

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I.

Nr. 6.

10. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

—, *Sir George Beilby 1850 - 1924*. Nachruf. (Proc. Royal Soc. London Serie A 109. I—XVII.) HANTKE.

—, *Sir Thomas Edward Thorpe 1845—1925*. Nachruf. (Proc. Royal Soc. London Serie A 109. XVIII—XXIV.) HANTKE.

Em. Švagr, *Vorlesungsversuch zur Darstellung von Salpetersäure aus der Luft*. Eine möglichst einfache Apparatur zum Gebrauch an Mittelschulen wird beschrieben. (Chemické Listy 19. 128—29. 1925.) STOJANOVA.

Alfred Stock, *Der Triumph des Kohlenstoffes*. Hervorhebung des Unterschieds zwischen dem Kohlenstoff u. der Mannigfaltigkeit seiner Verb. u. den übrigen Elementen, der zwar kein prinzipieller, sondern nur ein größenmäßiger ist, u. der Bedeutung der Elektronenrkk. für die Erweiterung der Chemie nach verschiedenen Seiten. (Naturwissenschaften 13. 1000—1003. 1925. Berlin-Dahlem.) JOSEPHY.

Arnaldo Piutti, *Eine didaktische Darstellung der Elemente*. Die Elemente sind auf einer Spirale, an deren Anfang der H steht, derart angeordnet, daß die einzelnen Gruppen auf einzelne Radien zu liegen kommen. (Gazz. chim. ital. 55. 754—57. 1925.) GOTTFRIED.

Georg Joos, *Zur Frage nach der Natur der chemischen Bindung: der Bau von SiCl_4* . Auf Grund der Messungen von FOWLER (Philos. Transact. Roy. Soc. London A 225. 1; C. 1925. II. 889) über die Spektren von Si berechnet Vf. die beim Zusammentritt der Ionen Si^{++++} u. 4Cl^- freiwerdende Energie U zu 2307 Cal./mol. Andererseits läßt sich aus dem tetraedr. Modell des SiCl_4 dieselbe Größe als Summe der Potentiale aller zwischen den Ionen wirkenden Kräfte bestimmen. Die Entfernung der in den Ecken des Tetraeders befindlichen Cl-Ionen vom Mittelpunkt beträgt nach Krystallgitterberechnungen 2,59 Å. Mit Hilfe dieser Größe ergibt die Berechnung von U den Wert 2847 Cal./mol. Bei etwas (7%) größeren Dimensionen des Modells wird die Diskrepanz zwischen den beiden Werten verringert. Infolge verschiedener Unsicherheiten wird aber die Übereinstimmung als genügend bezeichnet. (Physikal. Ztschr. 26. 734—37. 1925. Jena, Phys. Inst. d. Univ.) HANTKE.

Léon Schames, *Über die Ableitung der Zustandsgleichung aus der spezifischen Wärme*. Nach Messungen von AMAGAT an Wasserstoff hat die Kurve der idealen Ausdehnung parabol. Charakter. Mit ihrer Hilfe gelangt Vf. zu einer Zustandsgleichung, deren Lsg. bei Kenntnis der spez. Wärme c_p prinzipiell möglich ist. (Physikal. Ztschr. 26. 731—32. 1925. Frankfurt a. M.) HANTKE.

Richard C. Tolman, *Über die Ableitung der Gleichung für den Temperatureffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1524; C. 1925. II. 2122.) Vf. leitet die Arrheniussche Gleichung:

$$-dC/dt = kC = k'e^{-(E/RT)}.C,$$

welche die Geschwindigkeit einer monomolekularen Rk. erster Ordnung in Abhängigkeit von der Temp. T u. der Aktivierungsenergie E darstellt, ab, ohne besondere Voraussetzungen über die Geschwindigkeit u. den Mechanismus der Aktivierung zu machen. Es wird nur vorausgesetzt, daß die unaktivierten Moll. sich

in einem statist. Gleichgewicht befinden, u. daß die spezif. Geschwindigkeiten, mit denen die Moll. von einem Zustand in einen anderen übergehen, durch den Verlauf der Rk. nicht beeinflußt werden. — Die Gleichung:

$$-dC/dt = kCC' = kT^{1/2} e^{-[(E+E')/RT]}.CC',$$

welche die Rk.-Geschwindigkeit einer bimolekularen Rk. zweiter Ordnung mit der Temp. u. der Aktivierungsenergie verbindet, wurde sowohl unter der Voraussetzung, daß die Moll. bereits vor dem zur Rk. führenden Zusammenstoß aktiviert waren, als auch unter der Voraussetzung, daß Aktivierung u. Rk. an denselben Zusammenstoß gebunden sind, abgeleitet. Zwischen den beiden verschiedenen Voraussetzungen über den Aktivierungsmechanismus bei bimolekularen Rk. liefert die Arbeit also keine Entscheidung. Vf. neigt jedoch dazu, der ersten Annahme die größere Wahrscheinlichkeit zuzusprechen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2652—61. 1925. Pasadena [Cal.], Inst. of Technol.) JOSEPHY.

Ignacio Puig, *Bestimmung der Koeffizienten in den chemischen Reaktionen durch positive und negative Valenzen. Fortsetzung von S. 1094.* Die im 1. Teil der Arbeit gegebenen Regeln werden angewandt zur Best. der Valenzen von Metalloiden oder Metallen, die in Verb. mit Sauerstoff einen Teil des Anions bilden. Daraus werden die Koeffizienten der betr. Stoffe in den in Frage kommenden Rk. ermittelt. Dieses Verf. zur Feststellung der Valenzen wird dann auf andere zusammengesetzte Anionen ausgedehnt, in denen an Stelle von Sauerstoff andere Elemente auftreten. Auch einige Reaktionsgleichungen aus der organischen Chemie werden nach dieser Methode abgeleitet. Sodann bespricht Vf. einige Ausnahmen von den Regeln zur Koeffizientenbest., zu denen besonders die Stoffe, in denen 2 Sauerstoff- oder Schwefelatome untereinander gebunden sind, gehören. (Quimica e Industria 2. 309—12. 1925. Tortosa.) HANTKE.

H. Krpelka und N. Nikolič, *Revision des Atomgewichtes des Aluminiums (III). Analyse des Aluminiumchlorids.* Die vorläufigen Resultate von RICHARDS-KRPELKA, erhalten bei der Analyse des $AlBr_3$ — At.-Gew. 26,963 — werden bestätigt. (Chemické Listy 19. 158—63. 1925.) STOJANOVÁ.

K. C. Kar, *Die kinetische Theorie der Kompressibilität der Lösungen und binären Flüssigkeitsgemische. II. (I. vgl. Physikal. Ztschr. 26. 465. 1925; C. 1925. II. 2042.)* Für verd. Lsgg. wird eine Gleichung von der Form $\beta_k = \frac{1}{1 + 3k} \cdot \beta_0$

aufgestellt, in der β die kub. Kompressibilität, k die Konz. des gel. Stoffes darstellen. Die Indices k u. 0 beziehen sich auf Lsg. bzw. Lösungsm. Die mit dieser Formel für einige Salzlsgg. berechneten β -Werte werden den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt, mit denen sie in gutem Einklang sind. — Für Chloroform-Schwefelkohlenstoff- u. Essigsäure-Wassergemische werden ebenfalls die Kompressibilitäten ermittelt. Im ersten Fall (nicht mischbar) paßt sich die Gleichung den Beobachtungen gut an, im 2. Fall (mischbar) zeigen sich erhebliche Differenzen mit den Tatsachen, welche durch die auf verd. Lsgg. begrenzte Gültigkeit der Formel ihre Erklärung finden. (Physikal. Ztschr. 26. 737—39. 1925. Kalkutta.) HAN.

Ricardo Gans, *Eine Bemerkung über pseudoisotrope und pseudoflüssige Körper.* Vf. beantwortet die Frage, ob es pseudoflüssige Körper gibt, d. h. makroskop. fl. Substanzen, die aus ungeordneten festen Krystallen bestehen, verneinend. Aus seinen Berechnungen geht vielmehr hervor, daß ein „pseudoflüssiger“ Körper schon mikroskop. eine Fl. ist, u. daß ein fester Körper, der aus ungeordneten Krystallen besteht, immer einem isotropen Körper äquivalent ist. (Contribución al Estudio de las ciencias fis. y mat. 3. 435—40. 1925.) HANTKE.

Ernest Sydney Hedges und James Eckersley Myers, *Die periodische Krystallisation reiner Stoffe.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 1013; C. 1925. II.

392.) Vff. beobachteten mkr. rythm. Krystallisation von *Cr-Alaun* u. *Ba(NO₃)₂*, wenn sehr dünne Häute ihrer wss. Lsgg. schnell eingedunstet werden; Cr-Alaun tritt dabei in der metastabilen, sphärolith. Form auf. Die period. Krystallisation von *Benzoessäure* aus $H_2SO_4 + A.$ ist dagegen nicht nur ein Oberflächeneffekt. Werden 5 g Benzoessäure mit 12–20 ccm einer Mischung gleicher Voll. H_2SO_4 u. A. erwärmt u. langsam abkühlen lassen, so bilden sich in der ganzen M. wie Zwiibelschalen angeordnete, bis zu 1 em entfernte Krystallschichten aus. Vff. halten es für wahrscheinlich, daß period. Phänomene allgemein an die Ggw. metastabiler Systeme gebunden sind. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2432–34. 1925. Manchester, Univ.)

KRÜGER.

Robert Walter, *Zur Kenntnis der flüssigen Mischkrystalle*. Während die Erscheinung, daß zwei an sich nicht krystallin-flüssige (im folgenden kr.-fl. abgekürzt) Substanzen im Gemisch kr.-fl. Erscheinungen zeigen können, als ein Beweis für die Natur kr.-fl. Phasen als Emulsionen (vgl. G. TAMMANN, Aggregatzustände, Leipzig 1922, S. 286) angesehen wurden, konnte durch vorliegende Verss. das Auftreten kr.-fl. Eigenschaften bei der Mischung von Substanzen als eine Folge von Mischkrystallbildung zweier latenter kr.-fl. Phasen erwiesen werden. — Der gesuchte latente F. I (t_1) eines Körpers ergibt sich aus dem bekannten F. I (t_2) eines beigemischten chem. ähnlichen Stoffes u. dem gefundenen F. I. des Gemisches (t_m) nach der Formel $t_1 = t_2 - [100(t_2 - t_m) : c_1]$, wenn c_1 die molekulare Konz. des untersuchten Körpers in Mol.-% bezeichnet. — Das Auftreten kr.-fl. Eigenschaften bei Gemischen von an sich nicht kr.-fl. Substanzen läßt sich folgendermaßen erklären: Die Substanzen, die solche Gemische geben, sind sehr gut krystallisierende Stoffe, meist arom. Carbonsäuren, die eine Unterkühlung ihrer Schmelze nicht zulassen. Eine ihnen etwa eigentümliche monotrope kr.-fl. Phase, die nach ihrer chem. Konst. wohl zu erwarten ist, bleibt infolgedessen latent, wenn auch ihr F. gar nicht tief unter der festen Phase liegt. Werden nun 2 chem. ähnliche Substanzen dieser Art gemischt, so kann der Misch-F. der festen Phasen, der ja in den meisten Fällen gegen die FF. der reinen Komponenten erniedrigt ist, unter den Misch-F. der kr.-fl. Phasen sinken, der bei chem. verwandten Körpern zwischen den beiden latenten kr.-fl. FF. der reinen Komponenten liegt; ein solches Gemisch wird dann enantiotrop kr.-fl. erscheinen. — Die Versuchsergebnisse sind in 3 Tabellen zusammengestellt, die aus dem Original zu erschen sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2303–10. 1925. Halle a. S., Univ.)

BUSCH.

S. Valentin, *Über die Löslichkeit der Edelgase in Wasser*. Es wurde die Löslichkeit von Ne in einem Gemisch von 30% He u. 70% Ne neu bestimmt. Infolge der geringen Löslichkeit des Gemischs konnte nur die Größenordnung u. der Gang mit der Temp. festgestellt werden. Ne u. wahrscheinlich auch He zeigen Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temp., u. zwar läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit ausdrücken durch die Gleichung $T^2 \frac{d \log l}{dT} = a_0 + a_1(T - 273)$;

worin l die Ostwaldsche Löslichkeit, a_0 u. a_1 Konstante, deren Werte mit dem At.-Gew. in Beziehung stehen, bedeuten. Wahrscheinliche Werte für die Löslichkeit von Ne in W. sind bei 0° 0,022; 17° 0,018; 45° 0,013 u. für He bei 0° < 0,012; 17° < 0,011 u. 45° < 0,010. (Die Preuß. Bergakademie zu Clausthal. Festschrift. 1925. 414–28. Sep.)

ENSZLIN.

Fritz Ephraim und **Ernst Seger**, *Besteht ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Festigkeit der Krystallwasserbindung? Nachgeprüft an Salzen aromatischer Sulfonsäuren*. Ein solcher Zusammenhang schien möglich bei der Auffassung der Löslichkeit als Folge der Umhüllbarkeit der Salzmoll. mit H_2O -Moll. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1530; C. 1923. III. 598). Bei besonders fest gebundenen Krystallwassermoll. sollte die Bindung von „Wasserschwänzen“ wegen

des Dipolcharakters des W. begünstigt sein. Wie aus Tabellen u. Kurven im Original hervorgeht, ist bei der *Benzolsulfonsäure* u. *Naphthalin-2-sulfonsäure* in der Tat ein leidlicher Parallelismus zu erkennen, jedoch in umgekehrter Richtung, als erwartet worden war: nicht die am leichtesten, sondern die am schwersten l. Salze halten das Krystallwasser am festesten. Die Salze der *Naphthalin-1-sulfonsäure* verhalten sich umgekehrt, hier sind diejenigen am leichtesten l., die bei der 2-Säure am schwersten l. sind; der Parallelismus zwischen Haftfestigkeit des Krystallwassers u. Löslichkeit ist hier noch weniger ausgeprägt. Ein Einfluß des Atomvol. des Metalls auf die Haftfestigkeit der Neutralteile, wie bei den Ammoniakaten, wird bei den Hydraten nicht gefunden. Während bei den Ammoniakaten die Anziehung der NH_3 -Moll. überwiegend durch das Metallatom stattfindet, greift bei den Hydraten auch der Säurerest an den H_2O -Moll. mit an, so daß sich die „Wasserschwänze“ ebenso gut am O-Atom des Krystallwassers ansetzen können, das sich am Kation befindet, wie an den H-Atomen, die am Anion haften. Bei parallelem Verlauf dürfte das Solvatwasser überwiegend dem Kation, bei entgegengesetztem dem Anion zugeordnet sein. — Die Löslichkeitskurven der Salze der Benzolsulfon- u. Naphthalin-2-sulfonsäure verlaufen bis 80° ungeknickt (mit Ausnahme des Cu-Salzes der ersteren Säure) u. überschneiden sich niemals. Die Löslichkeit nimmt ab in der Reihenfolge: Cu, Cd, Zn, Mn, Ni, Mg, Co; bei der Naphthalin-1-sulfonsäure (nur bei 17° bestimmt) dagegen: Mg, Co, Ni, Cu, Cd, Zn, Mn. Man kann die Salze in 3 Gruppen teilen, ll.: Cd, Cu; zl.: Mn, Zn; wl.: Mg, Co, Ni. Innerhalb dieser Gruppen kann Platztausch stattfinden. — Die relative Haftfestigkeit des W. wurde in heizbaren Exsiccatoren über P_2O_5 bestimmt. — Benzolsulfonsaure Salze (vgl. EPHRAIM u. PFISTER, *Helv. chim. Acta* 8. 229; C. 1925. II. 180). Es wurde auch ein Cd-Salz mit $6\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Sämtliche Salze sind bei 75° völlig entwässert. Die H_2O -Abgabe verläuft stets bei einer Temp. zu Ende. Nur das Cu-Salz gibt einen Teil bei niedriger Temp., den Rest erst bei 75° ab; damit hängt zusammen, daß seine Löslichkeitskurve bei ca. 50° einen Knick aufweist. Die Geschwindigkeit der Entwässerung ist recht verschieden. Die am schwersten zu entwässernden Salze (Co, Ni) nehmen wasserfrei das W. aus der Luft am schnellsten wieder auf. — Naphthalin-2-sulfonsaure Salze (EPHRAIM u. PFISTER). Das Cu-Salz liefert bei andauerndem Erhitzen mit W. ein bas. Salz; es ist auch das einzige, das nicht in einer Stufe entwässert wird, verliert bis 80° $4\text{H}_2\text{O}$ (Färbung weiß), bei 130° den Rest (Färbung citronengelb). Auch das Mg-Salz wurde mit $6\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Im Einklang mit der schwachen Färbung der Salze tritt eine Anzahl von Ionenrck. mit Verzögerung ein, z. B. die Fällung des Cu-Salzes mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Wiederaufnahme des W. durch die entwässerten Salze wie bei der vorigen Säure. — Naphthalin-1-sulfonsaure Salze (vgl. FIERZ u. WEISSENBACH, *Helv. chim. Acta* 3. 312; C. 1920. III. 383). Können auch aus dem Ba- oder Na-Salz u. Metallsulfaten erhalten werden u. bilden feine Blättchen, Co-, Mg- u. Cu-Salz (grau) auch grobe Nadeln. Alle Salze enthalten $6\text{H}_2\text{O}$. Ihre Löslichkeit bei 17° gibt folgende Tabelle wieder (Normalität = Grammatom Metall pro

Salz von	g wasserfreies Salz im Liter	Normalität	Salz von	g wasserfreies Salz im Liter	Normalität
Mg	69,78	0,1591	Cd	45,08	0,0856
Co	64,17	0,1356	Zn	6,59	0,0137
Ni	49,78	0,1052	Mn	4,79	0,0102
Cu	46,47	0,0972			

Liter). Die Salze des Cd, Mg, Ni, Co geben das W. bei 90° noch nicht völlig ab, so daß im Trockenschrank weiter erhitzt werden mußte. Das Cd-Salz erlitt jedoch

keinen Gewichtsverlust mehr, Ni- u. Co-Salz zersetzten sich. Die Wasseraufnahme der entwässerten Salze erfolgt viel langsamer als bei den anderen Säuren. (Helv. chim. Acta 8. 724—39. 1925. Bern, Univ.) LINDENBAUM.

I. M. Kolthoff, *Die Erklärung der Neutralisationskurven von Mischungen von Borsäure mit mehrwertigen Alkoholen*. Durch geeignete Umformung kann man aus den Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes u. der Neutralisationskurve einbas. komplexer Säuren den Dissoziationsgrad u. den Grad der Komplexbildung errechnen. Ausgehend von den Unterss. von VERKADE (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 879; C. 1925. I. 849) u. VAN LIEMPT (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 358; C. 1921. IV. 226) ergibt sich für den Dissoziationsgrad in Lsgg., welche H_3BO_3 u. weniger als 20% Glycerin enthalten, der Wert $3 \cdot 10^{-7}$ u. für den Grad der Komplexbildung ungefähr der Wert 0,9. Andere mehrwertige Alkohole bilden mit H_3BO_3 nur mehrbas. komplexe Säuren, die auf ein Mol. Alkohol mehrere Mole H_3BO_3 enthalten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 975—82. 1925. Utrecht, Univ.) ENSZLIN.

