zum Wasserdichtmachen von Geweben, zur Herst. von lithographischen Tinten, Linoleum, Firnissen usw. dienen. (**F. P. 594507** vom 5/3. 1925, ausg. 14/9. 1925.) Franz.

Heinrich Riemer, Wien, *Spaltung und Geruchlosmachung von Fetten und Ölen, insbesondere von Tranen.* Man erhitzt die Öle im Autoklaven bei Ggw. von W. u. Zn-Staub u. setzt gleichzeitig eine Mineralsäure im Überschuß zu. (**Oe. P. 101041** vom 21/3. 1924, ausg. 25/9. 1925.) Oelker.

Jakob Schwarzkopf, Elmshorn i. Holst., *Herstellung haltbarer, Ausscheidungen nicht aufweisender Lebertranemulsionen*, dad. gek., daß man der Lebertranemulsion 1—2% hydrierte Fette zusetzt. — Z. B. setzt man einer durch Emulgieren von 40 Teilen Lebertran, $^1/_2$ Teil Tragant, $^1/_2$ Teil Gummi arabicum u. 59 Teilen W.

hergestellten Lebertranemulsion 1—2% *hydrierten Tran* zu. (D. R. P. **419731** Kl. 30 h vom 1/3. 1924, ausg. 7/10. 1925.) Schottländer.

B. J. A. Nydam, Rhenen, *Herstellung von Seifen aus minderwertigen Abfallprodukten der Öl- und Fettindustrie.* Die aus den Abfallfetten erhaltenen Seifen werden in wss. Auflösung über erhitzte Platten geleitet, wodurch sie geruchlos u. fast farblos werden. (Holl. P. **13113** vom 1/8. 1921, ausg. 15/6. 1925.) Oelker.

Fluxwerk A.-G., Zürich, Schweiz, *Chemisches Reinigungsmittel in Pulverform zur Reinigung von Kleidern und Stoffen.* Es besteht aus einer Mischung von Kochsalz, Oxalsäure, Saponin, Natriumperborat, Seifenpulver u. Aktivin. (Schwz. P. **109463** vom 26/9. 1924, ausg. 1/5. 1925.) Franz.

Peter Koch Modellwerk G. m. b. H., Köln-Nippes, *Kerzengießmaschine mit mehreren Gruppen von Formen* für die Herst. von Kerzen mit kegeligem gerippten Fuß, dad. gek., daß die Gußform für die Kerzenfüße die Gestalt eines abnehmbaren mehrteiligen Kastens hat, über dem die durch einen Klappdeckel verschließbare Eingußrinne angeordnet ist. (D. R. P. **419587** Kl. 23f. vom 17/2. 1924, ausg. 5/10. 1925.) Oelker.

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

Dln., *Unwirtschaftliche Dampfanlage einer Papierfabrik.* Fehler der Anlage waren veraltete Kesselbauart, Fehlen eines Überhitzers u. Economizers, mangelnde Abdampfverwertung an der Betriebsdampfmaschine. (Zellstoff u. Papier **5.** 360—61. 1925.) Süvern.

Rr., *Mercerisieren, Transparentieren, Opalisieren.* Die Herst. von Glasbattist, Opal u. Leineneffekten mittels starker H_2SO_4 nach den Verff. von Heberlein ist besprochen. (Kunstseide **7.** 206—08. 1925.) Süvern.

A. Policard und **A. Paillot**, *Untersuchung der Sekretion der Seidenraupe mit Hilfe von filtrierten ultravioletten Strahlen. (Licht von Wood).* Den Ausgangspunkt der Arbeit bildet die Beobachtung der Vff., daß Seidenraupen, die eben beginnen, ihr Cocon zu spinnen, im Licht der Wellenlänge von 3650 Å an verschiedenen Körperstellen eine lebhafte gelbe Fluorescenz zeigen, auch das Blut fluoresciert in derselben Weise. Die Ursache dieser Erscheinung konnte nicht genau festgestellt werden, sie ist jedenfalls weder an die lipoiden noch an die gefärbten Bestandteile des Blutes gebunden. Die Erscheinung beginnt bei den Raupen erst mit der Entw. des die Seide sezernierenden Drüsenapp.; sie ist nur gut entwickelt bei gesunden Raupen. Raupen, die schlecht ernährt oder krank sind, zeigen das Phänomen nicht. Den Vff. erscheint daher ihre Beobachtung wichtig für die Seidenraupenzucht, da sie dem Züchter eine einfache Auswahl der gesunden Raupen gestattet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 378—80. 1925.) Steiner.

Rudolf Lorenz, *Zur Frage der Harzleimung bei hartem Fabrikationswasser.* Erwiderung an Chintschin (vgl. S. 270). (Zellstoff u. Papier **5.** 347. 1925. Tharandt i. Sa.) Süvern.

Otto W. Parkert, *Über die Erzeugung von perlmutterschillernden Irisdekoren auf Papier und Kunststoffen.* Mitteilung verschiedener Vorschriften. (Kunststoffe **15.** 169—71. 1925.) Süvern.

Umberto Pomilio, *Die Erzeugung von Zellstoff mit Hilfe von Chlor.* Die Ausgangsstoffe werden mit verd. alkal. Lsgg. getränkt u. dann mit Cl_2 behandelt. Das Verf. liefert einwandfreies Prod., die Wiederverwertung des Alkalis u. der organ. Stoffe in den Ablaugen sowie der gebildeten HCl wird noch untersucht. (Wchbl. f. Papierfabr. **56.** 1115—21. 1925. Neapel.) Süvern.

—, *Pinus maritima als Rohmaterial zur Herstellung von Sulfitzellstoff.* Angaben über die Verarbeitung nach SERLACHIUS u. LEVANDER. (Papierfabr. **23.** Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 623—24. 1925. Nach Pappers-och trävaru-tidskrift för Finland 1925. Heft 11.) SÜVERN.

A. Breguet, *Über die Entwicklung von Celluloid und Kollodium aus Nitrocellulose.* Vf. versuchte die Eigenschaften der Nitrocellulose durch Anwendung fraktionierter Fällung mit Bzn. näher kennen zu lernen. Er erhielt Fällungen von verschiedener Viscosität, diese Eigenschaft konnte sowohl auf verschiedene Größen der Micellen zurückgeführt werden, als auch auf die Abhängigkeit von Licht u. Temp. — Das Altern der Celluloide ist von einem Abnehmen der Viscosität begleitet; beschleunigt wird dieses Altern durch Temp., Licht u. mechan. Behandlung. Vf. weist auf die Bedeutung dieser Erscheinungen für den Film hin u. auf den Vorgang der langsamen Krystallisation eines Metalles, welch letzterer dem ersteren ganz analog ist. — Für die Verminderung der Alterungserscheinungen gibt Vf. folgende Richtlinien an: 1. Benutzung einer Nitrocellulose hoher Viscosität. 2. Die möglichst ausschließliche Benutzung der ersten Fällung, welche das Prod. höchster Viscosität liefert. (Rev. gén. des Colloides **3.** 200—06. 230—35. 1925.) HAASE.

S. R. Savur, *Über den optischen Dehnungseffekt in permanent überdehntem Celluloid.* Vf. untersucht die Änderung der opt. Eigenschaften von *Celluloid* (*Xylonit*), die bei dessen Dehnung auftritt. Das Ergebnis von AMBRONN u. WÄCHTLER, daß die bei bleibender Überdehnung entstehende Doppelbrechung, statt ständig mit anwachsender Dehnung zu steigen, nach Erreichung eines Maximalwertes wieder abnimmt, läßt sich nicht bestätigen, jedoch zeigt es sich, daß bei Überdehnung beträchtliche Abweichungen vom Gesetz der Dispersion der Doppelbrechung auftreten. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **109.** 338—50. 1925. London, Univ. Coll.) FRANKENB.

Rud. Bernhardt, *Die Reifung der Viskose unter besonderer Berücksichtigung der kolloidchemischen Veränderungen.* Bei der Wechselwirkung gereifter Alkalicellulose mit etwa 10% ihres Gewichts CS_2 entsteht bei geeigneter Temp. ein Natriumdicellulosexanthogenat. Der im Überschuß zur Anwendung gelangte CS_2 wird teils durch die NaOH der Viskose zu Na_2CO_3 u. Na-Sulfid umgesetzt, teils bleibt er als Suspension frei in der Viskose bestehen. Mit dem Altern der Viscose geht eine Polymerisation derart vor sich, daß kurz vor ihrem freiwilligen Gelatinieren der größte Teil des Xanthogenats in Tetracellulosexanthogenat übergegangen ist. Bei der Reifung entsteht ständig CS_2, der gleichzeitig teilweise zu H_2S u. CO_2 umgesetzt wird. Die Reifung der Viscose ist ein kolloidchem. Vorgang, mit dem deutlich nachweisbare chem. Umsetzungen einhergehen. Kolloide Änderungen konnten durch Best. der Teilchengröße, der Viskositätsverhältnisse u. der Gelatinierungseigenschaften bei verschiedenem Alter der Viskose nachgewiesen werden. Die chem. Umsetzungen wurden durch Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodd. der Viskose bei verschiedener Reife, durch die Vertiefung der Farbe u. die Erhöhung der Trübung bei zunehmendem Alter der Spinnmasse erfaßt. (Kunstseide **7.** 169—74. 193—98. 1925. Elsterberg i. V.) SÜVERN.

Carl Königsberger, *Übersicht über den Stand der deutschen Kunstseidenfabrikation in den letzten Vorkriegsjahren.* Angaben über die einzelnen Fabriken u. ihre Erzeugnisse u. Übersicht über den deutschen Kunstseideverbrauch in den letzten Vorkriegsjahren. (Kunstseide **7.** 203—06. 1925.) SÜVERN.

F. M., *Die Eigenart kunstseidener Stoffe, speziell in webtechnischer Beziehung.* Angaben über Waschseide u. Futterseide. (Kunstseide **7.** 141—44. 174—77. 198 bis 202. 1925.) SÜVERN.

Friedrich Huth, *Die Herstellung der Vulkanfiber-Erzeugnisse.* Außer der Herst. von Vulkanfiber wird das Weich- u. Geschmeidigmachen u. die Verarbeitung

der Abfälle besprochen. (Papierfabr. **23.** Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 621—23. 1925.) SÜVERN.

Otto W. Parkert, *Technisches über die Fabrikation leuchtender Wachs- und Fischperlen.* Im besonderen Beschreibung der Herst. der Leuchtmassen. (Sprechsaal **58.** 661. 1925.) WECKE.

H. Wenzl, *Die optische Messung des Weißgehaltes gebleichter Zellstoffe. Versuche mit dem Ostwaldschen Halbschattenphotometer.* Der App., der von JANKE u. KUNKEL in Köln a. Rh. gebaut wird, ist für die Zwecke der Weißgehaltbest., der Farbenvergleichung u. Glanzmessung auch in den Laboratorien der Zellstoff- u. Papierfabriken geeignet. Das Arbeiten mit dem App. ist beschrieben. (Wchbl. f. Papierfabr. **56.** 1122—25. 1925. Frankfurt a. M.) SÜVERN.

L. Wolkow, *Selenhaltige Schwefelkiese.* Eine rasche u. genügend genaue Prüfung von Kochlauge auf Se besteht im Erhitzen mit verd. HCl. Das Reinigen der Röstgase mittels des Dornfeldschen Reinigers, des Karlstadschen Wäschers u. des Grillotturms ist beschrieben. Es genügt, wenn man das Gas eine Wassersäule von 25—40 mm Höhe durchstreichen läßt. (Zellstoff u. Papier **5.** 355—56. 1925.) SÜVERN.

José Antonio Guraya-Arrizabalaga, Spanien, *Wasserdichte Gewebe.* Man verwendet ein Schußgarn, das vorher wasserdicht gemacht worden ist, während man als Kettgarn ein unbehandeltes Garn verwendet, man kann tier. oder pflanzl. Faser verwenden. (**F. P. 591109** vom 18/11. 1924, ausg. 29/6. 1925.) FRANZ.

Jean Sonnery, Rhône, Frankreich, *Erschweren, Beizen und Wasserdichtmachen von tierischen oder pflanzlichen Stoffen.* Man behandelt die Stoffe mit einer Lsg. von *Bariumaluminat* u. zers. das Aluminat durch gasförmige CO_2, Alkali- oder Ammoniumcarbonate, -phosphate, -silicate. Man tränkt Seide mit einer Lsg. von Bariumaluminat u. geht dann nach leichtem Spülen in ein Bad von Ammoniumcarbonat, die Behandlung kann so oft wiederholt werden, bis die gewünschte Erschwerung erzielt ist; man kann auch umgekehrt verfahren, indem man das Gewebe zuerst mit der Ammoniumcarbonatlsg. tränkt u. dann in eine Lsg. von Bariumaluminat bringt; in ähnlicher Weise kann man Baumwolle für das nachfolgende Färben mit Beizenfarbstoffen beizen. (**F. P. 594524** vom 1/12. 1923, ausg. 14/9. 1925.) FRANZ.

V. Roche, Lyon, *Fasern aus Textilpflanzen.* Beim Vergären der Textilpflanzen werden die Bakterien in dem Röstbad u. ein Kulturmittel aus den Pflanzen gewonnen. (**E. P. 239161** vom 16/2. 1925, Auszug veröff. 21/10. 1925. Prior. 28/8. 1924.) KAUSCH.

Aktiengesellschaft der Vereinigten Asphalt- und Baumaterialien-Werke und **F. Schmid**, Österreich, *Überziehen von Dachpappe.* Als Überzug verwendet man Asphalt-, Pech- usw. -massen mit einem hohen — bis 65% — Gehalt an Füllstoffen. Zur Herst. der Anstrichmasse läßt man zu einer angewärmten Mischung von Kieselgur u. W. unter Rühren geschm. Asphalt, Pech, Petroleumdestillationsrückstände allmählich zutropfen; man kann die Mischung auch in der Weise herstellen, daß man die Füllstoffe zuerst mit dem geschm. Asphalt tränkt u. dann mit W. vermischt; den Mischungen kann man noch Fette, Öle oder Harze zusetzen. Die mit diesen Mischungen überzogene Dachpappe ist nach dem Trocknen nicht klebrig. (**F. P. 593319** vom 12/1. 1925, ausg. 20/8. 1925, Österr. Priorr. 12/1. u. 7/2. 1924.) FRANZ.

International Precipitation Co., Los Angeles, Calif., übert. von: **Hanns Koch**, Frankfurt a. M., *Verwertung der Abgase von Cellulosekochern.* Man unterwirft die Abgase unter Aufrechterhaltung einer Temp., welche die Kondensation des Wasserdampfes verhindert, einer elektr. Fällungsoperation in einem sog. Cottrell-Möller-App. — Der Prozeß kann in zwei Stufen ausgeführt werden, in denen

nacheinander Cymol u. Furfurol aus den Abgasen abgeschieden werden. — Letztere werden evtl. durch einen Erhitzer u. dann den Kochern wieder zugeführt. (**A. P. 1554581** vom 10/12. 1924, ausg. 22/9. 1925.) Oelker.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Gewinnung eines festen, nicht zerfließlichen Stoffes aus Sulfitcelluloseablauge.* Man entfernt aus der Sulfitcelluloseablauge die hygroskopischen Stoffe durch Dialyse oder man zerstört sie in der Lauge oder man führt sie durch Neutralisation in nicht hygroskopische Stoffe über oder man fällt die Ligninsulfonate ohne die hygroskopischen Stoffe; man versetzt z. B. die auf etwa 100° erwärmte, vom Eisen u. Kalk befreite Sulfitcelluloseablauge mit NaOH von 38° Bé., neutralisiert nach einiger Zeit mit HCl u. gibt unter gelindem Erwärmen NaCl zu, die ausgeschiedenen festen Stoffe werden von der Fl. getrennt u. zweckmäßig im Vakuum getrocknet; oder man vergärt die Sulfitcelluloseablauge unter Gewinnung von A. u. verdampft im Vakuum; oder man versetzt die Sulfitcelluloseablauge unter Rühren allmählich mit denaturiertem A., die ausgeschiedene viscose M. wird von der alkoh. Lsg. durch Dekantieren getrennt, der Rückstand mit A. gewaschen, getrocknet u. pulverisiert; oder man erwärmt die Sulfitcelluloseablauge mit Phenol, versetzt mit HCl u. dampft zur Trockne ein. (**F. P. 592119** vom 24/1. 1925, ausg. 28/7. 1925, Dtsch. Priorr. 24/1. u. 7/4. 1924.) Franz.