Arthur E. Hill und Frederick W. Miller jr., *Ternäre Systeme*. III. *Silberperchlorat, Toluol und Wasser*. (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1132; C. 1924. II. 1306.) Die Löslichkeit von $AgClO_4$ in Toluol wurde zwischen $-73,5$ u. $+75^\circ$ bestimmt, sie beträgt bei 25° 50,3%. Unterhalb von $22,6^\circ$ besteht der Bodenkörper aus $AgClO_4 \cdot C_6H_6$. Das ternäre System $AgClO_4$ -Toluol-W. wurde von seinem Eutekticum bei -94° bis zu $+91,75^\circ$ untersucht. Es wurden 7 Quintupelpunkte bestimmt u. 20 Gleichgewichte mit 4 Phasen gefunden. Die Löslichkeit des $AgClO_4$ in Toluol nimmt mit dem Wassergehalt zu, ebenso die des Hydrats $AgClO_4 \cdot H_2O$ (vgl. Tabellen u. graph. Darst. im Original). (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2702—12. 1925. New York [N. Y.], Univ.) JOSEPHY.

P. Ramdohr, *Beobachtungen an Magnetit, Ilmenit, Eisenglanz und Überlegungen über das System $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$* . Um die Mischbarkeit im System $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$ aufzuklären, wurde eine große Anzahl von Mineralien, besonders Ausscheidungen in Eruptivgesteinen mkr. untersucht. Im Teilsystem $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ ist zwischen Hämatit u. Magnetit eine beträchtliche Mischungslücke. Eine Mischbarkeit auf beiden Seiten des Systems von wenig Prozenten scheint wahrscheinlich. Die natürlichen Magnetite sind oft mechan. Gemenge von Fe_3O_4 u. Fe_2O_3 , sie sind zum Teil martisiert. Im Teilsystem $Fe_3O_4-FeTiO_3$ ist bei der Bildungstemp. sowohl von der Seite des Magnetits wie der des Ilmenits weitgehende Mischbarkeit vorhanden, welche bei Titanomagnetitmischkrystallen bei rascher Abkühlung beliebig lange erhalten bleibt, während bei langsamer Abkühlung Entmischung unter B. von innigen Verwachsungen von Magnetit u. Ilmenit eintritt. Bei gewöhnlicher Temp. sind einige % $FeTiO_3$ in Magnetit u. Fe_3O_4 im Ilmenit l. Im System $FeTiO_3-Fe_2O_3$ ist bei hoher Temp. unbeschränkte Mischbarkeit vorhanden. Die Mischkrystalle sind bei rascher Abkühlung ebenfalls unbeschränkt haltbar, bei langsamer tritt Entmischung ein, aber schwerer als im vorigen System. Fe_2O_3 -arme Krystalle sind deutlich zonar gebaut, woraus geschlossen wird, daß der F. des reinen $FeTiO_3$ niedriger ist als der Fe_2O_3 -haltiger Mischkrystalle. Zu genauen Unterss. über die Systeme $FeTiO_3-TiO_2$ u. $TiO_2-Fe_2O_3$ reichte das Material nicht aus. (Die Preuß. Bergakademie zu Clausthal. Festschrift. 1925. 307—41. Sep.) ENSZLIN.

F. Zambonini und B. G. Levi, *Untersuchungen über den Isomorphismus der Molybdate der seltenen Erden mit denen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleies*. II. (I. vgl. S. 573.) Messungen über die Struktur der Molybdate des Ca, Sr, Ba u. Pb. (Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [6] 2. 225—30. 1925.) GOTTFRIED.

F. Zambonini und G. Carobbi, *Die Doppelsulfate der seltenen Erdmetalle und der Alkalimetalle*. III. *Doppelsulfate des Lanthans und Natriums*. (H. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5]. 33. II. 246; C. 1925. I. 1576.) Bei der Unters. des Systems $La_2(SO_4)_3-Na_2SO_4-H_2O$ erhielten Vff. bei 25° nur ein Doppelsalz von der

Zus. 1—1—2. Die Verb. ist stabil in Berührung mit einer Lsg., die 0,13—16,28% Na_2SO_4 u. 0—0,19% $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ enthält. Bis zu einer Temp. von 150° verliert das Salz das Krystallwasser nicht; der Verlust an W. beträgt etwa 0,5%, d. i. soviel, als bei den Analysen des Salzes an W. zuviel gefunden wurde; es handelt sich dabei wahrscheinlich um hygroskopisches W. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 300—02. 1925.)

GOTTFRIED.

G. Scagliarini und E. Brasi, *Additionsverbindungen der Halogenide des Zinns und Titans mit organischen Basen*. Dargestellt wurden folgende Verb.: $4\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ (Coffein) $\cdot \text{CHCl}_3$; $2\text{SnBr}_4 \cdot 3\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 3\text{CHCl}_3$; $\text{SnJ}_4 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (Hexamethylentetrammin) $\cdot 5\text{CHBr}_3$; $\text{SnJ}_4 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 8\text{CHBr}_3$; $\text{TiCl}_4 \cdot 12\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4 \cdot 3\text{CHCl}_3$; $\text{TiJ}_4 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 5\text{CHBr}_3$. Die Darst. geschah so, daß eine k. gesätt. Lsg. der Base in Chlf. bzw. Bromoform mit einer ebenfalls k. gesätt. Lsg. des Metallhalogens in denselben Lösungsm. gemischt wurden, worauf sofort die Abscheidung der Additionsverb. erfolgte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 269—74. 1925.)

GOTTFRIED.

W. Althammer, *Über die graphische Darstellung quaternärer und quindärer Systeme*. Vf. betrachtet die graph. Darst. quaternärer u. quindärer Systeme unter Voraussetzung von konstantem Druck u. Temp. Es zeigte sich, daß die Darst. in Form eines gleichseitigen Dreiecks vor der eines Quadrates im allgemeinen vorzuziehen ist, da die Konjugationslinien im ersten Falle gerade Linien, im zweiten Hyperbeln sind. Nur bei reziproken Salzpaaren sind beide Arten gleichwertig. (Kali 19. 197—200, 223—26. 1925. Staßfurt-Leopoldshall.)

LÜDER.

Wilhelm Traube und Willi Lange, *Beiträge zur Kenntnis der Reduktions-, Oxydations- und Autoxydationsvorgänge*. A. *Über die reduzierenden Wirkungen der Chromoxydulverbindungen*. (Nach Verss. von Richard Stahn.) Besonders wirksame Reduktionsfähigkeit zeigt das durch ganz allmählichen Zusatz von NaOH oder NH_3 zu einer möglichst neutralen Chromochlorid- oder -sulfatlsg. gefüllte Chromoxydulhydrat. Die Fl. darf dabei erst zum Schluß alkal. werden. Es gelingt so, auch Säuren, die sonst relativ beständige Chromsalze bilden, durch Chromoxydul zu reduzieren. — Oxalsäure wurde mit Chromosulfatlsg. u. NH_3 -Fl. am Rückflußkühler zu Glykolsäure reduziert, die als Ba-Salz isoliert wurde. Ausbeute, auf CrSO_4 berechnet, 26%. — Kaliumcyanid gab, mit CrCl_2 u. einem Überschuß NaOH eingekocht, Methylamin neben etwas NH_3 (aus hydrolyt. Spaltung der HCN), die in HCl aufgefangen wurden. Ausbeute, auf CrCl_2 bezogen, 44% Methylaminchlorhydrat. — Kaliumrhodanat wurde unter denselben Bedingungen zu H_2S u. Methylamin reduziert. — Kaliumazid u. CrCl_2 geben schon bei 0° heftige Gasentwicklung. Unter Zugrundelegung der Zers.-Gleichung $\text{N}_3\text{H} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{NH}_3$ wurden bei einem Vers. 94,2% NH_3 u. 86,5% N_2 der Theorie gemessen. — Mit überschüssiger Chloressigsäure gekocht, zeigt sich neutrale CrSO_4 -Lsg. vollständig oxydiert, ohne daß sich H_2 entwickelt. Die Lsg. enthält neben HCl erhebliche Mengen Essigsäure. Aus 1 g Monochloressigsäure konnte 0,5 g Ag-Acetat erhalten werden. — 4,5 g Benzaldehyd gaben nach 8 std. Kochen mit CrCl_2 -Lsg. 1 g Benzylalkohol.

B. *Über die durch Ferrohydroxyd und Ferrocyanat in Anwesenheit von Palladium bewirkte Zersetzung des Wassers*. (Teilweise nach Verss. von Richard Justh.) Mangano- u. Stannoverbb. sind nicht geeignet, bei Ggw. von Platinmetallen u. Temp. bis 100° W. zu zersetzen. Dagegen sind sd. Lsgg. von FeSO_4 , denen ca. 90% der zur quantitativen Ausfällung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ berechneten Menge NaOH zugesetzt sind, in Ggw. kleiner Mengen Pd (1 mg) befähigt, soviel W. zu zersetzen, daß $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu Fe_2O_3 oxydiert wird. Die äquivalente Menge H_2 wird frei u. gemessen, wobei sich im Durchschnitt vieler Verss. 92—93% der Theorie ergaben. Wenn Soda zur Fällung verwendet wurde, war der H_2 CO_2 -haltig. Die vollständige Oxydation erforderte bei 1 g FeSO_4 ca. $1\frac{1}{4}$ Stdn. Wahrscheinlich ist das Pd

chem. aktiv beteiligt in dem Sinne, daß erst die exotherm verlaufende Entstehung von Pd-Wasserstoff die W.-Zers. durch $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ermöglicht. Das durch Sättigung des Pd mit H_2 eingetretene Gleichgewicht wird während der langen Versuchsdauer durch Dissoziation u. Entweichen von H_2 gestört, wodurch Gelegenheit zu neuer W.-Zers. gegeben wird. Nachgewiesen wurde, daß die Zers. von der Pd-Menge abhängig ist u. daß ein mit H_2 noch nicht gesätt. Pd-Mohr beim Kochen mit W. bis zu einer bestimmten Grenze kontinuierlich H_2 abgibt.

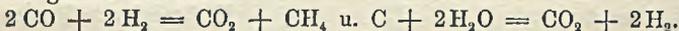
C. *Über das Verhalten des Kohlenoxyds zu Wasser bei Gegenwart von Palladium.* Die Annahme einer wasseranlagernden Wrkg. von Pd, wie sie WIELAND zur Erklärung der sauerstofffreien Oxydation von CO unter vorübergehender B. von Ameisensäure macht, erscheint den Vff. zu wenig begründet u. sie wiederholen die Wielderschen Verss. unter Bedingungen, die quantitative Abfangung evtl. gebildeter Ameisensäure gestatten. Anstatt mit W. lassen die Vff. CO u. Pd-Wasserstoff mit wss.-alkohol. NaOH reagieren, nachdem in Vorverss. festgestellt wurde, daß Na-Formiat unter gleichen Bedingungen in N_2 -Atmosphäre geschüttelt, keine Veränderung erleidet. Beim Schütteln obigen Systems mit CO tritt reichliche Carbonatbildung auf. Der Pd-Wasserstoff nimmt noch mehr H_2 auf, aber es findet sich keine Spur von Ameisensäure, bezw. wenn der Lsg. vor dem Schütteln bereits Formiat zugesetzt war, findet sich dieselbe Menge nach Beendigung des Vers. wieder. — Quantitative Unstimmigkeiten (zuviel H_2 u. zu wenig CO_2) werden folgendermaßen erklärt. Der Überschuß des beim Ausglühen des Pd-Mohrs erhaltenen H_2 über die nach $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ berechnete Menge rührt von Oxydation des A. her. In mehreren Verss. wird aber nachgewiesen, daß dabei keine Spur von CO_2 entsteht. Das Manko an CO wird durch die starke Absorptionsfähigkeit von Pd, gleichgültig ob H_2 -haltig oder nicht, für CO erklärt. Die Vers.-Ergebnisse HARBECKS u. LUNGES werden für feuchten Pd-Mohr u. feuchte Gase bestätigt. Da im Verhältnis zur nachfolgenden Oxydation die Aufnahme des CO sehr rasch erfolgt, kann bei der 1—2 Stdn. währenden Vers.-Dauer nicht die ganze, durch Verringerung des CO-Vol. festgestellte CO-Menge wieder abgegeben u. oxydiert werden. Auch beim Ausglühen des feuchten, CO u. H_2 enthaltenden Pd-Mohrs wird die Differenz an CO nicht quantitativ zurückgewonnen, da ein Teil sich nach $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ umsetzt. Die Angabe WIELANDS, daß beim Glühen von Pd-Wasserstoff im CO_2 -Strom erhebliche Mengen CO gebildet werden, konnte mit feuchten Materialien nicht bestätigt werden. Die Vff. sind vielmehr der Ansicht, daß das von WIELAND gefundene CO vorher im Pd-Mohr absorbiert war. — Die Ansicht der Vff. über die durch *Luftsauerstoff* erfolgende Oxydation von CO bei gewöhnlicher Temp. ist die, daß die Ggw. von Pd die Sauerstoffmoll. aktiviert, so daß direkte Oxydation eintritt, ohne den Umweg über die viel langsamer verlaufende W.-Zers. in gekoppelter Rk. mit Entstehung von Pd-Wasserstoff.

D. *Über die Autoxydation aliphatischer, Kupfer in komplexer Bindung enthaltender Amino- und Polyhydroxyilverbindungen.* (Nach Verss. von P. Baumgarten.) Die Moll. des NH_3 , der Amine, aliphat. Aminosäuren u. aliphat. Polyhydroxyverbindb., erlangen die Fähigkeit zu Autoxydation, wenn sie Cu bezw. CuO in komplexer Form in sich aufnehmen. Voraussetzung ist eine gewisse OH' -Konz. Der Luftsauerstoff kann in seinen oxydativen Wrkgg. nicht durch gebundenen O_2 ersetzt werden, abgesehen von den stärksten Oxydationsmitteln. Ammoniakal. CuO-Lsg. gibt bei Luftabschluß u. 36—40° selbst mit Chlorat, Chromat u. Nitratslsgg. kein Nitrit. Dagegen ist das Zustandekommen der Autoxydation nicht an fixe Alkalien oder Erdalkalihydroxyde gebunden. Diese, als OH' -Lieferanten, können durch organ. NH_4 -Basen ersetzt werden. Wenn *Glycerin* in 10%ig. Tetraäthylammoniumhydroxydlsg. nach Zusatz von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit O_2 geschüttelt wird, so wird reichlich

O₂ absorbiert. Dabei entstehen keine CO₂ u. Oxalsäure, wie bei Verwendung von Ba(OH)₂, sondern nur *Ameisensäure*. Auch aus *Mannit* konnte nach gleicher Behandlung nur diese Säure isoliert werden. — *Glykollkupfer* gab bei Oxydation durch Luftsauerstoff in Cu(OH)₂-haltiger (C₂H₅)₄-NOH-Lsg. NH₃, CO₂ u. Ameisensäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2773—90. 1925. Berlin, Chem. Univ.-Inst.)

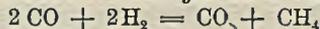
HARMS.

Kshitindra Mohan Chakravarty und Jnanendra Chandra Ghosh, Katalytische Bildung von Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. I. u. II. Mitt. Für die Rk. $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ wird ein Katalysator hergestellt, der bei Anwendung des stöchiometr. Verhältnisses der Gase seine Aktivität monatelang unverändert erhält. Er besteht aus *Zuckerkohle* u. *Ni* u. wird dargestellt durch Erhitzen einer Mischung von konz. Zuckerslg. u. Ni-Acetatslg. bei Luftabschluß bis zur vollständigen Verkohlung des Zuckers u. nachfolgender Reduktion des Prod. mit H₂ bei 250°. Dieser Katalysator, dessen Wrkg. durch *Cerocyd* noch erhöht wird, unterdrückt gänzlich die Rk. $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ u. verhindert dadurch das Absetzen von C auf der Ni-Oberfläche u. die damit verbundene Giftwrkg. Durch Variation der Gasströmungsgeschwindigkeit wird festgestellt, daß eine krit. Geschwindigkeit existiert, unterhalb derer in den Reaktionsprodd. kein CO auftritt. Sie steigt mit steigender Reaktionstemp. Bei der Rk. wird im untersuchten Temp.-Intervall (300—400°) ein erheblicher Betrag CO₂ (bis 10%) gebildet. Dieser Vorgang verläuft gemäß den Rkk.:



Für die Gleichgewichtsänderungen werden entsprechend den in Frage kommenden Rkk. nach dem 3. Hauptsatz Gleichungen aufgestellt.

II. *Herstellung von methanreichen Heizgasen.* Zur Umwandlung von *Blauwassergas* (CO-reich) in *carburiertes Wassergas* nach der Gleichung:



wird der Einfluß von *Zucker-Ni-Katalysator* u. die Wrkg. des Zusatzes von anderen die Rk. befördernden Substanzen (Promoter) studiert. Als besonders geeignete Promoter erweisen sich bei der Benutzung von *Zuckerkohle Cerocyd* u. *Vanadinsäure* mit einer oberen Temp.-Grenze von 500°. Neben diesen beiden Substanzen ist auch *Fe₂O₃* von förderndem Einfluß, doch verläuft in diesem Fall die Rk. teilweise nach der Gleichung: $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Die bei 406° u. ziemlich großer Strömungsgeschwindigkeit erhaltenen Gasmischungen haben ungefähr die Zus. des carburierten Wassergases, sie enthalten nur beträchtlich mehr CO₂, so daß ihre Verbrennungswärmen unterhalb der von carburiertem Wassergas liegen. Die gesamte Rk. verläuft zu gewissen Teilen nach den bereits angeführten Rkk., deren Anteil auf Grund der Verss. berechnet wird. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 2. 150—56. 157—64. 1925. Dacca, Univ.)

HANTKE.

Jnanendra Chandra Ghosh und Jogendra Nath Chakravarty, Die Dehydrierung von Methylalkohol und Formaldehyd mit Kupfer als Katalysator. Eine Studie der Gleichgewichtsbedingungen des Systems: $\text{HCHO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$. In einem elektr. Ofen, in dem sich in einem Glasrohr mit Cu-Formiat getränkter Bimsstein befand, wurde nach Reduktion des Formiats zu Cu Dampf von *Methylalkohol* für längere Zeit auf eine bestimmte Temp. (150—340°) erhitzt. Nach Einstellung des Gleichgewichts, das an einem Manometer beobachtet wurde, wurde die Analyse der Dämpfe auf H₂, CH₄, CO, CO₂, CH₃OH u. CH₂O vorgenommen. Hieraus wurde der Partialdruck jeder dieser Substanzen im Gasraum ermittelt. Aus den Gleichungen: $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CHOH} + \text{H}_2$ u. $\text{CHOH} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ wurden die Reaktionskonstanten berechnet. Unter Zugrundelegung der 1. Gleichung ergibt sich keine befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachteten u. den nach der Nernstschen Formel berechneten Werten. Dagegen steht die aus den Partialdrucken nach der

2. Gleichung berechnete Konstante in bestem Einklang mit der unter Benutzung der Formel $\log K_p = -11800/4,571 T + 1,75 \log T - 0,001 T + 0,3$ erhaltenen Werte. In dieser Gleichung ist für die *chemische Konstante des CO* der Wert von 2,7 benutzt worden. Vf. schließen aus ihren Verss., daß die Dehydrierung von CH_2O reversibel ist, während die Gleichgewichtsbedingungen für die Dehydrierung von CH_3OH nicht mit dem in üblicher Weise hergestellten Cu-Katalysator festgelegt werden können. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 2. 142—49. 1925.) HAN.