Martin Hölken, Barmen, *Herstellung von Kupferoxydammoniakcelluloselösungen zum Spinnen von Kunstseide*, 1. dad. gek., daß die zur B. von Kupferoxydammoniak in Rk. tretenden Chemikalien, insbesondere die Cellulose, bereits vor der Vereinigung dieser Stoffe von den eingeschlossenen Luft- oder Gasteilchen befreit u. erst dann zur B. der Lsg. zusammengebracht werden. — 2. dad. gek., daß die zur Lsg. bestimmte Cellulose erst mit $Cu(OH)_2$ imprägniert u. dann durch Evakuieren von den anhaftenden Gasteilchen befreit wird, bevor sie mit den Lösungsmm. in Verb. gebracht wird. (**D. R. P. 420422** Kl. 29b vom 28/12. 1924, ausg. 23/10. 1925.) Kau.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, übert. von: **Hermann Lummerzheim**, Wolfen, Deutschland, *Kunstseide.* (**A. P. 1553252** vom 25/3. 1924, ausg. 8/9. 1925. — C. **1925**. I. 1471.) Kausch.

Artsilk Limited, London, übert. von: **May Lucie Stevenson**, Pinner (**Walter James Stevenson**), *Reinigung von Viscoselösungen.* Vor dem Verspinnen werden die Lsgg. einer Zentrifugalwrkg. ausgesetzt u. sodann durch gepulverte Holzkohle enthaltende Filterpressen filtriert. (**A. P. 1556174** vom 19/5. 1925, ausg. 6/10. 1925.) Kausch.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Hans T. Clarke**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseacetatmassen.* Man vermischt acetonlösliches Celluloseacetat mit *Pentaerythrittetraacetat* u. Aceton, erforderlichenfalls kann man der Lsg. zur Erhöhung der Dünnflüssigkeit noch andere flüchtige Lösungsmm., wie Bzl., Alkohole, zusetzen; die Lsg. dient zur Herst. von Lacken, plastischen MM. u. Filmen, die Filme sind wasserbeständig u. werden bei der Behandlung mit üblichen photographischen Fll. nicht angegriffen. (**A. P. 1548932** vom 16/6. 1924, ausg. 11/8. 1925.) Franz.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Edward S. Farrow, jr.**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseätherlösungen und -massen.* Man versetzt die Lsg. eines in W. unl. Cellulosealkyläthers in einer Mischung von Methylacetat u. Methanol mit *Acetanilid*, hierdurch wird die Viscosität der Lsg. herabgesetzt; die Lsg. kann zur Herst. von Filmen verwendet werden. (**A. P. 1548938** vom 7/7. 1922, ausg. 11/8. 1925.) Franz.

Eastman Kodak Co., übert. von: **John M. Donohue**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseäthermassen.* Man verwendet eine Lsg. von 2 Teilen eines in

W. unl. Celluloseäthylesters in 7 Teilen *Monobrombenzol* u. 7 Teilen Methylalkohol. (**A. P. 1552799** vom 23/2. 1923, ausg. 8/9. 1925.) Franz.

Eastman Kodak Co., übert. von: **John M. Donohue**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseäthermassen.* Man l. 1 Teil eines in W. unl. Celluloseäthyläthers in 7 Teilen eines Gemisches aus gleichen Teilen *Acetylaceton* u. Methylalkohol, die Lsg. dient zur Herst. von Filmen, Lacken usw. (**A. P. 1552800** vom 23/2. 1923, ausg. 8/9. 1925.) Franz.

Eastman Kodak Co., übert. von: **John M. Donohue**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseäthermassen.* Man verwendet eine Lsg. von 1 Teil eines in W. unl. Celluloseäthyläthers in 7 Teilen eines Gemisches aus gleichen Teilen *Hexylacetat* u. Methylalkohol. (**A. P. 1552801** vom 23/2. 1923, ausg. 8/9. 1925.) Franz.

Eastman Kodak Co., übert. von: **John M. Donohue**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseäthermassen.* Man verwendet eine Lsg. von 1 Teil eines in W. unl. Celluloseäthyläthers in 7 Teilen eines Gemisches aus gleichen Teilen *Carvon* u. Methylalkohol. (**A. P. 1552802** vom 23/2. 1923, ausg. 8/9. 1925.) Franz.

Eastman Kodak Co., übert. von: **John M. Donohue**, Rochester, New York, V. St. A., *Filme und Massen aus Celluloseäthern.* Man verwendet eine Lsg. eines in W. unl. Celluloseäthyläthers in *Hydrochinondiacetat* u. einem Gemisch von Methylacetat u. Methylalkohol. (**A. P. 1552803** vom 23/2. 1923, ausg. 8/9. 1925.) Fr.

Eastman Kodak Co., übert. von: **John M. Donohue**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseäthermassen.* Man verwendet eine Lsg. von 1 Teil eines in W. unl. Celluloseäthyläthers in 7 Teilen eines Gemisches aus gleichen Teilen eines Buttersäureesters, wie Isoamyl-, Butyl-, Propylbutyrat u. Methylalkohol. (**A. P. 1552804** vom 24/2. 1923, ausg. 8/9. 1925.) Franz.

Eastman Kodak Co., übert. von: **John M. Donohue**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseäthermassen.* Man löst 1 Teil eines in W. unl. Celluloseäthyläthers in 7 Teilen eines Gemisches aus gleichen Teilen *Äthylcarbonat* u. Methylalkohol, die Lsg. dient zur Herst. von Filmen, Lacken usw. (**A. P. 1552805** vom 24/2. 1923, ausg. 8/9. 1925.) Franz.

Eastman Kodak Co., übert. von: **John M. Donohue**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseäthermassen.* Man löst 1 Teil eines in W. unl. Celluloseäthyläthers in 7 Teilen eines Gemisches von gleichen Teilen Ameisensäureäthylester u. Methylalkohol; die Lsg. dient zur Herst. von Filmen, Lacken usw. (**A. P. 1552806** vom 24/2. 1923, ausg. 8/9. 1925.) Franz.

Leon Lilienfeld, Wien, *Herstellung von Filmen, Kunstfäden, Wasserfarben, plastischen Massen, Klebstoffen, Appreturmitteln und Tinten aus Celluloseestern.* Man verwendet hierzu die durch Einw. von Halogenfettsäuren auf Cellulosexanthogenat erhältlichen Cellulosexanthogenatfettsäuren in wss. Lsg. oder in der wss. Lsg. einer flüchtigen anorgan. oder organ. Base, wie Ammoniak, oder eines primären, sekundären oder tertiären aliphat. oder aromat. Amins; die Lsgg. können mit Kolloiden oder Weichmachungsmitteln, wie Eiweißstoffen, Gelatine, Stärke, Dextrin, Glycerin, Diglycerin, Zucker, Seifen, Fetten, Ölen, Türkischrotöl, vermischt werden. (**E. P. 231805** vom 30/5. 1924, Auszug veröff. 27/5. 1925, Prior. 4/4. 1924.) Franz.