Gordon William Dorrell, *Die Katalyse der Reaktion zwischen Äthylalkohol und Ammoniak durch Aluminiumoxyd*. Vf. untersucht die B. von $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ aus A.-Dampf u. NH_3 , indem er ein h. Gemisch beider Gase mit N_2 über Al_2O_3 leitet, in Abhängigkeit von Temp., Berührungsdauer u. Mengenverhältnis der reagierenden Bestandteile. Der Katalysator wurde aus einem durch NH_3 gefüllten Hydroxyd durch stufenweises Glühen bereitet. Die optimale Temp. der Aminbildung ist 300° . Mit sinkender Strömungsgeschwindigkeit der Gase fällt die Ausbeute, da $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ selbst unter den Versuchsbedingungen in beträchtlichem Maße in C_2H_4 u. NH_3 zerfällt; eine Zers. des NH_3 durch den Katalysator findet nicht statt. Erhöhung des Verhältnisses A. : NH_3 begünstigt die Entstehung sekundärer u. tertiärer Amine. NH_3 wird durch frisch hergestelltes Al_2O_3 beträchtlich adsorbiert; Vergiftung des Katalysators tritt nicht ein, dagegen wurden bisweilen Aktivierungserscheinungen beobachtet. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2399—2407. 1925.) KRÜGER.

Oswald Silberrad und Charles A. Silberrad, *Selen als Chlorüberträger*. (Vgl. O. SILBERRAD, C. A. SILBERRAD u. PARKE, Journ. Chem. Soc. London 127. 1724; C. 1925. II. 2195.) SeCl_4 wirkt, entgegen den Angaben der Literatur, bei der Chlorierung von sd. Toluol im Dunklen oder im Licht als Chlorüberträger; es begünstigt die Kernsubstitution gegenüber der Seitenkettensubstitution u. erhöht auch etwas die Gesamtmenge des in einer bestimmten Zeit eintretenden Cl. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2449—50. 1925. Buckhurst Hill [Essex], The Silberrad Research Labor.) KRÜGER.

George L. Clark, P. C. Mc Grath und M. C. Johnson, *Der Einfluß der X-Strahlen auf den Platinkontakt bei der katalytischen Reaktion der schwefligen Säure*. Vf. stellt zwecks weiterer Klärung der Arbeiten von SCHWARZ u. KLINGENFUSZ (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 472. 29. 470; C. 1923. I. 577. 1924. I. 392) Verss. über Veränderungen der katalyt. Wirksamkeit des *Pt-Kontaktes* bei der Oxydation von SO_2 zu SO_3 durch Behandlung mit X-Strahlen an. Die Versuchsanordnung wird in einzelnen beschrieben. Die Bestrahlung des Katalysators in trockener Luft bleibt ohne Einfluß auf denselben, nach Bestrahlung in feuchter Luft tritt eine vorübergehende Erhöhung seiner Wirksamkeit für die Oxydation von SO_2 zu SO_3 auf, worauf dann ein Abfall unter die Wirksamkeit eintritt, die er im nicht bestrahlten Zustand aufweist. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 646—51. 1925. Mass., Inst. of Technol.) FRANKENBURGER.

L. A. Welo und Oskar Baudisch, *Eisenoxyde in einigen neuen katalytischen Reaktionen*. (Science 62. 311—12. 1925. — C. 1925. II. 1580. 2041.) SCHUSTER.

Shigeru Komatsu und Bunkichi Masumoto, *Untersuchungen über die katalytische Wirksamkeit*. X. *Eine vergleichende Untersuchung der katalytischen Wirksamkeit von reduziertem Kupfer, reduziertem Nickel und Thoriumoxyd*. I. Die katalyt. Wirksamkeit von red. Cu, red. Ni u. ThO_2 bei $200\text{--}300^\circ$ gegenüber Hexahydrophenol wurde untersucht, indem in jedem einzelnen Falle die Ausbeuten an Reaktionsprodd. bestimmt wurden. Als Reaktionsprodd. traten auf: Phenol, cyclo-Hexanon (diese beiden durch Dehydrierung), cyclo-Hexan, Di-cyclo-hexyläther (diese beiden durch Dehydratation); als sekundäre Reaktionsprodd. traten daneben Bz. u. Dodekahydrotriphenylen (F. 224—225°) auf. — Als Katalysatoren wurden verwandt: Ni, durch

Red. von reinstem NiNO₃ mit H bei 280—300°; Cu, aus Cu-Sulfatlg. u. Lauge, Glühen u. Red. mit H bei 180—200°; ThO₂, aus Th-Nitrat durch Glühen. — Folgende Tabelle zeigt die Verhältnisse der Ausbeuten an Oxydations- u. Dehydrationsprodd.:

		Oxydation	Dehydratation	Oxydation Dehydratation
Ni	200°	94,2 Mol.-%	5,8 Mol.-%	16,24
Ni	300°	95,6 „	4,4 „	21,73
Cu	200°	63,4 „	36,5 „	1,74
Cu	300°	59,4 „	40,6 „	1,46
ThO ₂	200°	62,2 „	37,8 „	1,65
ThO ₂	300°	10,9 „	89,1 „	0,12

Die Menge des umgewandelten Hexahydrophenols betrug bei 200° mit Ni 34%, mit Cu 67% u. mit ThO₂ 22%; die wirksamste Temp. liegt für Cu bei 200°, für ThO₂ bei 300° u. für Ni zwischen 200 u. 300°. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto, Serie A. 9. 15—21. 1925.) ZANDER.

H. S. Hirst und E. K. Rideal, *Eine Oberflächenkatalyse bei photochemischen Prozessen*. Vff. untersuchen die katalyt. Wirksamkeit von Metallen, wie Fe, Cu, Cd u. Ag, wenn diese mit der Hg- oder Cd-Dampflampe oder dem Fe-Bogen bestrahlt werden, u. finden — möglicherweise wegen der schwachen Intensität der Resonanzlinien dieser Metalle in den angewandten Bogen — keine besonderen Zeichen für Katalyse. Sehr deutlich trat indessen die katalyt. Wirksamkeit bei Hg auf, das mit dem mit W. gekühlten Hg-Bogen bestrahlt wurde, so z. B. bei der Vereinigung von H₂ u. O₂. Hier ist die Änderung der Rk. Geschwindigkeit proportional der 1. Ordnung der Hg-Oberfläche. Ähnliche Wrkg. wurde bei amalgamiertem Ag als Katalysator gefunden, während amalgamiertes Messing nur wenig wirksam ist. In diesem Fall ist Zn u. nicht Hg der in der Oberflächenschicht vorherrschende Bestandteil. Autoverzögerung tritt ein, wenn CH₂O u. seine Polymerisationsprodd. sich aus CO u. H₂ auf der vorher reinen Hg-Oberfläche kondensieren. Obgleich C₂H₄ bei Abwesenheit von Hg lichtempfindlich ist, reagiert es mit H₂ mit beschleunigter Geschwindigkeit bei Ggw. einer bestrahlten Hg-Oberfläche. Die Beobachtung der katalyt. Wrkg. der Hg-Oberfläche bei photochem. Gasrkk. liefert eine Erklärung für die häufig festgestellten hohen Rk.-Geschwindigkeiten. (Nature 116. 899—900. 1925. Cambridge, Univ.) JOSEPHY.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

L. Birckenbach und S. Valentiner, *Über die Umwandlung von Elementen*. Vff. bombardierten in einer Metallröntgenröhre nach HADDING, in welcher Tl auf Ag aufgeschmolzen war u. die Antikathode darstellte, Tl mit Elektronen. Die Prüfung auf etwa entstandenes Pb u. Hg geschah durch Röntgenspektalanalyse. Die Expositionszeiten waren bei 0,8 Milliampere u. 50000 Volt etwa 32 Stdn. Es gelang auf diesem Weg nicht, eine Umwandlung von Tl in Hg oder Pb festzustellen. (Die Preuß. Bergakademie zu Clausthal. Festschrift. 1925. 136—40. Sep.) ENSZLIN.

A. Miethe, *Zusammenfassende Mitteilungen über den derzeitigen Stand der Erkenntnis der Goldbildung aus Quecksilber unter der Wirkung elektrischer Entladungen*. Vortrag (vgl. Naturwissenschaften 13. 635; C. 1925. II. 1507 u. S. 845). (Physikal. Ztschr. 26. 842—43. 1925. Berlin.) JOSEPHY.

E. H. Riesenfeld und W. Haase, *Über die Destillation von goldhaltigem Quecksilber*. (Vgl. Naturwissenschaften 13. 745; C. 1925. II. 1730.) Vff. beschreiben zuerst eine Mikromethode zur Best. so kleiner Au-Mengen im Hg, wie bei der Dest. des Hg mit übergehen können. Hg wurde durch Behandeln mit Au-freier,

halogenfreier konz. HNO_3 , die mit W. im Verhältnis 1:4 verd. war, bis auf einen Rest von 1—2 g gelöst. Die über dem ungel. Hg befindliche Lsg. darf nur Mercuronitrat enthalten, darum wird die Lsg. unter Rühren auf dem Wasserbad erwärmt, damit das HgNO_3 das zunächst in Lsg. gegangene Au red., welches von dem im Überschuß vorhandenen metall. Hg unter B. von Amalgam gel. wird. Das Au bleibt also im ungel. Hg zurück. Die so erhaltene Au-haltige Hg-Kugel wurde in einen kleinen Quarztrichter gebracht, der vorher mit einer dünnen, von allen Verunreinigungen befreiten Asbestschicht versehen worden war, u. der durch Trocknen bei 100° u. nachheriges Glühen vor dem Gebläse zur Konstanz gebracht wurde. Durch Zutropfen von verd. HNO_3 wurde das Hg in Lsg. gebracht, dabei zerfiel der Tropfen schließlich, u. es blieb metall. Au u. ungel. Quecksilbernitrat auf dem Trichter zurück. Letzteres u. die am Asbest noch anhaftende HNO_3 wurden durch Zutropfen von dest. W. herausgewaschen. Das Au blieb in Form kleiner, gelber Flocken zurück, von denen die größeren mit bloßem Auge sichtbar waren. Nach mehrmaligem sorgfältigen Absaugen des Waschwassers wurde das Quarztiegelchen mittels Pinzette auf ein Cu-Drahtgestell gebracht u. darauf bei 100° getrocknet. Dann wurde das Trichterchen in einen zur Schlinge gebogenen Pt-Draht, der an einen Glasstab angeschmolzen war, welcher an einem Stativ horizontal befestigt war, gebracht u. so durch ein Gebläse zur Konstanz geglüht, dann an der Luft auf weniger als 100° abkühlen gelassen, u. dann in ein 2. Cu-Gestell gebracht u. in diesem bis zur Wägung im Exsiccator aufgehoben. Zur Trocknung u. Wägung darf nicht das gleiche Kupferdrahtgestell benutzt werden, denn beim Trocknen nimmt es infolge Oxydation langsam an Gewicht zu. Die Wägung wurde auf einer Kuhlmannschen Mikrowage ausgeführt. Der maximale Wägefehler betrug $3 \mu\text{g}$.

Die Dest. des Hg wurde in 2 verschiedenen App. vorgenommen; der 1. bestand aus einem Dest.-Kolben nach WETZEL (Glas u. Apparat 1925. 51; C. 1925. II. 2498), der mit einer auswechselbaren Vorlage verbunden war. Von dieser führte ein kurzer Druckschlauch zu einem Luftpumpenaggregat von VOLMER-LANGMUIR. Zwischen Vorlage u. Pumpe wurde eine mit fl. Luft gekühlte Hg-Falle eingeschaltet, die verhinderte, daß Hg-Dämpfe aus der Pumpe in die Vorlage zurückstiegen. Der Dest.-Kolben wurde durch eine elektr. Heizplatte so erwärmt, daß 150 g Hg pro Stde. überdest. Die Temp. der Dämpfe im oberen Teil des Kolbens betrug $70\text{--}80^\circ$, so daß die Dest. bei weniger als 0,1 mm Hg erfolgte. Bei dem 2. App. befanden sich im Dest.-Kolben 2 Rohre, das eine führte zu dem Hg-Vorratskolben, das andere endigte im Kolben in ein feinporiges Glasfilter u. bildete außerhalb des Kolbens einen etwa 50 cm langen Luftkühler, an den sich eine auswechselbare Vorlage anschloß. Die Dest.-Geschwindigkeit war so gering, daß bei ununterbrochenem Betrieb nur etwa 1 kg pro Woche überdest. Der gesamte App. war zuvor mehrmals mit Königswasser ausgekocht, Fettdichtungen an den Schlfen waren vermieden. Diese hielten bei ständigem Betrieb der Pumpe dauernd einen Druck von etwa $\frac{1}{1000}$ mm Hg in der Vorlage. — Bei den ersten Verss. wurde Au in Hg gel., nach 24-std. Schütteln die Au-Konz. bestimmt, dann fraktioniert dest. u. in den einzelnen Fraktionen u. im Rückstand das Au bestimmt. Die ersten Verss., in denen nicht darauf geachtet worden war, daß bei der Analyse das Hg in der Lsg. nur als Mercuronitrat vorhanden war, führten zu schwankenden Ergebnissen, es wurde weniger Au wiedergefunden als angewandt wurde. Bei den folgenden Verss. wurden diese Fehlerquellen vermieden, u. es wurde nun kein Verlust mehr an Au beobachtet. 10 kg reinstes Handelsquecksilber wurden zunächst in der 1. Apparatur bis auf 500 g abdest. In ca. 3 kg des übergegangenen Hg wurde die Au-Konz. zu $1,35 \times 10^{-7}$ u. $9,13 \times 10^{-8}$ gefunden. Der Rest wurde in demselben App. zum 2. Mal dest. bis auf einen Rückstand von wenigen g,

in 3 kg des Destillats wurde die Au-Konz. zu $6,00 \times 10^{-9}$ bestimmt, Die letzten 3 kg wurden im App. 2. zum 3. Mal dest., wobei nur wenige g Rückstand blieben. In dem ganzen Destillat betrug die Au-Konz. $1,4 \times 10^{-9}$. Diese Verss. bestätigen, daß auch bei langsamer Dest. von Hg im Vakuum, bei dem ein Verspritzen des Hg ausgeschlossen ist, Gold in sehr geringen Mengen mit den Hg-Dämpfen übergeht. Die Au-Konz. wird in den Hg-Dämpfen um so kleiner, je Au-freier das zur Dest. benutzte Hg war. Da MIETHE u. STAMMREICH das von ihnen zur Darst. von Au benutzte Hg zuvor nur zweimal in der üblichen Weise dest. hatten, so halten Vf. es für möglich, daß dieses Hg noch Au-haltig war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2828—34. 1925. Berlin.)

JOSEPHY.

Stammreich, Quecksilberdestillation. (Vgl. MIETHE u. STAMMREICH, S. 845.) Der experimentelle Befund, den RIESENFELD u. HAASE erhielten (Naturwissenschaften 13. 745; C. 1925. II. 1730) kann nur durch einen mechan. Effekt erklärt werden, der in dem Mitreißen kleiner Amalgamtropfen durch den Hg-Dampfstrahl bei nicht ganz zweckmäßig geleiteter Dest. besonders im Endstadium sehr leicht eintritt, da die außerdem noch vorhandene Möglichkeit des Bestehens eines Amalgams konstanter Zus., welches, ohne diese zu ändern, in den dampfförmigen Zustand übergehen kann, weder beim Au noch wahrscheinlich bei irgendeinem anderen Metall als vorliegend nachgewiesen werden konnte. Für die Versuchsergebnisse, die TIEDE, SCHLEDE u. GOLDSCHMIDT erhielten (Naturwissenschaften 13. 745; C. 1925. II. 1730), vermag Vf. keine Erklärung zu geben. (Physikal. Ztschr. 26. 843—44. 1925.)

BÜTTGER.

Hawksworth Collins, Die Struktur von Zinn. Vf. berechnet aus relativen Voll. u. Bildungswärmen die atomare Zus. des Sn zu ZrSi. (Chem. News 131. 403—05. 1925.)

JOSEPHY.

J. E. Lennard-Jones, Über die Kräfte zwischen Atomen und Ionen. Die früheren Unterss. des Vfs. (vgl. S. 580) werden auf kryptonähnliche u. xenonähnliche Ionen ausgedehnt. Aus der Kompressibilität von RbBr u. seiner Krystallkonstante wird für Rb (d. h. für die Kryptongruppe) als Wert für $n = 10$ (in $\lambda \cdot r^{-n}$ als abstoßende Kraft zwischen Ionen) gefunden. Aus den entsprechenden Daten für CsJ ergibt sich für die Ionen der Gruppe Te^- , J^- , Cs^+ , Ba^{++} $n = 11$. Mit Hilfe dieser Werte werden die Kraftkonstanten λ für die Ionen der Kr- u. Xe-Gruppe abgeleitet. Weiterhin werden die n -Werte für die Gesetze, die zwischen den Ionen verschiedener Gruppen gelten, ermittelt u. die „Durchmesser“ der Gasatome σ , die eine Funktion von n sind, berechnet. Für die Halogenide der Alkalien berechnet Vf. die Atomabstände u. die Kompressibilitäten u. vergleicht sie mit beobachteten Werten; die Übereinstimmung ist mit wenigen Ausnahmen recht gut. Weitere Berechnungen mit Hilfe der Kraftkonstanten beziehen sich auf die Krystallenergie von Alkalihalogeniden, d. h. die Arbeit, die zur Entfernung aller in 1 Gr.-Mol. enthaltenen Ionen in die Unendlichkeit notwendig ist. Die Berechnungen der Atomabstände im Krystall für Salze von divalentem Typ stimmen nicht so gut wie die für monovalente Ionen mit der Messung überein. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 109. 584—97. 1925. Cambridge Trinity Coll.)

HANTKE.

Martin Rusch, Über das Verhalten der Gasatome gegenüber langsamen Elektronen. Bei niedrigem Gasdruck (10^{-3} — 10^{-2} mm Hg) von Argon, Krypton, Neon u. Wasserstoff werden die Geschwindigkeitsverteilungskurven von Elektronen aufgenommen, die durch eine Quarz-Quecksilberlampe auf einer kleinen Zn-Kugel erregt werden u. auf eine zu dieser konzentr. Messingschale als Auffangelektrode gelangen, nachdem sie ein Blendensystem passiert haben. Aus der für 2 Drucke p_1 u. p_2 ermittelten Anzahl von Elektronen i_1 u. i_2 , die ihr Ziel erreichen, wird nach

der Formel $i_2 = i_1 \cdot e^{-a(p_2 - p_1)d}$ der Wirkungsquerschnitt (RAMSAUER, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 19. 345; C. 1924. I. 394) a des betreffenden Gases ermittelt u. diese Größe in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit (< 2 Volt) graph. aufgetragen. A u. Kr zeigen bei 0,7 bzw. 1,1 Volt ein deutliches Minimum, H₂ u. Ne einen steten Abfall mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit. (Physikal. Ztschr. 26. 748—51. 1925. Tübingen.) HANTKE.

A. J. Dempster, Die freie Weglänge langsamer Protonen in Helium. Die freie Weglänge langsamer Protonen beträgt in He von einem Druck bis zu 0,5 mm Hg 16 cm. Da nach der kinet. Gastheorie schnell bewegte Teilchen bei diesem Druck eine freie Weglänge von 1,5 mm haben, müssen die Protonen ungehindert durch mehr als 100 He-Atome gehen. Durch Protonen von langsamer Geschwindigkeit werden demnach keine freien Elektronen erzeugt, was auch aus Energiebetrachtungen der Ionisationspotentiale von He u. H₂ folgt. — Einfach geladene He-Atome scheinen neutralisiert zu werden, da sie mit wachsendem Druck rasch verschwinden. Geladene H₂-Moleküle verschwinden bei höherem Druck als geladene He-Atome. (Nature 116. 900—01. 1925. Chicago, Univ.) JOSEPHY.