Sidney Anderson Ogden, V. St. A., *Herstellung von Cellulosederivaten.* Man behandelt Cellulose mit starker H_2SO_4, wäscht mit W. u. trocknet, hierbei erstarrt die Cellulosemasse zu einem irreversiblen Kolloid von hornähnlicher Beschaffenheit; man tränkt z. B. Cellulose mit einer 70° warmen H_2SO_4, die durch Mischen von gleichen Teilen H_2SO_4 von 66° Bé u. W. erhalten werden kann, nach etwa 20 Min. wird wiederholt mit W. gewaschen, beim Trocknen erhält man eine hornähnliche M. Das Verf. kann auch zur Trennung der Wolle von Baumwolle verwendet werden, indem man das Halbwollgewebe mit einer H_2SO_4 aus 60—75 Teilen H_2SO_4 von 66° Bé u. 25—40 Teilen W. behandelt u. nach einiger Zeit die Wolle von der

Fl. trennt. Die kolloidale Celluloseverb. kann als Bindemittel u. zur Herst. von Cellulosexanthogenat, -nitrat u. -acetat verwendet werden. (F. P. **592760** vom 28/1. 1925, ausg. 10/8. 1925.) Franz.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Frankr., *Kunstfäden.* Die aus Celluloseacetat, Celluloseäthern o. dgl. oder Gemischen beider u. einem flüchtigen Lösungsm. erhaltenen Fäden zeigen eine mehr oder weniger abgeflachte Form. Um diesen Nachteil zu vermeiden u. Fäden von rundem Querschnitt zu erhalten, wird an den Spinndüsen Wärme in regelbarer u. veränderlicher Weise zugeführt. (F. P. **594610** vom 5/3. 1925, ausg. 16/9. 1925.) Kausch.

C. Claessen, Berlin, *Herstellung von Kunstleder.* (D. R. P. **419349** Kl. 81 vom 7/11. 1920, ausg. 25/9. 1925. — C. **1922.** II. 539.) Franz.

Synthide Products Co., übert. von: **William E. Gwaltney**, Wilkensburg, Pennsylvania, V. St. A., *Lederähnliche Stoffe.* Cellulosefaser, Baumwolle, Ramie, wird gereinigt; nach dem Krempeln wird durch kreuzweises Kämmen eine Filzschicht hergestellt, die über Walzen durch eine Lsg. von Cellulosexanthogenat geführt wird, nach dem Trocknen an der Luft geht man mit dem Stoff über 100° warme Trommeln, dann durch ein Schwefelsäurebad, worauf gewaschen u. neutralisiert wird; das Prod. wird dann durch eine Lsg. von Gelatine, Glycerin, der antiseptische Stoffe, Paraffin usw. zugesetzt sein können, geführt, dann mit Lsgg. von Chromsalzen behandelt u. fertiggestellt. (A. P. **1544744** vom 8/3. 1921, ausg. 7/7. 1925.) Franz.

Ellis-Foster Co., übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Kalt geformte Gegenstände aus plastischen Massen.* Man erhitzt ein Harz, Kopal oder Kolophonium, mit Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid u. Glycerin auf 280 bis 290°, das erhaltene Prod., das eine niedrige Säurezahl hat, wird gelöst u. mit Füllstoffen, wie Asbest vermischt, der Mischung können geringe Mengen chinesisches Holzöl oder Leinöl zugesetzt werden; die M. wird dann von dem größten Teil des Lösungsm. befreit, kalt unter hohem Druck geformt, bei etwa 70° getrocknet u. unter allmählicher Steigerung der Temp. auf 300° erhitzt. (A. P. **1541336** vom 14/2. 1923, ausg. 9/6. 1925.) Franz.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Rudolf Jacob, *Bruchfestigkeitsbestimmung von Braunkohlenbriketts in Großbetrieben.* Die Bruchfestigkeitsbest. wird nach Linke mit einem einfachen App. durchgeführt. Vf. widmet noch einige Zeilen der Linkeschen Methode u. beweist deren Brauchbarkeit mit Zahlen und Kurven. Die Linkesche Methode wird für Betriebszwecke, da sie etwas zu umständlich ist, umgeändert. (Braunkohle **24.** 636—38. 1925. Nachterstedt.) Reiner.

A. H. Middleton, *Schwer schmelzbare Baustoffe in der Verkokungspraxis.* Ausführliche Beschreibung der Eigenschaften von Schamotte, Silica u. eines Gemisches beider als feuerfeste Ofenbaustoffe in der Verkokungsindustrie, sowie ihres Verh. bei verschiedenen Tempp. u. Drucken unter Beifügung von Abbildungen besonders charakterist. Proben. Die großen Vorzüge von Silica werden auf Grund ihrer prakt. Verwendung bei einer Batterie von 60 Koksöfen auf den Fell Coke Works eingehend hervorgehoben. (Gas Journ. **172.** 163—66. 1925.) Wolffram.

Heinrich Hock, *Über die Zusammensetzung und Verarbeitung des technischen Steinkohlenschwelgases.* Unters. der aus verschiedenen Steinkohlensorten durch Erhitzung auf 600° entweichenden Gasgemische u. Vergleich derselben mit den von 600 bis 1000° abgespaltenen Gasen. Unterschied des durch Vereinigung dieser Portionen erhaltenen Mischgases gegenüber dem, das durch direkte Erhitzung in einem Zuge bis 1000° entsteht. (Ztschr. f. angew. Ch. **38.** 945—47. 1925.) Börn.

Béla v. Móry, *Die Aussichten des Schwelens in Ungarn.* Nebeneinanderstellung des direkten Verf., des indirekten Verf. u. des Verf. mit Wasserdampf, ihrer Fehler u. Vorzüge. Die Unterss. der ungar. Kohlen führen Vf. zu dem Schluß, daß diese für das Schwelverf. nicht geeignet sind. Dagegen hält Vf. die Verff. mit indirekter Wärmeübertragung u. mit Wasserdampf für brauch- u. wirtschaftlich durchführbar. (Chem. Rundschau Mitteleuropa u. Balkan **2**. 265—67. 1925.) WECKE.

E. Georgeacopol, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Steinkohlenteers von Lupeni in Rumänien.* Zerlegung des Teers u. quantitative Best. seiner Bestandteile, woraus als neu hervorzuheben ist die Auffindung von Homosalicylsäuren. Experimenteller Beleg dafür ist nicht gegeben. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti **27**. 37—49. 1924.) BÖRNSTEIN.

Typke, *Neuere Arbeiten über die Vorreinigung von Rohteeren.* Zusammenstellung der erwähnenswerteren Arbeiten u. Patente über die Vorreinigung von Rohteeren. Vf. nimmt zu den Einzelnen Stellung. Das Problem der Reinigung stark verunreinigter Teere ist noch immer nicht gelöst. (Asphalt- u. Teerind.-Ztg. **25**. 844—45. 1925. Sep. Berlin-Oberschöneweide A. E. G.) REINER.

Hans Lüer, *Verwendung des Teers zur Straßenoberflächenbehandlung.* Auf Grund seiner Erfahrungen als Geschäftsführer der Gesellschaft für Teerstraßenbau, einer Tochtergesellschaft der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich, gibt Vf. einen ausführlichen Überblick über die Anforderungen, welche bei Ausführung von 1. Oberflächenteerungen u. 2. Innenteerungen (Teermakadam, Teerasphalte usw.) an die Beschaffenheit des Teers u. für eine sachgemäße Ausführung der Arbeit zu stellen sind, unter eingehender Berücksichtigung der jeweiligen örtlichen, techn. u. wirtschaftlichen Verhältnisse. (Gas- u. Wasserfach **68**. 635—36. 1925. Essen.) WOLFFRAM.

Robert Mezger und **Theo Payer**, *Kohlensaure Ammoniumverbindungen. Kritische Betrachtungen über Art und Gehalt derselben in Gaswässern und die sich daraus ergebenden wärmewirtschaftlichen und praktischen Probleme bei der Gewinnung und Verarbeitung des Ammoniaks in Gaswerken.* Vf. bespricht ausführlich die chem. u. physikal. Eigenschaften der im Gaswasser enthaltenen CO_2-NH_3-Verbb. u. die Möglichkeit ihres Entstehens an Hand der prakt. Vorgänge im Gaswerksbetriebe. Während sich in der Vorlage im Ofenhaus vorwiegend das fixe NH_3 neben wenig sek. Carbonat ausscheidet, entsteht letzteres hauptsächlich im Verlaufe der weiteren Kühlung des Gases, dagegen wird in den NH_3-Wäschern mehr oder weniger prim. Carbonat je nach dem herrschenden Verhältnis $NH_3 : CO_2$ gewonnen. Genaue Dampfdruckkurven von W. u. 2%ig. NH_3-Lsg. bei wechselndem Verhältnis $NH_3 : CO_2$ wurden ermittelt, die zum Teil wichtige theoret. Erkenntnisse bzgl. der Zerfallsprodd. u. prakt. für die Weiterverarbeitung wertvolle wärmewirtschaftliche Aufschlüsse ergaben. Auf Grund der bei den Verss. gewonnenen Erfahrungen u. Feststellungen wird ein Verf. angegeben, das dem Praktiker mit Hilfe weniger einfacher Kurven gestattet, den für die höchst erreichbare NH_3-Wasserkonz. jeweilig günstigsten W.-Verbrauch zu ermitteln. (Gas- u. Wasserfach **68**. 651—55. 671—75 u. 687—91. 1925. Stuttgart, Lab. d. Gaswerks.) WOLFFRAM.

Fritz Wehrmann, *Schwefelaufnahme des Gases im Benzolwäscher.* NAUSS-Gaswerk Breslau, hat zuerst über die bisher nicht beobachtete Erscheinung berichtet, daß vorher H_2S-freies Gas nach dem Bzl.-Wäscher infolge eines offenbaren Sulfidgehalts der Waschöle auf Bleiacetatpapier H_2S-Rk. ergab. Vf. hat dies durch eingehende Versuche bestätigt gefunden, hält eine Prüfung der Waschöle auf Gesamtgehalt an S für erforderlich, 0,5—0,7% für unbedenklich, über 1% für unzulässig u. warnt besonders vor Rückgabe des Blasenrückstandes vom Vorerzeugnis zum Waschöl, falls ersteres mit Säure u. Lauge gereinigt ist; auch die lästige Ver-

dickung des Waschöles führt er zum Teil hierauf zurück. Eine sehr einfache Prüfung wird beschrieben. (Gas- u. Wasserfach **68**. 658—59. 1925. Duisburg.) Wo.

Henrik Mohorčič, *Über das Vorkommen von Jod im Wassergas.* Ein Auftreten von *J*-Dämpfen an Cu- u. Messing-Drahtnetzen beim Überlaufen salzsäurehaltiger Lsg. ist auf das im verwendeten Leuchtgas enthaltene Wassergas aus Braunkohle zurückzuführen. (Chem.-Ztg. **49**. 925. 1925. Maribor, SHS.) JUNG.

C. L. Philips, *Ausnutzung der Wärme der Rauchgase.* Ausführliche Beschreibung eines auf der mit Vertikalkammeröfen ausgerüsteten neuen Gasfabrik zu Nijmegen erbauten Abhitzekessels, genaue Angabe der bei der Prüfung erhaltenen Ergebnisse u. Würdigung derselben vom wärmewirtschaftlichen Standpunkt. (Het Gas **45**. 334—42. 1925.) WOLFFRAM.

Andry Bourgeois, *Herstellung und Verteilung carburierter Luft.* Darst. u. Anwendung des durch Sättigen von Luft unter Erhöhung von Druck u. Temp. mit niedrigen Petrol-KW-stoffen erzeugten Luftgases nach DE PALMARO. (Science moderne **2**. 542—49. 1925.) BÖRNSTEIN.

Ernst F. Gieseler, *Die Teerabscheidung bei Vergasung rheinischer Braunkohle in Generatoren.* Vf. erörtert die Wirtschaftlichkeit der *Teer*abscheidung aus *Generatorgas* von rhein. Braunkohlen u. gibt Schaukurven über Bezugszahlen nach einem Vortrag von BECKER wieder. (Chem.-Ztg. **49**. 934—35. 1925.) JUNG.

H. Winter, *Die Veredelung der Braunkohle durch Basaltkontakt.* Vf. hat die Veränderung der Braunkohle durch den Kontakt mit Basalt, wie er besonders am Meißner vorkommt, analyt. verfolgt. Er vergleicht den Vorgang mit dem der Urverkokung, wenngleich die veränderte Braunkohle reicher an flüchtigen Substanzen, besonders H ist, als Steinkohlenhalbkoks. Auf diesen Gehalt führt er auch die Erscheinung zurück, daß die veränderte Braunkohle die Elektrizität nicht leitet. In den mkr. untersuchten Proben, selbst solchen aus der Nähe des in Schmelzfluß gewesenen Basalts, lassen sich immer noch Reste von pflanzlichen Geweben erkennen. (Braunkohle **24**. 653—58. 1925.) BÖRNSTEIN.

Hermann Becker, *Braunkohlenteergewinnung bei der Erzeugung von Generatorkaltgasen auf rheinischen Werken.* (Vgl. Metall u. Erz **22**. 291; C. **1925**. II. 1403.) Es werden die Teergewinnung, die Teerausbeute u. Kraftbedarf, ferner die techn. Anlage sehr ausführlich besprochen. Vf. bespricht weiterhin den jetzigen Stand der Kaltgaserzeugung im Kölnergebiet u. berichtet über die Verss., die dort im Gange sind. (Braunkohle **24**. 633—36. 1925. Köln.) REINER.

Karl Stauss, *Seltene, helle Erdöle.* An Hand der Literatur werden verschiedene VV. von hellen Erdölen mit einer D. von 0,749 beschrieben. Es handelt sich um leichtere Rohöle, die heller gefärbt sind, als die schweren, was in Zusammenhang mit dem Wandern des Erdöles durch poröses Material — also eine Filtration — gebracht wird. (Petroleum **21**. 1897—1901. 1925. Ploesti.) REINER.

Emeryk Kroch, *Zur Rentabilität von Gasolinfabriken.* Auf Grund vorliegender Betriebsdaten werden die Selbstkosten für die Herst. von Gasolin aus Erdgas nach dem A-Kohleverf. berechnet. Die monatliche Produktion u. die Selbstkosten werden bilanzmäßig aufgestellt. (Petroleum **21**. 1885—87. 1925. Lwów.) REINER.

Schd., *Schutz gegen Blaufäule gesägten Holzes.* Es wird Trocknen in besonderen Hochvakuumtrockenöfen empfohlen. (Papierfabr. **23**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 607—08. 1925.) SÜVERN.

L. Dücker, *Zylinder- und Motorenöle.* Anforderungen u. Hinweise auf ihre Beurteilung sowie Analyse. (Ölmarkt **7**. Nr. 43. 2—3. 1925.) HELLER.

Georg Kühn, *Reichskraftstoff als Treibmittel für landwirtschaftliche Motoren.* Vf. berichtet über günstige Beobachtungen an einer Benzolmaschine mit *Reichskraftstoff*, bestehend aus 47% *Bzl.*, 26% *Tetralin*, 27% *A.* Die Ergebnisse sind in

einer Tabelle wiedergegeben. (Die Techn. in der Landwirtschaft **1922**. 129; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **54**. 471—74. 1925. Ref. GIESECKE.) JUNG.