Robert W. Lawson, Die durch Radium frei werdende Energie. Vf. berechnet die durch 1 g Ra, das frei von seinen Zerfallsprodd. ist, frei werdende Wärme. Dabei wird für die Anzahl Z der pro sec durch 1 g Ra emittierten γ -Quanten sowohl der Wert (1) von GEIGER (Ztschr. f. Physik 21. 197; C. 1924. I. 1481), $Z = 3,40 \times 10^{10}$ als auch der Wert (2) von HESS u. LAWSON (Philos. Magazine [6] 48. 200; C. 1924. II. 1555), $Z = 3,72 \times 10^{10}$, eingesetzt. Unter Voraussetzung von (1) ergibt sich die Gesamtwärmeentwicklung von 1 g Ra $H = 23,28$ cal/Stde., unter Voraussetzung von (2) $H = 25,47$ cal/Stde. Nach experimentellen Ergebnissen von HESS (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 121. 1419 [1912]) liegt der Wert 25,2 cal/Stde. wahrscheinlich noch etwas unter dem wahren Wert, dabei ist die Wärmeentwicklung durch γ -Strahlen noch vernachlässigt worden, welche nach neueren γ -Strahlenabsorptionsmessungen 0,947 cal/Stde. beträgt. Ein Vergleich der Ergebnisse von Experiment u. Theorie führt Vf. dazu, den Wert $Z = 3,72 \times 10^{10}$ als richtig anzusehen. — Die Werte, die den verschiedenen Konstanten bei der Berechnung zugrunde gelegt sind, sind im Original angegeben. (Nature 116. 897 bis 898. 1925. Sheffield, Univ.) JOSEPHY.

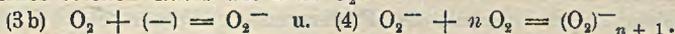
S. C. Lind und D. C. Bardwell, Die chemische Wirkung von durch α -Teilchen erzeugten Gasionen. VI. Reaktion der Oxyde des Kohlenstoffs. (V. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2003; C. 1924. II. 2515.) Der Rk.-Mechanismus einer binären Verb. $A_x B_y$ unter dem Einfluß von α -Strahlen kann durch folgendes Schema angegeben werden:



Die nächste Stufe ist von dem freien Elektron ($-$) abhängig. Wenn kein Gas mit einer Affinität zu freien Elektronen anwesend ist, ist die nächste Stufe:



bei Ggw. eines solchen Gases wie z. B. O₂:

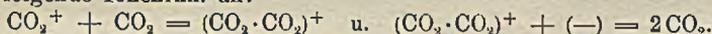


Wenn alle freien Elektronen vom O₂ eingefangen sind, O₂⁻ zu bilden, dann ist Oxydation der Verb. $A_x B_y$ die notwendige Folge, vorausgesetzt, daß das Ion $(A_x B_y)^+$ oxydabel ist. Vf. verfolgen die Rkk. in Gasen, die mit RaEm vermischt sind, durch Druckänderungen bei gewöhnlichen u. tiefen Temp. u. durch Analyse der gebildeten Gase. Es wird das Verhältnis der Anzahl (M) der reagierenden Moll. zu der Anzahl (N) der durch α -Strahlen gebildeten Ionenpaare bestimmt. Die Unterss. wurden vorgenommen an der Zers. von CO u. CO₂, Red. von CO u. CO₂ durch H₂ u. Oxydation von CO mittels O₂. Bei der Zers. von CO nähert sich

das Verhältnis ($-M_{CO}/N_{CO}$) dem Wert 2, anfangs ist es etwas größer, gegen Ende der Rk. wird es kleiner. Neben CO_2 u. C wird an den Gefäßwänden eine Verb. abgeschieden, die wahrscheinlich ein Suboxyd des Kohlenstoffs ist. — Bei der Oxydation von CO unter dem Einfluß von α -Strahlen wurde das Verhältnis ($-M_{(CO+O_2)}/N_{(CO+O_2)}$) = 6 gefunden, was so erklärt wird, daß aus CO^+ u. O_2^+ oder O_2^- positive u. negative Ionenkomplexe $(CO \cdot O_2 \cdot CO)^+$ u. $-$ gebildet werden, von denen je 2 miteinander unter B. von $4CO_2$ reagieren. Die Geschwindigkeit der Rk. $2CO + O_2$ wurde bei der Temp. der fl. Luft halb so groß gefunden wie bei 25°, was beweist, daß Feuchtigkeit für Ionenrkk. nicht nötig ist. — CO u. H_2 verbinden sich bei gewöhnlicher Temp. unter dem Einfluß von α -Strahlung unter B. einer festen weißen Substanz, die nicht identifiziert wurde. Ihre Zus. ist ungefähr die eines Polymeren des Formaldehyds. Das Verhältnis:

$$(-M_{(CO+H_2)}/N_{(CO+H_2)}) = 3$$

konnte nicht gedeutet werden. — CO_2 wird durch α -Strahlen nicht zersetzt. Vf. nehmen folgende Ionenrkk. an:



Gemische von H_2 u. CO_2 reagieren unter B. von W. u. wahrscheinlich Kohlenhydraten, sehr wenig CO. CH_4 wurde nicht gefunden. — Die M/N -Verhältnisse für die verschiedenen Gemische von CO_2 u. H_2 , CO u. H_2 u. von CO u. O_2 beweisen, daß in allen 3 Fällen die Ionen der reagierenden Substanzen chem. akt. sind, u. zwar sind positive u. negative Ionen gleich akt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2675—97. 1925. Washington [D. C.], Fixed Nitrogen Res. Lab.) JOSEPHY.

H. Kallmann und H. Mark, *Über einige Eigenschaften der Compton-Strahlung.*

Nach dem Korrespondenzprinzip wird erwartet, daß die Eigenschaften der Compton-Streustrahlung analog den Eigenschaften sind, welche die Streustrahlung eines klass. schwingenden, mit bestimmter Geschwindigkeit bewegten Elektrons haben würde. Vf. erbringen die experimentelle Bestätigung, daß die korrespondenzmäßig zu erwartende lineare Polarisation der Compton-Streustrahlung tatsächlich eintritt. Vf. charakterisieren die Compton-Strahlung wie folgt: strenge Gültigkeit der Quantengesetze, durch die Energie u. Impuls der Streustrahlung u. der Elektronen festgelegt werden. Die Schwingungsrichtung der gestreuten Strahlung stimmt mit der der einfallenden Strahlung überein. Bei dem Compton-Streuprozess treten keine Interferenzmaxima auf. Die Abhängigkeit der Intensität dieser Strahlung vom Winkel zwischen Streustrahlung u. primärer Strahlung scheint an γ -Strahlen ähnlich der zu sein, wie man sie in der klass. Theorie bei der Streuung an einem bewegten Elektron zu erwarten hat. (Naturwissenschaften 13. 1012—15. 1925. Berlin-Dahlem.) JOSEPHY.

Raymond T. Birge, *Das Kraftgesetz und die Größe zweiatomiger Moleküle, bestimmt nach ihren Bandenspektren.* Vf. berechnet die Konstanten des Kraftgesetzes aus der Rotations- u. der Vibrationsenergie für den Anfangs- u. Endzustand der zweiatomigen Moleküle von CN, CuH, N_2 u. N_2^+ mit Hilfe der Bandenspektren. Die Unterschiede, die sich zwischen den Rotations- u. Vibrationswerten ergeben, liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Ferner zeigt Vf., daß DIEKES Deutung der Bandenspektren nicht polarer Moleküle (vgl. Ztschr. f. Physik 31. 326; C. 1925. I. 1947), die das Trägheitsmoment auf $\frac{1}{4}$ seines vorher angenommenen Wertes reduzierte, zu einem 4-mal so großen Wert für die Konstante des Kraftgesetzes führt wie der, den man aus der Rotationsenergie nach der älteren Theorie erhält. (Nature 116. 783—84. 1925. Univ. of California.) JOSEPHY.

Rita Brunetti, *Fortdauernde Absorption längs einer optischen Serie und Struktur der Absorptionsdiskontinuität bei hoher Frequenz.* Vf. versucht, gestützt auf einige experimentelle Tatsachen innerhalb der opt. Serie, eine genauere Erklärung der

Feinstruktur der Absorptionsbanden bei hoher Frequenz zu geben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 252—56. 1925.) GOTTFRIED.

H. Deslandres, *Ergänzende Untersuchungen über die Struktur und Verteilung der Bandenspektren*. Vf. verweist auf seine bisherigen Feststellungen über die Bedeutung einer Grundfrequenz ($\nu = 1062,5$) für den Aufbau der Banden- u. auch zahlreicher Linienspektren (vgl. S. 384) u. diskutiert die atomphysikal. Deutung dieses Befundes. Er führt aus, wie eine solche sich geben läßt, wenn man das Plancksche Wirkungsquantum mit den Frequenzenergien in Beziehung setzt u. annimmt, daß das Coulombsche Gesetz bei sehr geringen Abständen elektr. geladener Teilchen, wie sie im Atomkern vorhanden sind, in spezieller Weise modifiziert werden muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 410—12. 1925.) FRANKENBURGER.

D. C. Duncan, *Die Anregung des Stickstoffspektrums durch Elektronenstoß*. Die nach zwei Methoden durchgeführte Unters. der Anregung des N_2 -Spektrums zeigte, daß die 1., 2. u. 4. positive Bande unter dem Ionisierungspotential erscheinen u. einem neutralen Mol. zukommen, welchem auch drei Systeme niederen Potentials im Ultraviolett angehören. Die negativen Banden erscheinen oberhalb des Ionisierungspotentials mit dem Ionisierungsgrad zunehmend; sie werden von einem ionisierten Mol. emittiert. Die neuen Bänder im Ultraviolett verschoben sich gegen rot. (Astrophys. Journ. 62. 145—67. 1925. Pennsylvania, Univ.) ULMANN.

W. Kapuscinski, *Die Linienfluoreszenz des Cadmiumdampfes*. (Vgl. Nature 116. 170; C. 1925. II. 1933.) Bei der Fortsetzung seiner Unters. legt Vf. besonderen Wert auf die Reinheit des Cd-Dampfes. Beim allmählichen Erhöhen der Temp. wurde zuerst die Fluoreszenz bei 350° (Cd-Dampfdruck 0,2 mm) beobachtet. Als Lichtquelle diente ein kondensierter Funken zwischen Cd-Elektroden. Die Intensität der Fluoreszenz nimmt mit steigender Temp. zu, die Farbe ist anfangs blaugrün u. wird bei 600° blau. Die grüne Farbe rührt von der starken Emission des 1. Triplets der Hauptserie des Cd-Bogenspektrums her. Im ultravioletten Teil wurden noch andere Fluoreszenzlinien gefunden. Es ist möglich, daß auch die Linien 2748,7 u. 2573,1 Å, die zum Funkenspektrum des Cd gehören, in der Fluoreszenz bei höheren Temp. (von 750° ab) auftreten, sie sind schwer zu erkennen, da sie in das Gebiet der intensiven ultravioletten Bandenfluoreszenz fallen. — Das Triplet im sichtbaren Gebiet u. die Resonanzlinie 3261 erscheinen auch bei Anregung durch einen Cu-Funken u. mit größerer Intensität als durch Cd-Funken bei Anregung durch einen Al-Funken. Fe-, Pb- u. Hg-Funken rufen ebenfalls Emission des Triplets hervor. Das Anregungsgebiet der Fluoreszenz muß also ziemlich breit sein, aber zum größten Teil unterhalb 2000 \AA liegen, wo das Al-Spektrum starke Linien aufweist. Andererseits besitzt das Pb-Spektrum unterhalb 2170 \AA keine starken Linien, trotzdem regt der Pb-Funke die Fluoreszenz des sichtbaren Triplets des Cd an. — Verunreinigungen haben großen Einfluß auf die Emission der Linien. Die Intensität hängt auch von dem Gefäß ab. Bei einem neuen Gefäß, daß weder Spuren von Hg-Dampf noch okkludierte Gase enthielt, wurde das sichtbare Triplet durch Cd- u. Al-Funken erst bei 700° angeregt. (Nature 116. 863—64. 1925. Warsaw, Univ.) JOSEPHY.

Ronald G. W. Norrish, *Eine neue Auffassung der photochemischen Vereinigung von Wasserstoff und Chlor*. (Vgl. NORRISH u. RIDEAL, Journ. Chem. Soc. London 127. 787; C. 1925. II. 139.) Im ersten Teil der Arbeit entwickelt Vf. eine Theorie über den Mechanismus der photochem. B. von HCl aus H_2 u. Cl_2 , die die verschiedenen in der Literatur mitgeteilten Erscheinungen — Induktionsperiode, Einfluß der Trocknung, hemmende Wrkg. von H_2 u. O_2 auf einheitlicher Grundlage zu erklären vermag. Vf. nimmt an, daß die primäre photochem. Rk., eine durch Quantenbeziehungen geregelte Dissoziation des Cl_2 in $2Cl$, nur an der Gefäßoberfläche u. nur unter der katalyt. Wrkg. von W. stattfindet; dann folgen sekundäre

Kettenrkk. im Nernstschen Sinne, die in der ganzen Gasmasse fortschreiten. Aus den Zahlenangaben von COEHN u. JUNG (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 705; C. 1924. II. 1314.) läßt sich nämlich berechnen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck p_{Cl_2} des vorhandenen W.-unabhängig ist, solange als die Gefäßwände von einer monomolekularen W.-Haut bedeckt sind, abfällt, wenn die Haut ungesätt. wird ($p_{\text{Cl}_2} < 10^{-4}$ mm Hg) u. bei vollkommener Trocknung ($p_{\text{Cl}_2} \sim 10^{-7}$ mm Hg) Null wird. Wahrscheinlich bilden sich entweder intermediär lose Komplexverb.

$\begin{matrix} \text{H} & & \text{Cl} \\ & \diagdown & / \\ & \text{O} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{Cl} \end{matrix}$ die im Licht unter der Einwrkg. von Oberflächenkräften in H_2O u. 2Cl dissoziieren, oder der gleichzeitige Einfluß von Oberflächenkräften u. von W.-Moll. erteilt dem Cl_2 induzierte Polarität, die seine Dissoziation erleichtert. Nur im Ultraviolett genügt die eingestrahelte Energie, um die Rk. $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}$ in der gesamten Gasphase auch bei vollständiger Trocknung herbeizuführen. Die Cl-Atome veranlassen dann Reaktionsketten, die erst aufhören, wenn die akt. Zentren (H oder Cl) durch Auftreffen an die Gefäßwände oder, seltener, durch Zusammenstoß miteinander zerstört werden. Die photochem. Induktion wird als Vergiftung der wirksamen Oberfläche durch fremde Stoffe — z. B. Adsorption von NH_3 — gedeutet. Die durch Licht aktivierten Cl_2 geben bei Ggw. von O_2 u. H_2 an diese ihre Energie ab; beide Gase wirken daher antikatalyt. Vf. leitet aus seiner Theorie für die Reaktionsgeschwindigkeit die Gleichung

$$d[\text{HCl}]/dt = K \cdot J [\text{H}_2] [\text{Cl}_2]^2 / ([\text{H}_2] [\text{O}_2] + k) (a [\text{Cl}_2] + b [\text{H}_2])$$

ab, worin J die Lichtintensität, K , k , a u. b Konstante bedeuten; a u. b sind von ähnlicher Größenordnung; k ist im allgemeinen klein gegen $[\text{H}_2] [\text{O}_2]$. Der Ausdruck gibt die Messungsergebnisse von CHAPMAN (Journ. Chem. Soc. London 123. 3062; C. 1924. I. 1334) gut wieder.

Im zweiten Teil der Arbeit untersucht Vf. experimentell die Induktion bei Ggw. von NH_3 in Abhängigkeit von der NH_3 -, Cl_2 - u. H_2 -Konz. u. von der Größe der Gefäßoberfläche. Der Beginn der Rk. wird an der plötzlichen Druckzunahme des Systems gemessen; bei Unterbrechung u. Wiederholung der Belichtung tritt keine zweite Induktionsperiode auf. Die Dauer der ursprünglichen Induktionsperiode ist unabhängig vom H_2 -Druck, dem NH_3 -Druck direkt proportional u. nimmt mit sinkendem Cl_2 -Druck erst langsam, dann schnell zu. Wahrscheinlich wird das an den Gefäßwänden adsorbierte NH_3 zunächst durch aktiviertes Cl_2 nach der Gleichung $2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 6\text{HCl}$ zerstört; die B. von NH_4Cl konnte auch analyt. nachgewiesen werden. Die Rk. zwischen Cl_2 u. NH_3 ist keine homogene Gasrk., sondern findet ebenfalls nur an der bestrahlten Oberfläche statt. Vf. entwickelt für die Dauer T der Induktionsperiode den Ausdruck: $T = a p v (1 - b/P)/s$; dabei sind p u. P die Drucke des NH_3 bzw. Cl_2 , v u. s Vol. u. Oberfläche des Reaktionsgefäßes u. a u. b Konstante. Die Formel steht mit den Versuchsergebnissen in gutem Einklang. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2316 bis 2334. 1925. Cambridge, Univ.) KRÜGER.

Jnanendra Chandra Ghosh und Jadulal Mukherjee, *Über die photochemische Reaktion zwischen Brom und Weinsäure in wäßriger Lösung. Weinsäure u. Brom* reagieren nach BUNSEN u. ROSCOE (OSTWALDS Klassiker S. 92 Nr. 34, photochem. Unterss. von BUNSEN u. ROSCOE) unter B. von HBr , CO_2 u. *Aldehydartronsäure*. Diese Rk. wird als photochem. Rk. untersucht. Als Lichtquelle dient eine 1000 c. p. Pointolitlampe, aus deren Licht ein Spektralbereich von 450—490 m μ herausfiltriert wird. Die Rk. geht in einem Thermostaten vor sich, der auf $0,1^\circ$ konstant erhalten wird. Die Br_2 -Menge kann jodometr. bestimmt werden, die Intensitätsmessungen werden wie üblich mit einer Thermoäule vorgenommen. Unterhalb 40° ist die Geschwindigkeit der Dunkelrk. sehr gering. In Übereinstimmung mit BUNSEN u. ROSCOE finden Vf. bei mittlerer Lichtintensität die Induktionsperiode

sehr lang. Im späteren Verlauf (nach 150 Min. Belichtung) gehorcht die Rk. dem Gesetz der monomolekularen Rkk. Vff. finden, daß die Geschwindigkeitskonstanten für unendliche Weinsäurekonz. gleich u. von der Br₂-Konz. unabhängig sind, u. daß die Lebensdauer von angeregten Br₂-Moll. für höhere Anfangskonz. geringer als für kleine ist. Aus einem Vers., bei dem nach Belichtung von 5 Min. das Rk.-Gefäß im Dunkeln aufbewahrt wurde, konnte eine lebhaftere Nachwrkg. beobachtet werden. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Dunkelrk. war beträchtlich größer als die unter denselben Bedingungen bei der photochem. Rk. erhaltene. Daraus schließen Vff., daß eine intermediäre Verb. zwischen Br₂ u. Weinsäure unter dem Einfluß des Lichtes entsteht, die sich im Dunkeln mit großer Geschwindigkeit zersetzt. Aus dieser Folgerk. erklären Vff. die beobachtete Induktionsperiode. Die Zahl der pro absorbiertes Quant umgesetzten Br₂-Moll. beträgt bei niedriger Br₂-Konz. 12, bei hoher 4. Aus entsprechenden Verss. geht hervor, daß die Geschwindigkeitskonstante durch Polarisation des Lichtes nicht beeinflusst wird. Die Existenz eines *Temperaturkoeffizienten* (= 1,7 bis 2) wird nach TOLMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2285; C. 1924. I. 2406) erklärt. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 2. 165—78. 1925. Dacca, Univ.) HANTKE.