Max Grünewald, *Über einen gesundheitsschädlichen Betriebsstoff (Bleitetraäthyl).* Vf. warnt dringend vor der Verwendung von *Bleitetraäthyl (Äthylgas, Ethylgas)* oder ähnlichen Verbb., wie *Diäthylselen* u. *Diäthyltellur*, als Zusatz zum Autobenzin, wie dies in Amerika seit einiger Zeit ohne staatliches Verbot geschieht. Techn. hat es die Wrkg., daß die schädlichen Nebenexplosionen infolge lokaler Überhitzung u. Entzündung vermieden werden, u. daß man infolgedessen die Ausnutzungsdrucke verdoppeln kann. Hygienisch aber ist es ein furchtbares Gift, das nicht nur durch Verschlucken oder Einatmen, sondern schon durch Eindringen durch die völlig unversehrte Haut hindurch schwer schädigend auf das Nervensystem einwirkt u. mindestens Aufregungszustände mit Verkennung der Umgebung, wenn nicht gar schwerste Krämpfe, Lähmungen oder den Tod verursacht. (Gesundheitsingenieur **48**. 538—39. 1925. Dortmund.) SPLITTGERBER.

P. Krebs, *Kohlenstaubfeuerungen mit zentraler Staubaufbereitung.* An Hand von Abbildungen werden derartige Anlagen nach Einrichtung, Handhabung u. Wirkungsweise erörtert. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1925**. 805—16. 1925.) RHLE.

S. de Waard, *Vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der flüchtigen Stoffe in Kohlen.* (Vgl. Chem. Weekblad **21**. 433; C. **1924**. II. 2442.) Genau beschriebene Methode: Tiegel u. Deckel aus Pt mit 3—4 % Jr, Gewicht 12—12,5 bezw. 6—6,5 g, Zeichnung in der Quelle. Dreieck gemäß Zeichnung aus Chromnickel oder Kruppin mit 3 Pt-Zäpfchen. Weitere Apparatur u. Anordnung in besonderer Zeichnung. Arbeitsweise: Von dem durch Sieb B 20 gehenden Pulver wird 1 g in dem glänzend polierten Tiegel abgewogen u. nach folgenden Vorschriften auf Mekerbrennen Nr. 3 erhitzt, Gasdruck 38—42 mm, Gasverbrauch 300 l/stde., Flammenhöhe 18—20 cm, calorischer Wert des Gases $>$ 4000 Cal., Erhitzungszeit 7 Min., worauf der Tiegel im Exsiccator über H_2SO_4 abgekühlt und dann gewogen wird. Die Temp. im Tiegel soll 950° erreichen u. die Flamme zur Verhinderung starker Oxydation den Tiegel völlig umhüllen. (Chem. Weekblad. **22**. 525—30. 1925. s'Gravenhage.) GR.

—, *Rauchgasprüfer Orsat „Modell 1925“.* Der App. (zu beziehen von Dr. R. HASE, Hannover) besitzt an Stelle der Batterie für die Verbrennungsspirale einen kleinen Handdynamo. Glühspirale u. Einführungen sind aus reinem Pt. Die Einzelteile des App. sind normalisiert. Die Hähne haben an Stelle der Knebel Emaillescheiben mit Angabe der Stellung. Die gesamte Glasapparatur kann mit einem Griff aus dem Kasten genommen werden. Die Schiebe- u. Klappdeckel sind durch eine Rolljalousie ersetzt. (Glas u. Apparat **6**. 116—17. 1925.) JUNG.

W. Quack, *Die Betriebskontrolle in Kesselanlagen.* Angaben über Dampf-, Zug-, Temp.- u. Speisewassermesser sowie Rauchgasprüfer. (Zellstoff u. Papier **5**. 357—59. 1925. Bitterfeld.) SÜVERN.

Wilhelm Steuer, *Zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan im Leuchtgas.* Es ist schwierig, H_2 u. CO zu verbrennen, ohne daß ein Teil CH_4 mitverbrennt. Man absorbiert am einfachsten CO mit ammoniakal. CuCl-Lsg., verbrennt H_2 in schwach erhitzter Capillare mit Pt-Draht (vgl. Chem.-Ztg. **49**. 713; C. **1925**. II. 2008), bestimmt H_2 aus der Kontraktion u. verbrennt dann CH_4 mit auf Rotglut erhitzter Capillare u. berechnet den Gehalt aus der Kontraktion. Man kann auch das entstandene CO_2 absorbieren. Zweckmäßiger verbrennt man, nachdem die Hauptmenge H_2 verbrannt ist, gleich CH_4 u. berechnet aus Kontraktion u. Absorption den Gehalt an H_2 u. CH_4. Vf. teilt als Beispiel eine Analyse mit. (Chem.-Ztg. **49**. 901—02. 1925. Breslau, Techn. Hochsch.) JUNG.

Presger Briquette Co. Ltd., London, übert. von: **William Prescott**, London, und **Douglas Fitzgerald Worger**, Bonstead, Engl., *Herstellung von Brennstoff-*

briketten. Man vermischt Kohlenklein (Anthracit u. bituminöse Kohle) mit 0,25% Kalk, etwa 1% Leim u. 6% W., setzt 0,2% einer 40%ig. Formaldehydlösung zu u. preßt die M. in Brikettformen. (**A. P. 1554462** vom 8/4. 1925, ausg. 22/9. 1925.) Oelker.

Rudolf Kokoschinegg, Graz, *Herstellung von Holzkohlenbriketts für Plätteisen.* Die Holzkohle wird in stückiger Form 10—20 Min. unter Luftabschluß auf Rotglut erhitzt (600—650°), dann mit W. besprengt, getrocknet, gemahlen u. schließlich nach Zusatz von Wasserglas als Bindemittel u. etwas KNO_3 brikettiert. (**Oe. P. 101012** vom 16/1. 1924, ausg. 25/9. 1925.) Oelker.

Minerals Separation Ltd., England, *Brennstoffe in Flocken- und Brikettform.* Man emulgiert fein verteilte Kohle in W. unter Zusatz einer wss. Bitumenemulsion. Die sich dabei bildenden Flocken werden zu Briketts gepreßt. (**F. P. 593986** vom 16/2. 1925, ausg. 4/9. 1925. E. Prior. 18/3. 1924.) Kausch.

Berlin-Burger Eisenwerk Akt.-Ges., Berlin, *Gaserzeuger mit in den Schacht eingehängtem Vortrockner*, dad. gek., daß der den Brennstoff aufnehmende korbrostartige Behälter von einem doppelwandigen Hohlraume umschlossen wird, durch den ein von den Generatorgasen erwärmter Wärmeträger in regelbarem Strome in den Brennstoffbehälter geführt wird. — Der Gaserzeuger ist vornehmlich zur Entgasung u. Vergasung von Rohbraunkohle bestimmt. (**D. R. P. 419675** Kl. 24c vom 28/2. 1923, ausg. 5/10. 1925.) Oelker.

Samuel Philip Curtis, Philadelphia, Pa., übert. von: **Georg W. Wallace**, East St. Louis, Ill., und **A. W. Warner**, Borough of Media, Pa., V. St. A., *Verkohlungsverfahren.* (**Can. P. 245229** vom 2/4. 1924, ausg. 9/12. 1924. — C. **1925.** I. 2201.) Oelker.

Fritz Simon, Territorium Saharah, *Emulsionen von Teer u. dgl.* Man mischt ein wenig $Ca(OH)_2$ mit einer fein zerteilten, gegen Teer neutralen Substanz (Ton) oder solchen enthaltende Prodd., das Gemisch wird bis zur öligen Konsistenz mit W. gemischt u. dient dann zur Aufnahme des Teers o. dgl. (**F. P. 592956** vom 6/2. 1925, ausg. 13/8. 1925.) Kausch.

Otto Misch, Deutschland, *Dem Wassergas analog zusammengesetztes reiches Gas von sehr erhöhter Heizkraft.* Das aus dem Wassergasgenerator entweichende Gas wird vor dem Einleiten in eine Destillationsretorte auf die Destillationstemp. erhitzt. (**F. P. 593620** vom 7/1. 1925, ausg. 28/8. 1925. D. Prior. 6/8. 1924.) Kausch.

G. Pfarrius, Cottbus, (Erfinder: **E. Dykerhoff**), *Plastische Massen aus Torf, Sägemehl u. dgl.* (**Schwed. P. 58064** vom 16/8. 1922, ausg. 30/12. 1924. — C. **1924.** I. 717.) Kühling.

Sinclair Refining Co., Chicago, übert. von: **Edward W. Isom**, Locust Valley, New York, *Cracken von Kohlenwasserstoffen.* Man läßt das zu crackende Öl zirkulieren von u. zu einem Zuführungsgefäß durch einen Erhitzer, erhitzt darin das Öl auf eine Cracktemp., führt frisches Öl in das zirkulierende Öl während des Fortschreitens der Dest. ein u. benutzt letzteres zum Kühlen der Zirkuliervorr. (**A. P. 1553168** vom 4/11. 1918, ausg. 8/9. 1925.) Kausch.

Standard Oil Co., Chicago, übert. von: **Robert E. Humphreys**, **Francis M. Rogers** und **Max G. Paulus**, Whiting, Indiana, *Niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe.* Man unterwirft fl. Petroleum, in einem Behälter einer Temp. von 740° F. u. darüber. (**A. P. 1553861** vom 21/7. 1919, ausg. 15/9. 1925.) Kausch.

Josef Schümmer, Essen, *Reinigung von Kohlenwasserstoffen* durch einfache Dest., dad. gek., daß die KW-stoffdämpfe über sauer reagierende poröse Körper mit großer Oberfläche geleitet werden unter gleichzeitiger Vermeidung der Abscheidung fester harzartiger Kondensationsprodd. — 2. dad. gek., daß der Dampfstrom nacheinander über saure u. alkal. reagierende poröse Körper mit großer

Oberfläche geleitet wird. (D. R. P. 419302 Kl. 23b vom 27/3. 1924, ausg. 2/10. 1925.) Oelker.

John Mc K. Ballou, Los Angeles, Californ., *Ölraffination.* Erhitztes Rohöl wird in einem Behälter unter Druck bis zur Entlassung in einen Trennapp. gehalten. (A. P. 1553973 vom 12/11. 1923, ausg. 15/9. 1925.) Kausch.

A. E. G.-Union Elektrizitäts-Gesellschaft, Wien, *Qualitätsverbesserung von Transformatorenölen, Schalterölen, Turbinenölen u. dgl.* Das Öl wird, unmittelbar bevor es seinem eigentlichen Verwendungszweck zugeführt wird, in innige Berührung mit einem indifferenten Gas gebracht, zu dem Zweck, den absorbierten O aus dem Öl zu vertreiben. (Oe. P. 101040 vom 18/3. 1924, ausg. 25/9. 1925. D. Prior. 6/8. 1923.) Oelker.

A. E. G.-Union Elektrizitäts-Gesellschaft, Wien, *Konservierung und ständige Raffination von Transformatorenölen während des Betriebes.* In das Transformatorensystem oder in einen in den Ölumlauf eingeschalteten besonderen App. werden Oxyde, Carbonate u. Silicate bas. oder amphoterer Natur hineingebracht. (Oe. P. 101039 vom 16/2. 1924, ausg. 25/9. 1925. D. Prior. 12/4. 1923.) Oelker.

Robert Alfred Henri Paul Chapelle, Frankreich (Seine et Oise), *Carbonisieren von Holz.* Die Verkohlung des Holzes wird mittels h., an CO reicher Gase ausgeführt. (F. P. 592812 vom 7/4. 1924, ausg. 11/8. 1925.) Oelker.

Prodor Fabrique de Produits Organiques S. A., übert. von: **Henry Terrisse**, Genf, *Motortreibmittel.* (A. P. 1556047 vom 28/3. 1923, ausg. 6/10. 1925. — C. 1924. I. 606.) Mai.

Jean Vincent Mascia, Frankreich, *Erhöhung der Brennkraft von Petroleum u. dgl.* Man setzt dem Petroleum *Mirbanöl* in pulverisierter Form zu. (F. P. 29488 vom 29/7. 1924, ausg. 7/8. 1925. Zus. zu F. P. 531367; C. 1922. II. 903.) Kau.

Pietro Zampa, Italien, *Erhöhung der thermo-mechanischen Ausbeute von Motortreibmitteln.* Bei der Herst. von Motortreibmitteln aus fl. KW-stoffen werden den Gemischen derselben an H_2 reiche Gase, wie z. B. Leuchtgas, einverleibt. (F. P. 592345 vom 27/1. 1925, ausg. 31/7. 1925. Ital. Prior. 19/9. 1924.) Oelker.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

H. Rodrian, *Über die Verwendung des Montanwachses.* Hauptverwendungsgebiet ist die Schuhcremfabrikation. Prakt. Bemerkungen über die Art der Benutzung. Hinweise auf die analyt. Behandlung von hierher gehörigen Prodd. Fernere Verwendungszwecke sind beschrieben. W. in Starrschmieren verbessert deren Schmierwrkg.; mehr als 25% sind nicht empfehlenswert. (Seifensieder-Ztg. 52. 802—03. 823—24. 1925.) Heller.

E. Württemberger, *Schuhcreme und Bohnerwachs.* (Vgl. vorst. Ref.) Die erste Stelle als glanzgebendes Wachs nimmt heute das Montanwachs ein. Weitere gebräuchliche Rohstoffe u. Hinweise auf zweckmäßige Verwendung sind genannt. (Seifensieder-Ztg. 52. 841—42. 1925.) Heller.

Mimo Corp., New York, übert. von: **Allen Rogers**, Brooklyn, V. St. A., *Sympathetische Tinte*, bestehend aus A., Phenolphthalein, CCl_4 u. Glycerin. (A. P. 1553556 vom 20/9. 1923, ausg. 15/9. 1925.) Kausch.

Georges Auguste Paulin, Frankreich, *Unentzündbare Drucktinte.* Man mischt Ammoniumborat mit in Natriumborat gel. Casein u. setzt Natriumharzoleinat, sowie gegebenenfalls Farbstoffpulver zu. (F. P. 593868 vom 2/12. 1924, ausg. 1/9. 1925.) Kausch.

Hermann Hurwitz & Co., Berlin, übert. von: **Emanuel Fabian**, Berlin-Charlottenburg, *Druckplatten.* Um mittels alkal. Tinten erzeugte Schriftstücke, Zeichnungen u. dgl. zu vervielfältigen, wird auf einer starren Platte eine sehr dünne

Metallsalzschicht, auf Metallplatten z. B. durch Verreiben einer Säure oder eines sauren Salzes erzeugt. Beim Aufbringen des Schriftstücks usw. werden in dieser Schicht dem zu vervielfältigenden Bild entsprechende Ndd. von Hydroxyden oder Carbonaten gebildet. Hierauf wird eine zweckmäßig Glycerin enthaltende Fettfarbe aufgetragen, welche von dem Nd. gebunden wird. Bei Schriftstücken usw., welche mittels fixe Alkalien enthaltender Tinten hergestellt sind, sind Metallsalzschichten herzustellen, welche mehr Salze anderer Säuren, wie HCl, HNO_3, H_3PO_4, HCOOH oder CH_3COOH, als Sulfate enthalten, vgl. auch C. **1925**. I. 304. (**A. PP. 1549859** vom 12/8. 1922 u. **1549860** vom 10/9. 1924, ausg. 18/8. 1925.) KÜHLING.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Karl Daimler**, Höchst a. M., **Hans E. Wohlers**, Wiesbaden, und **Gillis Gulbransson**, Bad Soden a. Ts.), *Herstellung gefärbter Wasserwachscreme*, gek. durch die Mitverwendung von hochmolekularen amorphen, wasserlöslichen Prodd., wie huminsauren u. ligninsauren Salzen. — 2. dad. gek., daß wasserlösliche Teerfarbstoffe mit huminsauren Salzen, ligninsauren Salzen bezw. verwandten Körpern zur innigen Vereinigung gebracht werden. Z. B. wird einer aus Rohmontanwachs, Carnaubawachs, Paraffin, Kolophonium, Japanwachs, K_2CO_3, Nigrosin wasserlöslich u. W. in der Hitze hergestellten Verseifungscreme eine h. Lsg. von huminsaurem oder ligninsaurem Na in W. zugesetzt, das ganze mit h. W. verd. u. die M. bei 60—70° in Büchsen gefüllt. Das Prod. läßt sich in der Leder-, Schuh- oder Möbelindustrie verwenden. (**D. R. P. 419728** Kl. 22g vom 18/7. 1924, ausg. 7/10. 1925.) SCHALL.