E. C. C. Baly und Elizabeth Sidney Semmens, *Selektive Wirkung von polarisiertem Licht auf Stärkekörner*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie B 97. 250; C. 1925. I. 1331.) Entgegnung auf die Einwände NEILSON JONES, welcher die selektive Hydrolyse von Stärkekörnern bei Anwesenheit kleiner Mengen Diastase nicht auf die Wrkg. polarisierten Lichtes zurückgeführt sehen will, sondern auf andere Umstände, die von den Vff. als sekundär bezeichnet werden. Vff. beschreiben in Kürze ihre Verss. u. ihre Untersuchungsmethoden, u. sie zitieren eine Reihe von Arbeiten, die sich mit ähnlichen Gegenständen befassen. Zum Schluß geben sie eine Erklärung für die mißlungenen Verss. von NEILSON JONES. Sie sehen das Mißlingen in der Verwendung von Gelatine, welche die uneingeschränkte Wrkg. des polarisierten Lichtes verhindert. (Nature 116. 817. 1925. Liverpool u. London.) HAASE.

Ricardo Gans, *Die Molekulardiffusion des Lichtes in isotropen festen Körpern und in Flüssigkeiten*. (Vgl. Contribución al estudio de las Ciencias fis. y mat. 3 365; C. 1925. II. 1509.) Beim Durchgang von Licht durch Fl., Gase u. Dampf tritt eine teilweise Depolarisation des Lichtes ein, die auf Anisotropie beruht. Zu ihrer Erklärung leitet Vf. durch komplizierte Rechnungen Gleichungen für den Absorptionskoeffizienten u. den Depolarisationsgrad von in festen Körpern diffundiertem Licht ab. Durch Übergang vom festen zum fl. Körper in den Endgleichungen gelangt Vf. zu Resultaten, die mit der Erfahrung in gutem Einklang, aber in Gegensatz zu den Ergebnissen EINSTEINS (Ann. der Physik [4] 33. 1275 [1910]) stehen. (Contribución al estudio de las Ciencias fis. y mat. 3. 441—49. 1925.) HANTKE.

Hans Zocher, *Über die optische Anisotropie selektiv absorbierender Stoffe und über mechanische Erzeugung von Anisotropie*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 98. 293; C. 1922. I. 438.) Vf. leitet den Verlauf von *Dichroismus* u. *Doppelbrechung* aus der Dispersionstheorie ab. Bei dem einfachen Dichroismus wird im roten Gebiete die stärker absorbierte Schwingung stärker, im blauen Gebiete schwächer gebrochen als die schwach absorbierte. Diese Regel wurde bei einer Anzahl von Solen mit nicht kugelförmigen Teilchen u. ca. 50 mechan. anisotrop gemachten Farbstoffen verschiedener Konst. bestätigt. Die mechan. Erzeugung der Anisotropie geschieht durch Polieren einer eingetrockneten Farbstoffschicht, z. B. des *Benzopurpurins*, in einer Richtung. Dieser Polierdichroismus beruht wahrscheinlich auf Gleitungen u. ist meist positiv. Die deformierten Farbstoffe zeigen die verschiedensten Rekrystallisationen. Auch in anorgan., stark absorbierenden Stoffen läßt sich durch Polieren Anisotropie erzeugen, z. B. in *CuO*, *Cu₂O*, *CuS*, *Roussinschem Salz*, *Se*,

J, C (Ruß), Al, Pb, Cu, Ag u. Au. Bei den beiden letzten war das Vorzeichen des Dichroismus im langwelligen Gebiet positiv, im kurzwelligen negativ. Bei Ag hängt die Anisotropie von der Teilchengröße der als Ausgangssubstanz angewandten Ag-Sole ab. Sogar so harte Stoffe wie Glas können durch Reiben anisotrop gemacht werden. Bei den meisten anorgan. u. organ. festen Stoffen läßt sich in der Oberfläche eine durch Methylenblau oder Neutralrot nachweisbare Anisotropie erzeugen. (Naturwissenschaften 13. 1015—21. 1925. Berlin-Dahlem.) JOSEPHY.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Robert Saxon, *Schwefelsäure aus einer vierfachen Mischung.* Bei der Elektrolyse liefert Eisenammoniumsulfat $\text{Fe}(\text{OH})_2$ u. H_2SO_4 , an der Kathode wird NH_3 u. H_2 , an der Anode wird O_2 entwickelt. Vf. schaltet 2 Elektrolyte hintereinander, 1. Ferroammoniumsulfat, 2. CuSO_4 u. Ferroammoniumsulfat u. erhält im 1. 9% ig., im 2. 12% ig. H_2SO_4 . Wenn ein Gemisch aus äquivalenten Teilen NiSO_4 , CuSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. FeSO_4 hinter Eisenammoniumsulfat geschaltet wird, wird in dem vierfachen Gemisch nach 7-std. Elektrolyse 19% ig. H_2SO_4 , in der Eisenammoniumsulfat-slg. 14% ig. H_2SO_4 erhalten. (Chem. News 131. 372—73. 1925. Vict.) JOSEPHY.

Robert Saxon, *Die Erzeugung von Schwefelsäure durch Elektrolyse.* (Vgl. vorst. Ref.) H_2SO_4 wird durch Elektrolyse eines Gemisches äquimolarer Teile CuSO_4 u. $\text{NH}_4\text{-Al-Alaun}$ in wss. Lsg. dargestellt. Nach 7 Stdn. wird eine 17% ig. Lsg. erhalten. (Chem. News 131. 385—86. 1925.) JOSEPHY.

Robert Saxon, *Die elektrolytische Abscheidung von Kupfer.* (Vgl. S. 313.) Bei der Elektrolyse von *Malachit* oder reinem Kupfercarbonat bei Ggw. von NH_4Cl u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entsteht das blaue $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, das durch den Strom zers. wird, so daß sich Cu abscheidet. Bei der Elektrolyse einer gesätt. CuSO_4 -Lsg. entsteht wegen der anwesenden Verunreinigungen schwammiges Cu, die Kohleanode wird durch den freiwerdenden O_2 angegriffen. Bei Ggw. von NH_4Cl wird an der Anode Cl_2 frei, das die Kohle nicht angreift; an der Kathode wird H_2 , NH_3 u. Cu abgeschieden. Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bewirkt B. von CaCl_2 u. CaSO_4 u. Fällung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, das sich im NH_4OH löst, Cu wird aus der Lsg. elektrolyt. abgeschieden. Am besten scheidet man Cu durch Elektrolyse eines Gemisches äquimolarer Teile CuSO_4 , NH_4Cl u. NaCl ab. (Chem. News 131. 225—26. 1925.) JOSEPHY.

C. J. de Gruyter, *Elektromotorisches Verhalten des Aluminiums.* Der F. des Al wurde zu 657° bestimmt. Al eignet sich zur Eichung von Thermoelementen besser als Sb, da keine Unterkühlungserscheinungen bei ihm eintreten. Das Temp.-Konz.-Diagramm des Systems *Al-Hg* gibt keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz einer Verb. von Al mit Hg oder für einen Umwandlungspunkt. Es konnten aber bei Zimmertemp. Mischkristalle mit etwa 8% Hg erhalten werden. Die Passivität des Al muß der geringen Geschwindigkeit der Rk. $\text{Al}_s \rightarrow \text{Al}^{+++}_s + 3\text{e}_s$ zugeschrieben werden, da dasselbe bei diesen Unterss. nie mit einer Oxydschicht bedeckt war. Der beste Katalysator dieser Rk. ist zur Zeit Hg, während $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. Nitrate als negative Katalysatoren wirken. — Es wurde das Potential des reinen u. amalgamierten Al in Ggw. von verschiedenen Elektrolyten bestimmt. Die Lsgg. der Elektrolyte müssen frei von O_2 sein, welcher das Potential stark herabsetzt, weshalb ein dauernder Strom von N_2 durch die Lsg. gehen muß, außerdem muß die Elektrode vor den Verss. poliert, geätzt, mit HCl u. mit dest. W. gut gewaschen werden. Das Potential von reinem Al gegen W. beträgt —0,8 Volt. In einer Lsg. von AlCl_3 wird es mit steigender Konz. an AlCl_3 negativer, auch zeigt es in Abhängigkeit vom Säuregrad bei 0,1-n. HCl ein Minimum. Es wurde weiterhin der Einfluß der Konz. der Elektrolyte u. des Säuregehalts bestimmt. In HCl (1,124) ist amalgamiertes Al im Anfang negativer als reines, wird aber nach einiger

Zeit positiver ($-$ 8 Millivolt). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 937—09. 1925. Amsterdam, Univ.)

ENSZLIN.

A. Pontremoli, *Über die Orientierung in einem konstanten elektrischen oder magnetischen Feld bei der Hypothese der molekularen Anisotropie*. Vf. weist nach, daß nicht nur die gesuchte ausgezeichnete Richtung existiert, sondern auch, daß sie nicht abhängig ist von der Intensität des Feldes, noch von der mehr oder weniger großen dielektr. oder diamagnet. Asymmetrie. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 328—31. 1925.)

GOTTFRIED.

G. Breit, *Die Versuche von Glaser und die Orientierung der Molekeln in einem magnetischen Feld*. Anknüpfend an die Verss. von GLASER (Ann. der Physik [4] 75. 459; C. 1925. I. 626) über die diamagnet. Suszeptibilität von H_2 , N_2 u. CO_2 leitet Vf. einige Gesetzmäßigkeiten ab, die die Orientierung von Moll. im magnet. Felde beherrschen. Die Resultate stehen teils in Übereinstimmung mit den Glaser'schen Befunden, teils differieren sie von ihnen. (Journ. Washington Acad. of Science 15. 429—34. 1925. Washington, Carnegie Institution.)

HANTKE.

W. L. Webster, *Magneto-Striktion in Eisenkrystallen*. Es wird der Einfluß eines magnet. Feldes auf die Dimensionen von *Eisenkrystallen* untersucht. Es zeigt sich, daß der Effekt längs der 3 Richtungen im Krystall verschieden ist. Längs der 1,0,0-Achse findet bei wachsender Stärke des magnet. Feldes zunehmende Verlängerung statt, in der 1,1,1-Richtung tritt Verkürzung ein u. für die 1,1,0-Achse ist bei schwachen Feldern Längenzuwachs, nach eingetretener magnet. Sättigung Längenabnahme zu beobachten. Diese Resultate stimmen gut mit der Beobachtung (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 107. 496; C. 1925. I. 1953) überein, daß der Eisenkrystall sehr leicht parallel zur 1,0,0-Achse magnetisiert wird. Vf. nimmt an, daß der Effekt der *Magneto-Striktion* in engstem Zusammenhang mit der Orientierung der Atome im magnet. Feld steht. Die für einen Weicheisenstab erhaltene Kurve (Verlängerung/Intensität des magnet. Feldes) wird durch die ungeordnete Verteilung von kleinen Krystallen erklärt. Verss., die umgekehrt den Effekt der Ausdehnung auf die Änderung des Magnetfeldes behandeln, bestätigen die nach der anderen Methode erhaltenen Ergebnisse. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 109. 570—84. 1925. Cambridge, Trinity Coll.)

HANTKE.

H. Kamerlingh Onnes, Jean Becquerel und W. J. de Haas, *Über die magnetische Drehung einiger paramagnetischer Mineralien bei sehr tiefen Temperaturen*. Die Veränderung der magnet. Drehung des Lichts einiger paramagnet. Mineralien wie *Tysonit*, *Parisit*, *Bastnaesit* u. *Xenotim*, welche beinahe umgekehrt proportional der absol. Temp. ist, wurde bis $4,2^\circ$ absol. (fl. He) verfolgt u. die Gültigkeit des Gesetzes auch bei diesen Tempp. bestätigt. Nach dem roten Teil hin scheinen sich die Beziehungen etwas zu verschieben. Die Messungen sind aber nicht genau genug, um dies eindeutig zu beweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 838—41. 1925.)

ENSZLIN.

W. P. Jorissen, *Der Einfluß, welchen brennbare oder nicht brennbare Gase auf die Explosionsgrenzen von Mischungen von Gas und Luft ausüben*. VI. *Die graphische Darstellung*. (V. vgl. JORISSEN u. ONGKIEHONG, Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 814; C. 1925. II. 1415.) Es werden die Grundlagen der graph. Darst. angegeben u. die bisherigen Ergebnisse eingeordnet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 1039—47. 1925. Leyden, Univ.)

ENSZLIN.

Robert Wright, *Selektive Lösungswirkung*. IV. *Kryoskopie in gemischten Lösungsmitteln*. (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 2068. 1924; C. 1925. I. 330.) Vf. untersucht die Änderung des Gefrierpunktes von binären Flüssigkeitsgemischen bei Zusatz von Stoffen, die nur in einer der beiden Fl. l. sind, an den Beispielen: *Bzl.*, CCl_4 , *Chlf.*, *Methylsalicylat* bzw. *Monobromnaphthalin* in *Nicotin-W.*, *Citronensäure*, *Weinsäure*, *Oxalsäure* bzw. CdJ_2 in *A.-Bzl.*; $HgCl_2$ bzw. CdJ_2 ,

in Aceton-Bzl.; Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure bezw. W. in A.-Äthylendibromid. Es zeigt sich, daß die Ggw. der Semisolute durchweg den Gefrierpunkt der Komponente, in der sie l. sind, erhöht. Ist dagegen der dritte Stoff in beiden Fl. l., wie in den Fällen *Acetanilid*, *Benzoesäure*, *Pikrinsäure*, *Naphthalin* u. *Phenanthren* in A.-Bzl., so wird bei kleinen Konz. des Zusatzes der Gefrierpunkt der besser lösenden Komponente erhöht, in höheren Konz. aber erniedrigt. Die Erscheinungen werden durch Annahme von Solvatbildung gedeutet. Die Best. des Gefrierpunktes eines Gemisches zweier Lösungsm. bei verschiedener Konz. des gel. Stoffes gestattet daher, das Lösungsvermögen beider zu vergleichen. Vf. findet, daß *Methyl-*, *Propyl-* u. *i-Butylalkohol* stärkere Verwandtschaft für A. als für Bzl., die höheren A. u. die aromat. Verbb. allgemein stärkere Verwandtschaft für Bzl. besitzen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2334—38. 1925. Glasgow, Univ.) KRÜ.

Harold B. Dixon und Gilbert Greenwood, *Über die Schallgeschwindigkeit in Gasmischungen*. Nach der Methode der Kundtschen Staubfiguren wurde die *Schallgeschwindigkeit* in verschiedenen *Gasmischungen* unter besonderer Berücksichtigung des Verhältnisses $\gamma = \frac{C_p \cdot a + C_p' \cdot b}{C_v \cdot a + C_v' \cdot b}$ ermittelt (C_p u. C_v spezif. Wärmen des Gases A, C_p' u. C_v' spezif. Wärmen des Gases B, a u. b Volumina von A u. B in der Mischung). Als Medien wurden benutzt NH_3 u. Mischungen von H_2 u. O_2 , CO_2 u. H_2 , CO_2 u. H_2 u. *Luft*, CO u. N_2 . Die für verschiedene Zus. der Medien erhaltenen Werte der Schallgeschwindigkeit sind graph. wiedergegeben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 109. 561—69. 1925.) HANTKE.

A. Balandin, *Berechnung einiger charakteristischen Konstanten des freien Ammoniums*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 116. 123; C. 1925. II. 878 u. Ztschr. f. Physik 26. 145; C. 1924. II. 1665.) Vf. berechnet auf Grund der früher abgeleiteten Formeln für die Bildungswärme des freien Ammoniums aus den Elementen den Wert -17800 cal, ferner für sein Mol.-Vol. 47,9 ccm u. für D. im festen Zustand 0,356. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 114—18. 1925. Moskau.) GOTTFRIED.

L. Tieri, *Bestimmung der Avogadroschen Konstante mittels Lösungen dialysierten doppelbrechenden Eisens*. Verschiedene Arten dialysierten Eisens werden in Küvetten gefüllt u. die Doppelbrechung in einem magnet. Feld von 4000 Gauß bei 23° in verschiedenen hohen Flüssigkeitsschichten gemessen. Hieraus, aus der Teilchengröße u. der Fallgeschwindigkeit errechnet Vf. die in der Formel:

$$N = \frac{R \cdot T \ln \frac{n_0}{n}}{\frac{4}{3} \pi r^3 (\Delta - \delta) g h}$$

benötigten Werte und kommt so zu Werten von $N = 66 \cdot 10^{22}$ u. $50 \cdot 10^{22}$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6]. 2. 331—34. 1925.) GOTTFRIED.

George Calingaert und D. S. Davis, *Druck-Temperatur-Tabellen. Ausgedehnte Reihen*. Graphische Tabellen, welche auch extreme Temp. u. Drucke berücksichtigen. (Ind. and Engin Chem. 17. 1287—89. 1925. Cambridge [Mass.] u. Burlington [Vt.]) GRIMME.

J. J. van Laar, *Über die kritischen Temperaturen und Drucke der Alkalihaloide; auch aus der molekularen Oberflächenspannung, und theoretische Betrachtungen über den Temperaturkoeffizient dieser Größe*. 3. Aufsatz. (2. vgl. S. 601.) Durch Berechnung findet Vf. $T_k = 1/3,04 \cdot A_{10}$ u. $p_k^{at} = T_1/4370 v_0$. Die Zahlenwerte von A, T_k , p_k^{at} u. $\log^{10} p_k^{at}$ für die *Alkalihalogenide* werden gebracht. Es zeigt sich, daß die Δ -Werte (LiF u. NaF ausgenommen) sich nicht weit vom Mittelwert 19000 entfernen u. die T_k -Werte in der Nähe von 2750° abs. liegen. Ein ausgesprochenes Maximum ist bei Na, ein Minimum bei Br zu bemerken. — Aus theoret. Betracht.

tungen der Dampfdruckgleichung leitet Vf. die verbesserte Formel $\log^{10} p_t^{at} = (C_{10}^{mm} - 5,92) + \varphi_{10} (T_k - T_1)$ ab (im Mittel $\varphi_{10} = 0,0003$). Weitere Überlegungen zeigen wieder, daß die Dampfdruck- u. chem. Konstante bei prakt. allen Temp. nur vom Logarithmus des krit. Druckes abhängen u. nicht in Beziehung zum „Wärmethorem“ stehen. — Vf. stellt die Werte des Verhältnisses $T_k : T_1$ tabellar. zusammen, das Mittel beträgt 1,70. — Berechnung der krit. Temp. aus den molaren Oberflächenspannungen u. Vergleich mit dem von Vf. auf ganz anderem Wege gefundenen Werte für die Alkalihalogenide zeigt mit Ausnahme von LiCl, NaCl, RbCl u. NaBr genügende Übereinstimmung. — Theoret. Betrachtungen der molekularen Oberflächenspannung führt Vf. zu einer Formel für dessen Temperaturkoeffizienten $\Theta \approx 3,44/x_0 \cdot a_0/a_k \cdot b_k/b_0$. Daraus berechnet sich für gewöhnliche Stoffe $\Theta = 2,1$ u. für die (total dissoziierten) geschmolzenen Alkalihalogenide $\Theta = 0,82$. Dabei fand Vf. für die wirklichen Radien der Alkaliionen: *Li* $r = 10^{-8} \cdot 0,51$, *Na* 0,62, *K* 0,78, *Rb* 0,83, *Cs* 0,89. — Vf. kommt zum Schluß, daß geschmolzene Elektrolyte als gewöhnliche Grenzstoffe ($\gamma = 1$) betrachtet werden können, so daß z. B. $b_k : b_0 = 2\gamma = 2$ bleibt. Aber $a_0 : a_k$ ist nicht = 1,6, sondern = 1, weil auch $r' : r$ nicht = 1, sondern = 2,7 ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 324 bis 352. 1925. Tavel sur Clarens.)

ULMANN.

John Warren Williams, *Eine Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Nitromethan*. Vf. untersucht die spezif. Wärme, den Dampfdruck, die *D.* u. das Absorptionsspektrum des Nitromethans, CH_3NO_2 , um daraus Aufschluß über die Konst. der Verb. zu erhalten. Die spezif. Wärme c_p wurde zwischen 15 u. 65° in Temp.-Intervallen von 3–6° bestimmt; über die Ausführung der Best. vgl. WILLIAMS u. DANIELS, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 903 (C. 1924. II. 13). Je nachdem ob das Nitromethan zuvor getrocknet war oder nicht, oder ob P_2O_5 oder CaCl_2 als Trockenmittel angewandt wurde, werden verschiedene spezif. Wärmekurven erhalten, alle weichen indessen von dem n. Verlauf solcher Kurven ab, was auf das Vorhandensein verschiedener Molekülhaltungen in der Fl. hindeutet. Wenn Nitromethan mit P_2O_5 getrocknet worden ist, hat die Kurve bei 30° ein Minimum; wenn es mit CaCl_2 getrocknet worden ist, nimmt die spezif. Wärme im ganzen Temp.-Bereich mit steigender Temp. ab. Ohne Trocknung liegt das Minimum bei 30°, durch Zusatz von 0,20% W. wird es nach 40° verschoben. Spuren von W. bewirken größere Regelmäßigkeit der Kurven. Die Dampfdruckkurve zeigt ganz n. Verlauf. Die *D.* wird durch die empir. Gleichung:

$$D_4^t (20 - 101^t) = 1,1668 - 0,001358 t - 0,0055 t^2$$

wiedergegeben, auch der Temp.-Koeffizient der *D.* zeigt keine dem der spezif. Wärme entsprechende Abweichung. Die *Dampfdichte* wurde bei 108,7° zu 0,001972 bestimmt. — Beim Trocknen des Nitromethans mit P_2O_5 bildet sich ein Gel. Wahrscheinlich wird das in fein verteiltem Zustand vorhandene P_2O_5 von einem schützenden Film aus H_3PO_4 umgeben, so daß es dann nicht mehr trocknend wirkt. Wenn die W.-Menge so gering ist, daß sich das Gel nicht bilden kann, u. die Fl. 6 Monate lang intensiv getrocknet wird, so steigt der Kp. um 0,5°. Die Absorption des Nitromethans ist bei 3670 Å prakt. vollständig. Die verschiedenen Arten des Trocknens bewirken bezüglich der Absorption keine Unterschiede. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2644–52. 1925. Madison [Wisc.], Univ.)

JOSEPHY.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Otto Blüh, *Untersuchung von Kolloidpartikeln im Wechselfeld*. (Vgl. S. 1121.) Es werden die Bewegungen von Kolloidpartikeln im Wechselfeld mit verschiedenen Frequenzen untersucht, u. gefunden, daß die Wasserhülle der Partikel, nach dem Stokeschen Gesetz der scheinbare Radius, mit steigender Frequenz kleiner wird. (Physikal. Ztschr. 26. 722–24. 1925. Prag.)

ENSZLIN.

Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Otto Erbacher, *Über isomere Hydrogele der Tonerde*. VII. Mitt. über Hydrate und Hydrogele. (VI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1491; C. 1924. II. 2126.) Nach dem Vorbild der Darst. der Monozinnsäure (l. c.) wird versucht, die den Al-Salzen zugrunde liegende Base *Monoaluminiumorthohydroxyd* rasch freizulegen u. zu isolieren. — 100 ccm 10%ig. NH_3 in 600 ccm W. von 63°, das 22 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enthält, geben bei 58° mit 150 ccm einer w. Lsg. von 76,7 g Ammoniakalaun u. Nachbehandlung mit NH_3 -W. in der Zentrifuge bei möglicher Abkürzung aller Operationen das α -Hydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$; weißes, flockiges u. etwas plast. Gel; 7 Präparate enthielten 51,7–54,4% W. (anstatt 52,9% ber. auf Al_2O_3); 6 andere wiesen zu hohen W.-Gehalt auf infolge Anwendung von kälterem NH_3 -W. — Die α -Verb. verwandelt sich unter W. bei Zimmertemp. oft in einigen Stdn. oder an einem Tage in ein zweites β -Hydroxyd um; kompakte M. von gelbstichigem, plast. Gel; zum Nachweis u. zur quantitativen Schätzung des Anteils von β in Gemischen mit α dient die Erhitzung mit NH_3 , wonach α noch den W.-Gehalt von gegen 50%, β den Gehalt von 27% besitzt. Mit der Umwandlung des α -Hydrogels in β ging in allen Fällen eine an den acetonegetrockneten Präparaten bestimmbare Verminderung des W.-Gehaltes einher. Es ist nicht wahrscheinlich, daß das β -Hydroxyd zu den einfachen Orthoverbb. zählt. Es ist wohl besser als ein Hydrat von *Polyaluminiumhydroxyd* zu verstehen von der Formel $4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, daß durch Hydratisierung die prozent. Zus. von α annehmen kann u. sich mehr u. mehr der Formel $4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ nähert; das Erhitzen mit NH_3 bewirkt hier den Austritt von Hydratwasser, während es bei Orthohydroxyden nur Dispersitätsänderungen hervorruft. — Das β -Hydroxyd verwandelt sich beim Aufbewahren unter W. allmählich (in ca. 3 bis 4 Monaten) in ein γ -Aluminiumhydroxyd, das acetonegetrocknet der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$ entspricht; es erscheint als das stabile Isomere von α u. geht wahrscheinlich aus β durch Hydrolyse hervor. Mit der Umwandlung von α in γ ist eine Abnahme der bas. u. sauren Eigenschaften verbunden; während das α -Orthohydroxyd schon in k. 0,1%ig. HCl u. in 0,4%ig. NaOH l. ist, wird das γ -Hydrogel selbst von 20%ig. HCl u. von 4%ig. NaOH in der Kälte nicht gelöst. Dieser große Unterschied läßt sich kolloidchem. nicht erklären. Dispersitätsverminderung ist dafür nicht verantwortlich; denn es geht aus quantitativem Vergleich des Adsorptionsvermögens hervor, daß die β - u. γ -Hydrogele in ihrer *Adsorptionswrgk. auf Invertin* die α -Verb. erreichen oder übertreffen. — α - u. β -Hydrogel sind als Verb. von gleicher Zus. u. verschiedenen chem. Eigenschaften zu erklären. Ihre Unterschiede sind entweder auf Isomerie zurückzuführen, bedingt durch verschiedenen Bau des Moleküls $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder auf Polymorphie, verschiedene Lagerung der Moleküle $\text{Al}(\text{OH})_3$ gegeneinander. — Bei der Verwandlung von β in γ nehmen die plast. Eigenschaften des Gels ab unter B. einer weißen, flockigen, noch etwas plast. Suspension. — Durch Abänderung verschiedener Umstände bei der Fällung u. bei der Nachbehandlung wurde geprüft, wodurch Abweichungen u. Ungleichmäßigkeiten in den Eigenschaften u. in der Zus. von *Aluminiumhydroxyd C*, das man für Anwendungen zur Adsorption von Enzymen darstellt, verschuldet werden. Einzelheiten vgl. Original. — Die schärfste Unterscheidung der drei α -, β - u. γ -Hydroxyde besteht in der Einw. von 10%ig. NH_3 bei 100°; α u. γ werden dadurch im wesentlichen unter Erhaltung ihrer Zus. mineralisiert, β dagegen liefert ein wasserärmeres Gel. — Das mineralisierte Hydroxyd ist ein rasch absitzendes, grobes, kreideweißes Pulver. Seine bas. u. sauren Eigenschaften sind noch schwächer als die von γ ; es ist unl. in k. HCl , in w. 5%ig. in 4 Stdn., in w. 20%ig. in 30 Min., in 37%ig. in 12 Min.; l. in 4%ig. sd. NaOH (9 Min.). Das Rk.-Prod. aus β ist ein grauschichtig gelbliches, plast. u. noch ziemlich kompaktes Gel der Zus. $4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in der anscheinend ein einheitliches *Tetraaluminiumhydroxyd* vorzuliegen

scheint; es ist noch weniger reaktionsfähig als das sehr schwach bas. u. sehr schwach saure γ -Hydroxyd; es ist in HCl noch schwerer l. als γ , in k. unl., in h. 10%ig. in 100, in 30%ig. in 30 Min. u. im Gegensatz zu γ auch in h. NaOH unl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2448—58. 1925.) BUSCH.

Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Otto Erbacher, Über ein Tonerdegel von der Formel $AlO \cdot OH$. VIII. Mitt. über Hydrate und Hydrogele. (VII. vgl. vorst. Ref.) Werden die Orthohydroxyde des Al u. anderer Tonerdegele mit NH_3 unter rascher Steigerung der Temp. auf 250° erhitzt, so bildet sich aus den ganz verschiedenen Gelen dasselbe neue, dessen Zus. mit guter Annäherung der Formel des *Aluminiummetahydroxyds* $AlO \cdot OH$ entspricht. Dieses Kolloid stützt die in den Arbeiten der Vff. vertretene Auffassung von der Existenz bestimmter chem. Verb. unter den Hydrogelen, u. für die Anwendung bei den Enzymen ist es durch sein in besonderem Maße auswählendes Adsorptionsvermögen von großem Nutzen. Es bildet ein graustichiges, eher plast. als flockiges Gel ohne bas. oder saure Eigenschaften. Die Reaktionsträgheit des γ -Hydroxyds u. des Polyaluminiumhydroxyds (A) wird noch übertroffen. Es ist weder in k. noch in w. HCl l., auch nicht in konz., oder in 4%ig. NaOH. Die Indifferenz gegen Säuren u. Alkalien hat keinen Zusammenhang mit der Dispersität des Metaaluminiumhydroxyds; das mineralisierte α -Hydroxyd ist viel reaktionsfähiger als dieses Meta-Gel. — Sein W.-Gehalt bleibt in trockner Luft in einem Bereich von mehr als 200° unverändert. — Aluminiummetahydroxyd ist ein sehr schlechtes Adsorbens für *Invertin*. Zu den Vers. (mit E. Wenzel) diente Invertin vom S.-W. 2,5 u. 5,3; der Adsorptionswert des Metagels war höchstens $\frac{1}{100}$ von dem der gealterten Tonerde C. — Dagegen gibt ein besseres Bild von der eigentümlichen Adsorptionswrkg. dieses Gels die Prüfung mit Hefeautolysaten, die, unter bestimmten Bedingungen gewonnen, alle Maltase der Hefe zusammen mit Saccharase enthalten. Aus einer solchen Lsg. adsorbiert das Metahydroxyd die *Saccharase* 25-mal, die *Maltase* aber nur 5-mal schlechter als ein gewöhnliches Tonerdegel. Von den anderen Tonerdegelelen kommt dem Metahydroxyd die β -Modifikation sehr nahe. — Die selektive Adsorptionswrkg. des $AlO \cdot OH$ erlaubt daher, zwei einander so nahestehende Carbohydrasen wie das rohrzuckerspaltende u. das malzzuckerspaltende Enzym quantitativ zu trennen. — Für die *selektive Adsorption* sind danach weder elektropositive oder -negative Art, noch Oberflächenwrkg. bestimmend, sondern Affinitätsverhältnisse, die noch nicht genau definiert werden können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2458 — 62. 1925.) BUSCH.

Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Karl Lobinger, Zur Kenntnis der Kieselsäure. IX. Mitt. über Hydrate und Hydrogele. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Für die Kieselsäure ergibt sich das Bild einer molarlöslichen, sehr leicht dialysierenden, mit Wasserdämpfen etwas flüchtigen, sich leicht kondensierenden Säure (vgl. MYLIUS u. GROSCHEFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 116; C. 1906. I. 639). Es läßt sich beweisen, daß Kieselsäuren von einfacher Struktur existieren, u. zwar nicht nur eine einzige. Denn Vff. beobachten rasch dialysierende u. langsam dialysierende α -Säuren; Vff. erklären sie als *Monokieselsäure* u. als *Oligokieselsäuren*, die aus wenigen Moll. ersterer hervorgehen. Ihnen stehen die durch weiter fortgeschrittene Kondensation gebildeten Glieder der β -Gruppe, *Polykieselsäuren*, gegenüber. — α -Kieselsäure-Lsgg. erhält man nach EBLER u. FELLNER durch Leiten eines Luftstromes durch sd. *Siliciumchlorid* u. Entfernung des HCl mit Ag_2O . Die letzten HCl-Anteile lassen sich in einigen Stdn. durch Dialyse entfernen. — Die α -Kieselsäurelsgg. wurden bei 15° im Hochvakuumdestillationsapp. auf einen Gehalt von 5—7% SiO_2 eingedampft. $3\frac{1}{2}$ —5% SiO_2 enthaltende Lsgg. geben, bei 5—8° aufbewahrt, ca. 2 Tage lang keine Fällung mit frischer Eiweißlsg. Nach Beginn der Fallbarkeit durch Eiweiß blieb eine 3,5%ige Lsg. weitere 5 Tage klar, u. sie

gelatinierte erst 3 Tage später. Eine 7%ige Lsg. wurde über Nacht dickfl. u. erstarrte dann rasch zu einer festen Gallerte. Es kam vor, daß Gelatinierung eintrat, ohne daß vorher durch die Eiweißrk. die Umwandlung in β nachweisbar war. — Zur Ausfällung der Kieselsäure ist Versetzen mit NH_3 u. viel k. NH_4Cl das beste Mittel. Die Analyse solcher Gele in acetontrocknetem Zustand ergab keine höheren W.-Gehalte als 22% (ber. auf SiO_2), gewöhnlich W.-Gehalte zwischen den für $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ u. $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$ ber., während die Zus. der von SCHWARZ u. MENNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 73; C. 1925. I. 943) acetontrocken analysierten Kieselsäuren zwischen $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ u. $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_7$ liegt. Die frischen α -Lsgg. werden durch viel Aceton nicht getrübt; durch Aceton + viel Ä. oder PAe. bei tiefer Temp. wird nur schwierig wasserhaltige Kieselsäure ausgefällt u. zwar β . — Die Diffusionsgeschwindigkeit von Kieselsäure, die im Dialysator mit klaren Lsgg. beobachtet wird, hängt von ihrem Alter ab. Die Unterschiede der Versuchsdauer zwischen gut gelungenen Darst. u. schlechten Präparaten, die schon beim Eindunsten β zu bilden beginnen, lagen in den Grenzen von ca. 3 bis etwas über 6 Stdn. — Schon einige Stdn. genügen, um rasch diffundierende α -Säure in langsam diffundierende α -Säure übergehen zu lassen. — Dest.-Vers. bei Innentemp. von 15–26° an der Hochvakuumpumpe zeigen eine geringe Flüchtigkeit, die Monokieselsäure bei niedriger Temp. eigen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2462–64. 1925. München, Bayer. Akad. d. Wiss.)

BUSCH.

A. Kuhn und **H. Pirsch**, *Beiträge zur Kolloidchemie des Wismuts und seiner Verbindungen*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 310; C. 1925. II. 527.) Vff. geben Methoden zur Herst. möglichst konz. Sole des Bi u. seiner Verb., die für therapeut. Zwecke (Luesbehandlung) wichtig sind. Sie wenden als Dispersionsm. vielfach Öle an, was für therapeut. Anwendung von Vorteil ist. — Bei der Herst. von *Bi-Metallsolen* wurde an Stelle der früher (VANINO, LOTTERMOSER) angewendeten Zinnsäure, *Natriumhydrosulfit* als Reduktionsmittel angewendet, wodurch es gelang, stabile Sole von 3,5 mg Bi in 1 cem herzustellen. — *Bi-Sulfidsole* können ohne Schutzkolloid nicht in höherer Konz. dargestellt werden. Bei Anwendung von 1% *Gummiarabicum* gelangten Vff. zu einem stabilen Sol von 10 mg Bi in 1 cem. — *Wismutsulfojodidsole*, BiSJ , wurden hergestellt, indem BiJ_3 , NaJ u. CH_3COSH in den Lsgg. der Schutzkolloide zur Rk. gebracht wurden. Bei Anwendung von 0,5% *Gummiarabicum* wurde ein Bi-Gehalt 0,3 mg/ccm, bei 0,5% *Hämoglobin* 1,6 mg/ccm, bei 0,25% *Gelatine* 0,3 mg/ccm erreicht. — Durch Eintragung von Bi-Verb. in *Wollfett* (*Adeps lanae*) u. nachfolgendem Zerreiben des abgekühlten Gemisches (ß. Luft) gelang es hoch disperse Zerteilungen herzustellen, die in *Sesamöl* gel. ziemlich stabile Sole gaben. Auf diese Weise wurden *Wismutsulfid-BiSJ*- u. *Bi(OH)₃-Sole* gewonnen, mit einem Gehalt von 12–16 mg/ccm bei 15–20% Schutzkolloid. — Ferner wurden elektr. Zerstäubungen im Gleichstrom ausgeführt. Nach der Bredig'schen Methode wurden stabile Sole mit 8 mg Bi/ccm u. 5% *Wollfett*, ferner 0,6 mg Bi/ccm u. 1% *Kautschuk-Äthersol* als Schutzkolloid hergestellt. — Nach einer Methode von THE SVEDBERG, (Meddel. Nobelinst. Stockholm 5. 4. [1910]) bei der der Lichtbogen in einer Gasatmosphäre eingeschlossen ist, gelang es zwar in W. nicht, wohl aber in *Sesamöl* mit 5% *Wollfett* ein stabiles Sol von 6 mg Bi/ccm zu gewinnen. (Kolloidchem. Beihefte 21. 78–96. 1925. Leipzig, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

LASCH.