Erich Stephani, Berlin-Steglitz, *Herstellung einer pulverförmigen Bohnermasse aus Paraffin.* (**D. R. P. 397160** Kl. 22g vom 7/6. 1922, ausg. 17/6. 1924 u. **D. R. P. 402432** [Zus.-Pat.] Kl. 22g vom 4/2. 1923, ausg. 13/9. 1924. — C. **1925**. II. 1408.) MAI.

Henry J. Nunan sr., Ardmore, Pennsylvania, V. St. A., *Poliermittel.* Es besteht aus einer Mischung von Antimonbutter, Leinöl, chines. Holzöl, Citronenöl, Cedernöl, Terpentinöl, Salzsäure, Oxalsäure, A. u. W. (**A. P. 1545272** vom 2/2. 1923, ausg. 7/7. 1925.) FRANZ.

Edzell N. Wyllie, Detroit, Michigan, V. St. A., *Reinigungs- und Poliermittel.* Es besteht aus einem Gemisch von W., Kreide, Schmieröl, Terpentinöl. (**A. P. 1545870** vom 29/10. 1923, ausg. 14/7. 1925.) FRANZ.

Benjamin Harrison Wright, New York, V. St. A., *Poliermittel.* Es besteht aus einer Mischung von Borax, gelbem Wachs, Paraffinöl, Petroleum u. W. (**A. P. 1550137** vom 5/8. 1921, ausg. 18/8. 1925.) FRANZ.

Ray E. Neidig, Moscow, Idaho, V. St. A., *Modelierfähige plastische Masse.* Man vermischt eine in W. unl. trockene Seife, die man aus Fettsäuren, Palmitinsäure, u. Metalloxyden erhalten kann, mit einem indifferenten Füllstoff, wie Schwefel, u. der erforderlichen Menge Mineralöl; die Mischung soll als Ersatz für *Knetton* verwendet werden. (**A. P. 1548058** vom 10/8. 1921, ausg. 4/8. 1925.) FRANZ.

Otto Heidemann und **Max John**, Bochum, *Mittel zur Zerteilung von Tropfen* auf Glasscheiben bestehend aus einem fl. bas. Stoff (Ton), W. u. Na_2CO_3. (**A. P. 1555852** vom 18/8. 1921, ausg. 6/10. 1925.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

J. M. Eder, *Zur Solarisation der photographischen Platte.* ARENS (Ztschr. f. physik. Ch. **114**. 337; C. **1925**. II. 630) hatte sich gegen den Einwand LÜPPO-CRAMERS gewandt, daß die Solarisation durch $NaNO_2$ verhindert wird. Er hatte gezeigt, daß auch mit $NaNO_2$ behandelte Platten solarisieren, daß die Solarisation nur durch die sichtbar werdende direkte Schwärzung verdeckt wird. Vf. bestätigt durch eigene Verss. den Befund von ARENS, betont aber, was auch aus den Angaben von ARENS hervorging, daß die Solarisation durch $NaNO_2$ wesentlich ver-

zögert wird. Ohne auf die übrigen Unterss. von ARENS u. SCHEFFERS (Ztschr. f. Physik **20**. 109; C. **1924**. I. 1475) einzugehen, stellt Vf. fest, daß die auf diesen Verss. basierten Folgerungen daher ihre Grundlage verlieren. (Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 293—98; Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **23**. 377—82. 1925.) LESZYNSKI.

J. M. Eder, *Magnesiumlicht für Sensitometrie photographischer Platten.* Vf. empfiehlt Sensitometrie mit Magnesiumlicht unter Anwendung eines farbigen EDER-HECHT-Graukeiles. Das nahezu kontinuierliche Mg-Licht ist dem Tageslicht ähnlich. 2 mg Mg-Band geben im Abstande von 3 m denselben photograph. Effekt wie eine HEFNER-Amylacetatlampe im Abstande von 1 m bei einer Belichtungszeit von 1 Minute. Besonders geeignet ist das neuerdings von den BOEHM-Werken, Berlin, hergestellte extra dünne Mg-Band. Nach der empfohlenen Methode kann man sich mit einer einzigen Aufnahme über Gradation u. Empfindlichkeit für die verschiedenen Spektralbereiche orientieren. Die Arbeit enthält eine Tabelle zur Red. der erhaltenen Sensitometerzahlen auf SCHEINER- u. HURTER-DRIFFIELD-Grade. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **23**. 383—88. 1925.) LESZ.

A. Hübl, *Die Praxis der Desensibilisation orthochromatischer Platten.* Die Grün- u. Gelbempfindlichkeit mit Eosin sensibilisierter Platten wird durch Phenosafranin u. Pinakryptolgelb völlig vernichtet. Auf andere Platten, insbesondere solche, die Tartrazin oder Pikrinsäure enthalten, üben Desensibilisatoren verhältnismäßig geringe Wrkg. aus. In diesem Fall kann 1. die Badezeit in der Desensibilisatorlsg. verlängert werden, 2. die Badelsg. konzentrierter angesetzt werden, 3. Desensibilisator zum Entwickler zugesetzt werden. Das sicherste jedoch ist, die gelbe Beleuchtung aufzugeben u. zu Orange oder Rot überzugehen. Bei den vom Vf. untersuchten Farbfiltern verhält sich die Sicherheit einer orthochromat. Platte gegen gelbes, orangefarbiges u. rotes Licht gleicher Helligkeit wie 1 : 4 : 60. Diese für nicht desensibilisierte Platten ermittelten Zahlen behalten ihre Gültigkeit für ungenügend desensibilisierte, so daß die Verwendung von rotem Licht für die Entwicklung ungenügend desensibilisierter orthochromat. Platten zu empfehlen ist. (Bull. Soc. franc. photographie [3.] **11**. 172—74. 1925.) LESZYNSKI.

Eugène Muller, *Laboratoriumsbeleuchtung mit „Virida"- und „Rubra"-Papieren.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Eignung der von der Firma LUMIÈRE u. JOUGLA in den Handel gebrachten Lichtfilterpapiere für die Entw. verschiedener französ. Handelsplatten, insbesondere für die Entw. desensibilisierter panchromat. u. orthochromat. Platten, wird untersucht. (Bull. Soc. franc. photographie [3.] **11**. 174—81. 1925.) LESZYNSKI.

P. Toulon, *Die Anwendung photoelektrischer Zellen in der Photographie.* Die Anwendung zur Best. der Helligkeit photograph. Objekte wird empfohlen u. beschrieben. Vf. schlägt vor, den Photostrom zur automat. Regulierung entweder der Blendenöffnung oder der Belichtungszeit auszunutzen. (Bull. Soc. franc. de photographie [3.] **11**. 168—72. 1925.) LESZYNSKI.

Eastman Kodak Co., übert. von: **John G. Capstaff**, Rochester, *Photographisches Verfahren.* Eine belichtete Platte, Film o. dgl., wird mit einem hohe Kontraste erzeugenden Entwickler behandelt, gewaschen u. dann nacheinander der Einw. von schwefelsaurer Permanganatlsg. u. einer Lsg. von $NaHSO_3$ oder von schwefelsaurer Dichromatlsg. u. einer Lsg. von Na_2SO_3 ausgesetzt. Hierauf wird so lange in einer verd. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ gebadet, bis nur noch auf den stärksten Lichtern ungel. Silbersalz vorhanden ist u. von neuem entwickelt. (**A. P. 1552791** vom 5/7. 1923, ausg. 8/9. 1925.) KÜHLING.

---

in Germany Schluß der Redaktion: den 28. Dezember 1925.