Leopold Fuchs und **Wo. Pauli**, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie*. XVII. *Zur Analyse und Konstitution des kolloiden Goldes*. III. (XVI. vgl. Kolloid-Ztschr. 36. Erg. Bd. 334; C. 1925. I. 2539.) Vff. haben bei einer großen Reihe von *Gold-solen* den Nachweis erbracht, das mit fortschreitender Dialyse H^+ auftreten (vgl. PAULI u. KAUTZKY, Kolloidchem. Beihefte 17. 294; C. 1924. I. 285). Die Größenordnung der $[\text{H}^+]$ beträgt sowohl bei Formol als auch bei H_2 -Solen $1 \cdot 10^{-5}$ n. Die-

selbe Erscheinung tritt auch bei Ag-Solen auf (vgl. PAULI u. ERLACH, Kolloid-Ztschr. 34. 213; C. 1924. II. 1164). Nach Vorstellung der Vf. sind die Goldteilchen des Sols von einer Oberflächenhülle ionogener Au-Komplexe bedeckt, deren Dissoziation sie ihre negative Ladung verdanken u. als deren positive Gegenionen eben jene H' aufzufassen sind. Um das zu beweisen, muß das V. anderer Kationen im Goldsol u. die Möglichkeit einer Zuordnung der H' zu anderen vorhandenen Anionen ausgeschlossen werden. Diesen Beweis erbringen Vf. durch zahlreiche mikrochem., mikroelektrolyt., ultramkr. Analysen u. Leitfähigkeitsbstst. von Goldsolen. (Methodik im Original). Die in Betracht kommenden Anionen Cl', CO₃'', SiO₃'' sind teils nicht nachweisbar, teils in so geringen Mengen vorhanden, die nicht ausreichen würden die H' zu decken. Als ursprüngliche Gegenionen der H' im nicht dialysierten Sol werden K' angenommen, die dem zugesetzten K₂CO₃ entstammen, als Ergebnis des nicht ganz zu Ende gegangenen Reduktionsprozesses bei der Solbildung. Mit fortschreitender Dialyse wandern die K' durch Membranhydrolyse mit OH' ab. — Ordnet man die gefundenen H' den Kolloidteilchen als Gegenionen in den hochgereinigten Solen zu, dann würde man durch Feststellung der Teilchenzahl die Ladungszahl (LZ) eines Teilchens erhalten. Wegen zahlreicher Fehlerquellen sind diese aber nur Schätzungswerte u. zwar sind diese viel zu hoch, weil nicht alle Teilchen im Ultramkr. zur Zählung gelangen, sondern ein großer Teil als invisible Teilchen vorliegt. Auch dürften nach Berechnungen nur $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ der Oberflächenatome aktive Träger von Ladungen sein u. durch diese wird die Aufladung u. Wanderungsgeschwindigkeit der Goldteilchen bestimmt. — Der Schwellenwert der Flockung findet sich bei beiden Goldsolarten für AlCl₃ u. BaCl₂ in engen Grenzen schwankend. Sämtliche titrierbare H' gehen in das Flockungsfiltrat über. (Kolloidchem. Beihefte 21. 195—240. 1925. Wien, Univ.) LASCH.

Alan B. Weir, *Die Koagulation einer kolloidalen Lösung durch Wasserstoffionen*. Die Flockung eines Sols von *Preußisch Blau* durch HCl, H₂SO₄ oder Citronensäure erfolgt bei nahezu gleicher p_H, Essigsäure fällt schon in merklich alkalischerer Lsg.; in allen Fällen adsorbiert das Koagulat in geringem Maße H' oder Säuremole. Dagegen ist das Adsorptionsvermögen des Farbstoffs für Oxalsäureionen sehr stark, wodurch sich deren peptisierende Wrkg. erklärt. Durch Peptisation von gefälltem Preußisch Blau mit H₂C₂O₄ u. folgende Dialyse hergestellte Sole können durch H₂C₂O₄ überhaupt nicht, auf anderem Wege bereitet erst bei ungewöhnlich niedriger p_H ausgeflockt werden. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2245—48. 1925. Southampton, Univ.) KRÜGER.

Wolfgang Ostwald und Anna Steiner, *Beiträge zur Kolloidchemie von Humussäure und Torf*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 36. 342; C. 1925. II. 1735.) I. Kolloidchem. Unterss. an Humussäurepräparaten. Vf. geben eine Übersicht über die Ausgangsmaterialien, aus denen *Humussäuren* durch Extraktion oder chem. Einw. gewonnen werden können u. über die von ODÉN angegebene Systematik u. Nomenklatur. — Zur Darst. der Humussäurepräparate wurde *Torf* mit NH₃ extrahiert, der Extrakt mit HCl gefällt u. der Nd. durch Dialyse weitgehend von Elektrolyt befreit. Dabei geht die Humussäure fast vollständig in den Solzustand über. Die so hergestellten Sole sind 1—2 Monate haltbar, werden durch Alkalien u. alkal. reagierende Salze peptisiert, durch Säuren u. Salze geflockt. Die elektrolytarmen Sole diffundieren nicht in Gelatinegallerten, die peptisierten langsam. Durch Elektrophorese kann man das Sol ohne Schädigung auf die Hälfte einengen, indem es mit negativer Ladung wandert. — Über Unterss. der Oberflächenspannung u. Schaumbildung vgl. Kolloid-Ztschr. 36. 342 (C. 1925. II. 1735). — Ultrafiltrate der Humussäuresole sind beständiger, gegen Flockungsm. weniger empfindlich u. wandern ebenfalls anod. Ihre Oberflächenspannung ist gleich der des W. — Zur Unterss. der Flockungsverhältnisse wurde Viscosimetrie angewendet. Es zeigte sich, daß

sich die Humussäuresole in bezug auf ihre Flockbarkeit wie negativ geladene Hydroxydsole z. B. MoO₃ u. V₂O₅ verhalten (vgl. FREUNDLICH u. LEONHARD, Kolloidchem. Beihefte 7. 179. 195; C. 1915. II. 781.) Der Viscositätsanstieg durch Flockungsm. erfolgt im allgemeinen so rasch, daß er zeitlich nicht verfolgt werden kann, u. fällt dann zu einem Endwert ab, der aber noch viel höher ist, als der des entsprechenden elektrolytarmen Präparates. Deshalb erhält man um so höhere Werte, je schneller die erste Messung erfolgt. Der Endwert ist bei gegebener Konz. für jedes Flockungsm. charakterist. Für hohe Salzkonz. sind die Kurven regelmäßig abfallend, für niedrige unregelmäßig. Die Flockungswrg. von Säuren verläuft ungefähr in der Reihenfolge ihres Dissoziationsgrades. Die Reihe der Flockungswerte von Salzen steigt mit der Wertigkeit. — Bei geflockten Humussäuren besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen Viscosität u. Sedimentationsvolumen wie bei Torfsuspensionen (vgl. OSTWALD u. WOLSKI, Kolloid-Ztschr. 30. 3. 187; C. 1922. IV. 390.)

II. Angewandter Teil: Im Hinblick auf das Problem der *Torfentwässerung* wird noch der Einfluß der Elektrolyte auf den *Torf* selbst u. seine W.-Bindung untersucht. Im allgemeinen finden sich bei Torfsuspensionen dieselben Flockungsverhältnisse wieder. Die Flockungswrg. kann charakterisiert werden durch Steigerung der Viscosität u. durch Vergrößerung der Filtriergeschwindigkeit. Zu diesen Verss. wurde frischer Torf in der Kolloidmühle nach PLAUSON gemahlen u. in dem vom Vf. (Kolloid-Ztschr. 36. 46; C. 1925. I. 2098) beschriebenen App. die Filtriergeschwindigkeit gemessen. Die Viscositätszunahme bei der Flockung beruht auf der B. größerer „Sekundärteilchen“, ebenso die Vergrößerung der Filtrationsgeschwindigkeit. Diese können sich noch zu höheren Aggregaten vereinigen (Einfluß mechan. Vorbehandlung auf die Viscosität geflockter Humussäuresole u. Torfsuspensionen). Durch Zusatz kleiner Alkalimengen lassen sich die geflockten Humussäurepräparate wieder peptisieren. Freies Chlor ist ein besonders wirksames Flockungsmittel. — Neutrale, stark saure u. alkal. Humussäurepräparate zeigen dieselbe Oberflächenspannung wie W. — Beim Trocknen von Torf äußert sich die Wrg. flockender Zusätze darin, daß härtere u. dichtere Trockenprodd. erhalten werden, wenn schon der Trocknungsvorgang durch Schrumpfung verlangsamt wird. (Kolloidchem. Beihefte 21. 97–170. 1925. Physikal.-chem. Inst. d. Univ. Leipzig.) LASCH.

Erich Heymann, *Dialyse und Ultrafiltration, Elektrodialyse und Elektroultrafiltration — ein Vergleich*. Zweck der Arbeit ist die rechner. Abschätzung der Faktoren, die bei den vier in der Überschrift angegebenen Entsalzungs- bzw. Krystalloidentfernungsmethoden den Effekt herbeiführen, u. ferner ein Vergleich der Leistungsfähigkeit dieser Methoden bezüglich der Geschwindigkeit der Entsalzung bzw. der Entfernung der Krystalloide. Vf. weist nach, daß die Entfernung von Elektrolyten aus einem Sol durch Elektrodialyse u. Elektroultrafiltration etwa 100mal so schnell erreicht wird als durch reine Dialyse u. etwa 10mal so schnell als durch reine Ultrafiltration. Die Entfernung von Nichteлектроlyten gelingt mit Hilfe der Ultrafiltration je nach dem Mol.-Gew. u. der Natur der dispersen Phase etwa 5–50mal so schnell als mit Hilfe der Dialyse. Was die Zweckmäßigkeit der einzelnen Methoden zur Entfernung von Krystalloiden anbetrifft, zeigt Vf., daß zur Entfernung eines Gemisches von ionisierten und nicht ionisierten Krystalloiden aller Arten aus einem Sol die Elektroultrafiltration allen anderen Methoden überlegen ist. — Bei der experimentellen Prüfung der Rechnung ergibt sich eine Übereinstimmung in der Größenordnung; die beobachteten Entsalzungs- bzw. Krystalloidentfernungszeiten sind jedoch sämtlich größer als die errechneten. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 65–78. 1925. Frankfurt a. M.) GOTTFRIED.

Vladimír Morávek, *Die Permeabilität von Kalium und Calciumionen*. Die

Seecalge *Caulerpa prolifera* wurde in Seewasser, dem verschiedene Mengen CaCl_2 zugesetzt waren, gebracht. Das Gleichgewicht zwischen der Lsg. u. dem Zellsaft stellt sich innerhalb der ersten 16 Min. ein. Je mehr Ca zugesetzt wird, desto weniger K u. desto mehr Ca dringt in die Zellen ein. Wenn der Zuwachs der Konz. an Ca höher als 32% war, begann K aus der Zelle auszutreten (Exosmose). Zum Vergleich wurde der Vers. mit *Gelatinetafeln* wiederholt. Auch hier steigt die Menge der von der Gelatine aufgenommenen Ionen mit der Konz. der Lsg. Die zunehmende Konz. eines Ions in der Lsg. hat aber keinen Einfluß auf die Menge des anderen Ions, das von der Gelatine aufgenommen wird. (Naturwissenschaftl. Sammlung 1. 6 Seiten. 1925. Sep. [Tschechisch]. Aus d. Pflanzenphysiolog. Inst. d. Masaryk-Univ. Prag.)

LASCH.

Ryotaro Azuma und **Naoto Kameyama**, *Potentialdifferenz und Gleichgewicht zu beiden Seiten einer halbdurchlässigen Kollodiummembran im Fall Natriumchlorid-Kongorot*. Es wurden die Potentialdifferenzen u. die Ionengleichgewichte an einer halbdurchlässigen Kollodiummembran bei wss. Lsgg. von NaCl u. NaCl + Kongorot gemessen. Unter der Annahme, daß Kongorot als ein univalenter Elektrolyt ionisiert u. daß das Gesetz von G. N. LEWIS über die Stärke der Ionen gilt, stehen die Befunde im Einklang mit den thermodynam. Gesetzen von der Gleichwertigkeit des NaCl zu beiden Seiten der Membran. (Philos. Magazine [6] 50. 1264—76. 1925. London, Univ.)

ENSZLIN.

L. Michaelis und **Akiji Fujita**, *Untersuchungen über elektrische Erscheinungen und Ionendurchlässigkeit von Membranen*. VII. Mitt. *Die Permeabilität der Kollodiummembran für mehrwertige Kationen*. (VI. vgl. S. 595.) Einwertige Kationen permeieren durch völlig ausgetrocknete Kollodiummembranen (vgl. IV. Mitt. S. 26), am leichtesten das H^+ , am schwersten das Li-Ion, dessen Permeabilität noch soeben meßbar ist. Die Anionen u. die mehrwertigen Kationen sind prakt. undurchgängig. Der bei 3- u. 4-wertigen Kationen gefundene Potentialunterschied beruhte auf der Hydrolyse der verwendeten Salze, so daß die Lsgg. bei verschiedener Konz. als H-Ionenkonzentrationsketten vorlagen. (Biochem. Ztschr. 164. 23—30. 1925. Nagoya [Japan], Aichi-Med. Univ.)

LOHMANN.

M. Samec, *Studien über Pflanzenkolloide*. XVI. *Verhalten der Stärkekomponenten zu Jod und ihre kolloide Schutzwirkung*. Nach Versuchen von **R. Klemen**. (XV. vgl. Kolloidchem. Beihefte 19. 203; C. 1924. II. 443.) An eingehenden Verss. mit den einzelnen Stärkekomponenten wurde festgestellt, daß für die Verschiedenheit der Jodfarbe weder der Dispersitätsgrad (im Gegensatz zu HERZFELD u. KLINGER, Biochem. Ztschr. 107. 268 [1910]) noch die hohe Hydratation, noch die Paarung mit H_3PO_4 oder SiO_2 (im Gegensatz zu KARRER, Ztschr. f. angew. Ch. 35. 89; C. 1922. III. 603), noch das kolloide Schutzvermögen gegenüber Au (im Gegensatz zu HARRISON, Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 9. 5; C. 1911. II. 1434) verantwortlich zu machen sind. Die Ursache der verschiedenen Jodfarbe kann nur entweder in der organ. Konstitution der betreffenden Grundkörper oder in der Struktur des kolloiden Molekül aggregates liegen. — Die von der wss. Lsg. der einzelnen Stärkekomponenten aufgenommene J-Menge ist für die einzelnen Kornbestandteile verschieden. Bei gleicher KJ-Konz. sorbieren die Amylokörper mehr J als die Erythrokörper. — Die J-Aufnahme der Amylokörper wächst mit steigender JK-Konz. bis zu einem Maximum. Durch Altern bis zur sichtbaren Koagulation wird sie nicht wesentlich geändert, sinkt aber beim Erhitzen der Lsg. auf 120°. Mit zunehmender Dispersität steigt die J-Aufnahme. — Das Amylopektin sorbiert weniger J als die Amyloamylosen, das Sorptionsvermögen der aus dem Amylopektin erhältlichen Sole ist um so geringer, je längere Kochdauer für die Isolierung nötig war. — Das Jodbindungsvermögen der Erythroamylosen fällt mit zunehmender Molatgröße. — Es wird durch KJ gesteigert. Der J-haltige Komplex

wird im Gegensatz zu den Amyloamylosen durch überschüssiges KJ nicht gefällt. — Die l. Stärken u. die *Dextrine* sorbieren im allgemeinen um so weniger J, je weiter die mittlere Molatgröße gesunken ist. — Die Amyloamylosen schützen kolloides Au besser als die Erythroamylosen. Mit steigender Dispersität steigt auch die Schutzwirkg. (Kolloidchem. Beihefte 21. 55—77. 1925. Laibach, Univ.) LASCH.

Jnanendra Nath Mukherjee, *Über die Natur der hydrolytischen Adsorption mit Bezug auf die Adsorption von Elektrolyten und Wasser. I. Allgemeine theoretische Einführung.* Die Bezeichnung „hydrolytische Adsorption“ wird auf solche Fälle angewandt, wo Säuren oder Basen durch eine Rk. zwischen neutralen Salzlsgg. u. unl. Salzen, die in W. keine saure oder alkal. Rk. geben, in Freiheit gesetzt werden. Dabei braucht der Austausch nicht in stöchiometr. Verhältnis von statten zu gehen. Vf. diskutiert zuerst den Fall, wo das Anion einer Säure primär durch den Adsorbenten adsorbiert ist u. in Rk. mit einem Neutralsalz tritt. Hier hat die adsorbierende Oberfläche, die in Bezug auf die Adsorption eine Sättigungskapazität besitzt, durch die in der primären Haut der Doppelschicht durch chem. Kräfte festgehaltenen Anionen eine negative Ladung. Die in der äußeren beweglichen Haut der Schicht befindlichen H-Ionen werden leicht durch die Kationen des Neutralsalzes ersetzt. Das adsorbierende System hat also die Eigenschaften einer Säure, doch bestehen keine stöchiometr. Beziehungen zwischen Adsorbent u. ersetzbaren H-Ionen. Analog dem besprochenen Fall liegen die Verhältnisse, wenn vom Adsorbenten an Stelle des Anions einer Säure das Kation einer Base primär adsorbiert wird. Verss. mit $BaSO_4$ u. ähnlichen Salzen, die in Ggw. einer Säure gefällt sind, bestätigen die Theorie. Am Beispiel des $BaSO_4$ wird gezeigt, daß von diesem nicht nur Ba- u. SO_4 -Ionen, sondern auch Elektrolyte, die eines von diesen beiden Ionen enthalten, adsorbiert werden, in der Weise, daß das Ba- oder SO_4 -Ion primär gebunden wird: $[(BaSO_4)_x, (H_2O)_y, Ba^{++}]^+ \left(\frac{A}{A}\right)^-$. Aus diesem u. dem analogen Komplex, in dem das SO_4 -Ion primär adsorbiert ist, entsteht durch Hydrolyse freie Säure bezw. Base, wie Verss. mit $BaSO_4$ beweisen.

Weiter wird die selektive Adsorption der Ionen des Wassers behandelt. Das adsorbierende System ist elektr. geladen, die Größe der Ladung ist abhängig von der Alkali- bezw. Säurekonz. der umgebenden Lsg. Je nach der adsorbierten Ionenart hat es die Eigenschaften einer Säure oder Base. Bei der Adsorption von Wassermoll. in der Primärschicht ist ein geringer Bruchteil der Moll. dissoziiert, das System hat bei geringem Überschuß einer Ionenart bas. oder sauren, bei gleicher Verteilung beider amphoterer Charakter. Vf. behandelt dann die Frage, ob die in der primär adsorbierten Schicht vorhandenen Ionen durch andere Ionen ersetzbar sind u. bespricht die prinzipiell möglichen Fälle. Verss. mit **K. C. Bhattacharya**, **B. C. Ghosh** u. **K. K. Murti** über die *Adsorption bei hydratisiertem SiO_2* , zeigen, daß in Kontakt mit Lsgg. von NaCl, KCl, $BaCl_2$, $RbNO_3$, KNO_3 , LiCl, $LiNO_3$ ein Anwachsen der negativen Ladung des SiO_2 statthat, was am meisten beim Li der Fall ist u. über Na, K, Rb, Ba abnimmt. Dieselbe Zunahme der negativen Ladung tritt bei Zusatz von Anionen in der Reihenfolge Oxalat > Sulfat > Chlorid > Bromid > Nitrat ein u. weist auf die primäre Adsorption dieser Anionen hin. — Weitere Verss. beschäftigen sich mit der *Best. des Totalbetrages der ersetzbaren H-Ionen*, dabei wird festgestellt, daß dieser nicht in stöchiometr. Verhältnis zum angewandten Adsorbenten steht. Andererseits kann SiO_2 auch Säure adsorbieren. Die Mengen der aufgenommenen Säure u. der ersetzbaren H-Ionen betragen $2,7-4,2 \cdot 10^{-4}$ g/Mol. H-Ionen. Dieselben Verss. mit MnO_2 bestätigen die Theorie des Vfs. ebenfalls. Auch Verss. von **BARTELL** u. **MILLER** über hydrolyt. Adsorption von Zucker durch Kohle (Journ. Physical Chem. 28. 992; C. 1924. II. 2321) werden herangezogen, um die Theorie des Vfs. zu illustrieren.

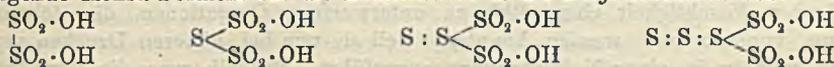
Während sich die bisherigen Überlegungen u. Verss. nur mit der monomolekularen Schicht, in der die Moll. durch chem. Affinität festgehalten werden, u. der beweglichen äußeren Haut der Doppelschicht, in der sich die Ionen mehr oder weniger frei bewegen, beschäftigen, bespricht Vf. nun die im gewöhnlichen Sinne vom SiO_2 adsorbierte Schicht von Wassermoll. u. ihren Einfluß auf die analyt. Best. der Adsorption im Sinne des Vfs. In engem Zusammenhang mit den beschriebenen Vorgängen steht auch der *Basenaustausch im Erdboden*, den Vf. kurz streift. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 2. 191—224. 1925. Calcutta, Univ. Coll.) HANTKE.

Nikolai Schilow und Boris Nekrassow, *Adhäsionskräfte in Lösungen. V. Studien über die Adsorption von komplexen Verbindungen*. Vf. untersuchen die Adsorption von Schöniten, Cupriammoniumverbb. u. kompl. Cobaltionen durch Kohle. Untersucht wurden $\text{MeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}^{++}, \text{Zn}^{++}, \text{Mg}^{++}, \text{Mn}^{++}, \text{Cd}^{++}, \text{Co}^{++}, \text{Fe}^{++}, \text{Cu}^{++}$), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$, 1,6 bzw. 1,2— $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_2]$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. In allen Fällen findet eine Spaltung der komplexen Moleküle bei der Adsorption statt, nachher werden die Spaltungsprodukte jedes für sich adsorbiert. Die Metallionen der Schönite bilden nach ihrer Adsorbierbarkeit eine Reihe, welche einen gewissen qualitativen Zusammenhang mit den Erniedrigungen der Löslichkeit der betreffenden Sulfate bei der B. ihrer Ammoniumdoppelsalze aufweist. Bei der Adsorption der Cupriammoniumverbb. wird als Spaltungsprodukt wahrscheinlich das komplexe Ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{++}$ als freie Base adsorbiert. Die komplexen Cobaltionen werden bei der Adsorption zu Cobaltoionen reduziert, wobei als Endprodukt stets $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{++}$ adsorbiert wird. Das überschüssige NH_3 bleibt als Ammoniumsalz in der Lsg. Ferner wird aus den Verbb. mit komplexen Cobalt-Anionen Cobaltion viel stärker adsorbiert als Natriumion. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 79—88. 1925. Moskau.) GOTTFRIED.

B. Anorganische Chemie.

G. Bruni, *Schwefelchlorür und Schwefel*. Gegenüber RUFF u. GOLLA (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 33; C. 1924. II. 1570) weist Vf. darauf hin, daß er in Gemeinschaft mit AMADORI bereits vor 5 Jahren die Existenz von *Polythionchloriden* in Lsgg. von S_2Cl_2 in verschiedenen Lösungsm. bewiesen hat (vgl. Gazz. chim. ital. 50. I. 97; C. 1920. III. 760). Bei der Berechnung der Zus. ließ sich auf Polythionchloride bis zu S_4Cl_2 schließen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 387—88. 1925. Mailand, Polytechnicum.) JOSEPHY.

Israel Vogel, *Die Konstitution der Thionsäuren*. (Vgl. S. 332.) Vf. schlägt folgende Konst.-Formeln für die *Dithionsäure* u. die *Polythionsäuren* vor:



Dithionsäure Trithionsäure Tetrathionsäure Pentathionsäure.

Nach diesen Formeln müßte die relative Stabilität mit der Reihe Di-, Tri-, Tetra-, Pentathionsäure abnehmen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2248—49. 1925. London, Univ.) JOSEPHY.

Lothar Wöhler und W. Schäffer, *Ein neuer Sulfatsalpeter des Ammoniake*. Diammonium-hydro-sulfato-nitrat, $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$, wird erhalten durch Versetzen von 1 Mol 93%ig. H_2SO_4 mit 2 Moll. NH_4NO_3 Pulver (33 g) im Wasserbad bei 50°. Beim Abkühlen krystallisiert das neue Doppelsalz aus. Beim Erwärmen tritt wieder Lsg. bei 25° ein. Sehr hygrokop., durchsichtige klare Tafeln, 3—4 mm lang u. breit, die bei 87° schmelzen. — Das neue Doppelsalz ist in W. unverändert l., wie sich durch Analyse von Lsg. u. Bodenkörper ergibt. Die Löslichkeitskurve bei 20—60° wird bestimmt. Das Sättigungsgebiet wurde bei 25° festgestellt durch Aufnahme

der Löslichkeitsisotherme von NH_4NO_3 mit steigendem Zusatz von H_2SO_4 . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 389—94. 1925. Darmstadt, Techn. Hochschule.) FREITAG.

Wilhelm Strecker und Werner Ebert, *Über Tellurstickstoff*. Verss. mit Te-Halogenidsgg. u. NH_3 zur B. von Te_3N_4 führten nicht zum Ziel. Erst durch Rk. von trockenen Te-Halogeniden mit fl. NH_3 unter Ausschluß von W. gelangt es, Prodd. von einigermaßen konstanter Zus. herzustellen. Als wahrscheinlichste Bildungsgleichung ist zu betrachten: $3\text{TeBr}_4 + 16\text{NH}_3 = \text{Te}_3\text{N}_4 + 12\text{NH}_4\text{Br}$, obwohl die Rk. nicht vollständig verläuft. Die Rk. stellt eine Ammonolyse dar. Ein Teil des Halogenids wird in bas. Salz umgesetzt, $\text{TeBr}_4 + 4\text{NH}_3 = \text{TeBrN} + 3\text{NH}_4\text{Br}$, was daraus hervorgeht, daß die erhaltenen Prodd. stets einen geringen aber ziemlich konstanten Halogengehalt aufwiesen, der durch Waschen mit fl. NH_3 nicht zu entfernen war, also nicht von NH_4 -Salz herrühren kann, da dieses in fl. NH_3 l. ist. — Der Tellurstickstoff ist als ein Gemisch von Te_3N_4 (Tellurnitrid) u. ammoniakbas. Salz aufzufassen, von denen nach den Analysen $\text{Te}_3\text{HAl}_3\text{N}_2$ am wahrscheinlichsten ist. Über die mögliche Konst. des Te_3N_4 werden Betrachtungen angestellt.

Versuche: Durch Überleiten von trockenem NH_3 bei 0° über TeCl_4 (3 Std.) wurden 5—6 Moll. NH_3 aufgenommen, wobei ein einheitlich gelb aussehendes Prod. erhalten wurde, das an der Luft im Verlauf von 3 Wochen weiß wurde u. dann aus TeO_2 u. NH_4Cl bestand. — Zur Darst. von Te_3N_4 wurde trockenes TeBr_4 in einer Spezialapparatur mit fl., wasserfreiem NH_3 umgesetzt u. das entstandene NH_4 -Salz mit fl. NH_3 extrahiert. Der Rückstand bestand aus Te_3N_4 im Gemenge mit NH_4 -bas. Salz. — Solange Te_3N_4 mit NH_3 befeuchtet ist, ist seine Explosionsneigung gering. Bei raschem Erhitzen explodiert das Präparat mit scharfem Knall u. hoher Brisanz, desgleichen wenn man die Substanz auf ein auf 200° erhitztes Pb-Blech legt. Beim Vers., die Explosionstemp. im Pb-Block zu bestimmen, zerfiel die Substanz allmählich u. gab ein dunkelrotes lockeres Pulver, das nicht mehr explosiv war. Cl_2 -Gas sofort Explosion, Br_2 fl. ebenfalls. Konz. H_2SO_4 bringt auch nicht völlig reine bewirkt Präparate sofort zur Detonation. Mit HCl , HNO_3 explodiert nur das völlig reine Präparat. Eg., Ä., Bzl. bewirken keine Veränderung. Es gelang nicht, ein der Formel Te_3N_4 entsprechendes reines Präparat darzustellen, dasselbe war stets mit ziemlich konstanten Mengen NH_4 -bas. Salz verbunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2527—39. 1925. Marburg, Univ.)

FREITAG.

Ludwig Wolf und Käthe Ristau, *Beiträge zur Chemie des Phosphors. I. Über den farblosen Phosphor*. Vff. beschreiben eine Apparatur, mittels deren es möglich ist, reinen farblosen P unter Ausschluß von Luft u. Feuchtigkeit mittels Dest. im Vakuum darzustellen u. den so gewonnenen reinen P ebenfalls unter Ausschluß von Luft u. Feuchtigkeit chem. Rkk. zu unterwerfen. Operationen, die nicht im Vakuum vorgenommen werden konnten, weil sie nur bei höheren Drucken verlaufen, wurden in einer N-Atmosphäre ausgeführt. Deshalb war die Vorr. zur Darst. des reinen P mit einer solchen zur Gewinnung von reinem N aus Bomben-N unter Verwendung von glühendem Cu, Trockenmitteln u. Ti-Nitrid verbunden. Ferner wird ein Verf. zur Gewinnung von reinem farblosen P aus seiner gesätt. Lsg. in Bzl. u. zur Darst. größerer farbloser Krystalle von etwa 1 cm Durchmesser beschrieben, die im Dunkeln unter reinem N oder im Vakuum bei Ausschluß von Luft u. Feuchtigkeit unbegrenzt haltbar sind. Geschmolzener reiner P ist im ganz reinen Zustand eine wasserklare farblose Fl., die sehr stark zur Unterkühlung neigt, u. bei deren Erstarren man entweder eine wasserklare, durchsichtige, farblose M. oder ein undurchsichtiges, weißes, offenbar fein krystallin. Prod. erhält. Er ist außerordentlich lichtempfindlich u. färbt sich im festen wie im geschmolzenen Zustand im Sonnenlicht schon in etwa 15 Sek. gelb. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 403—12. 1925. Berlin, Univ.)

BÖTTGER.

Henry Whitaker, *Reinigung von Phosphorpentoxyd*. Vf. beschreibt einen App. zur Reinigung von P_2O_5 durch Sublimation im O_2 -Strom, der sich von dem von FINCH u. PETO (Journ. Chem. Soc. London 121. 692; C. 1922. III. 1283) beschriebenen hauptsächlich durch die Verwendung eiserner T-Stücke, die Art der Dichtungen u. die Einfüllvorr. unterscheidet, u. in 2 Stdn. aus 200 g unreinem P_2O_5 ca. 70 g gereinigtes liefert. Zur Prüfung wird das P_2O_5 am besten in W. gel. u. mit $HgCl_2$ -Lsg. gekocht; Treibung oder Nd. von Hg_2Cl_2 zeigt die Ggw. niederer Oxyde an. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2219—21. 1925. Leeds, Univ.) KR.

Margaret Carlton, *Ein neues Peroxyd des Bariums*. Durch Fällung von $Ba(OH)_2$ -Lsg. mit überschüssigem 30%igen H_2O_2 bei 15°, Waschen des Nd. mit k. W. u. kurzes Trocknen über P_2O_5 wurde ein neues *Bariumperoxyd* als gelbliches, nicht krystallines Pulver gewonnen, das sich nicht ohne Zers. vollständig entwässern läßt; beim Stehen wird es dunkler u. geht allmählich in BaO_2 über. Es enthält weder freien noch chem. gebundenen H_2O_2 ; mit salpetersaurer KJ- oder KBr-Lsg. oder starker HCl reagiert es viel lebhafter als BaO_2 , beim Erhitzen mit Schwefelblumen entsteht kein SO_2 . Die Analyse ergibt annähernd die Zus. BaO_3 . (Journ. Chem. Soc. London 127. 2180—84. 1925. London, Imp. Coll. of Science and Techn.) KRÜGER.

Paul Haenni, *Das Bor im Aluminium und seinen Verbindungen*. Das Al wird zur Darst. der Legierungen in einen Tiegel 4 Stdn. bei 1400° mit B zusammen geschmolzen. Legierungen von 1,7—8,5% B haben bei 565° ein Eutektikum. Es wurden die mechan. Eigenschaften der Legierungen von 0—4% B im System B-Al u. von 0—8% B u. 4,8—12% Cu im System Al-Cu-B, sowie von 2,5—13% Si u. 0—1,6% B im System Al-Si-B bestimmt. Dabei wurde festgestellt, daß das B die Bruchfestigkeit u. Härte verschlechtert u. die Dehnbarkeit verringert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 864—66. 1925.) ENSZLIN.

B. Swinne, *Zwei neue Elemente: Masurium und Rhenium*. Prognose der beiden Elemente 43 u. 75, *Masurium* u. *Rhenium* u. ihre Auffindung durch NODDACK, TACKE u. BERG (vgl. Naturwissenschaften 13. 567; C. 1925. II. 796). (Ztschr. f. techn. Physik 6. 464—65. 1925.) JOSEPHY.

J. Heyrovský, *Das Vorkommen von Dwimangan (Ordnungszahl 75) in Mangansalzen*. (Vgl. DOLEJSEK u. HEYROVSKÝ. S. 859.) Vf. widerlegt die Einwände von CAMPBELL (vgl. S. 860). Die Überspannung von H an der reinen Hg-Tropfkathode ist so groß, daß in den Lsgg., aus denen sich das *Dwimangan* abschied, erst bei —1,3 bis —1,4 V die Abscheidung des H_2 begann, also erst nach dem Abscheidungspotential (—1,00 V) des Elements 75. Eine Änderung der $[H^+]$ von 0,1-n. auf neutral hat keinen Einfluß auf den Buckel der Polarisationskurven, den Vf. dem Element 75 zuschreibt. Die Polarogramme von Lsgg. der Sublimate flüchtiger Chloride einer an Element 75 reichen Fraktion zeigen genau denselben Buckel, ohne daß Mn in den Lsgg. vorhanden ist. Die B. von $MnCl_2$ an der Hg-Kathode hält Vf. für unmöglich. Vf. weist ferner auf die Stromspannungskurven mit der Hg-Tropfkathode in Na_2SO_4 hin (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 493. 600; C. 1925. II. 1258). (Nature 117. 16. Prag, Univ.) JOSEPHY.

Gerald Druce, *Das Vorkommen von Dwimangan (Ordnungszahl 75) in Mangansalzen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. lehnt die Einwände CAMPBELLS gegen die Arbeit von DOLEJSEK u. HEYROVSKÝ ebenfalls ab u. weist auf seine eigenen Unterss. mit LORING (vgl. S. 858) hin, die das V. des Elements 75 in Mn-Salzen bestätigen. (Nature 117. 16. 1925.) JOSEPHY.

E. J. Weeks und **J. G. F. Druce**, *Die festen Hydriire des Arsens, Antimons und Wismuts*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 1799; C. 1925. II. 2253.) Das feste As_2H_2 erhält man bei der Elektrolyse eines Alkalisalzes unter Anwendung einer As-Kathode mit einer Stromdichte von 0,1 Amp. pro qcm oder man versetzt eine

verd. salzsaure Lsg. von AsCl_3 mit SnCl_2 . Es bildet sich ein brauner Nd. von As_2H_2 . Im letzten Fall beträgt die Ausbeute 93%. Beide Präparate sind unter Mkr. amorph, an der Luft beständig, oxydieren sich beim Erhitzen u. sind weder in W., noch Säuren, noch Alkalien außer HNO_3 u. Königswasser l. Sb_2H_2 wird ebenfalls elektrol. gebildet. Es wird durch Waschen mit h. Säure gereinigt. Weiter entsteht es durch Einw. von naszierendem H_2 auf Sb-Salze. Es ist amorph, nur in HNO_3 l., beim Erhitzen im H_2 -Strom zur Rotglut zersetzt es sich. $3\text{Sb}_2\text{H}_2 = 4\text{Sb} + 2\text{SbH}_3$. Beim Erhitzen an der Luft auf 170° tritt Oxydation zu Sb ein. Mit geschmolzenem KNO_3 reagiert es heftig. Bi_2H_2 bildet sich nicht durch Elektrolyse, wohl aber durch naszierenden H_2 . Es ist ein graues Pulver. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 970—74. 1925. London.)

ENSZLIN.

S. Ramachandran, *Die Reaktion zwischen Wismuttrisulfid und Salzsäure*. (Vgl. S. 861.) Die H_2S -Entw. aus Bi_2S_3 u. HCl beginnt bei um so höheren Temp., je geringer die HCl -Konz. ist. Bei der HCl -Konz. 1:5 aq beginnt die H_2S -Entw. bei 40° ; bei 1:10 aq bei 55° ; bei 1:16 aq bei 70° . HCl wirkt in allen Konz. auch bei Zimmertemp. auf Bi_2S_3 ein. Reines Bi_2S_3 wurde aus einer schwach sauren Lsg. von BiCl_3 gefällt u. der Nd. erst nach 48 Stdn. abfiltriert. Die längere Berührung mit der Ausgangslsg. ist ohne Einfluß auf die Einw. der HCl . (Chem. News 131. 386. 1925. Ceded Districts Coll.)

JOSEPHY.

Lothar Wöhler und L. Metz, *Die Trennung der Platinbeimetalte*. Auf Grund ausführlicher Verss. bringen Vff. ein Trennungsvf. für die Pt-Metalle, welches sich auch bei komplizierten Gemischen bewährt hat. Durch nitrose Gase wird Os verflüchtigt, durch Auszug des reduzierten Rückstandes mit verd. Königswasser Pt u. Pd herausgelöst. Aus dieser Lsg. durch Fällung mit konz. NH_4Cl das Pt vom Pd getrennt. Rh erhält man durch Schmelzen des unl. Rückstandes mit Bi, wobei aus dem rückständigen Gemisch sich das Ru durch NaOH -Schmelze oder durch alkal. Cl_2 -Dest. entfernen läßt, während Ir hinterbleibt. — Verss. zeigen, daß Os sich durch Verflüchtigung als OsO_4 bei der Dest. mit saurem Permanganat oder mit Chromschwefelsäure von anderen Metallen trennen läßt, auch bei Ggw. von Te oder Pb, nicht bei Ggw. von Ru. Besser als in O_2 verläuft die Trennung durch Verflüchtigung in nitrosom Gase; Te, Ru u. sogar Sulfide stören hierbei nicht. Die Best. von Os in Ggw. von Nitrat u. Nitrit wird nach Red. derselben mit Devardascher Legierung vorgenommen. Bei 520° entsteht aus Os in NO OsO_2 , eine bequeme Darst. dieser Verb. In N_2O verflüchtigt sich Os noch schwerer als in O_2 , dagegen sehr leicht als OsO_4 in NO_2 bei 275° . Unter letzteren Verhältnissen bildet Te als unbeständige Zwischenstufe langsam TeO , welches oberhalb 370° in TeO_2 u. Te zerfällt. — Rh läßt sich von Ru oder Ir durch Schmelzen mit mehr als der 20-fachen Menge Bi trennen, indem es dadurch in HNO_3 l. wird. Bei nur 10-facher Bi-Menge bildet sich RhBi_2 , silbergraue Nadeln, in konz. HNO_3 unl., in Königswasser rot l. Vom Ir läßt sich Rh durch Überführung in die völlig wasserfreien Komplexe: Na_2RhCl_6 bzw. Na_2IrCl_6 trennen. Der Ir-Komplex ist ll. in Aceton-Ä. (1:1), worin der Rh-Komplex unl. ist.

Schmelzendes NaOH schließt Ru bei 550° wesentlich zu l. Ruthenat auf, einen kleinen Rest zu in HNO_3 l. RuO_2 . Ir wird von schmelzendem NaOH , sehr im Gegensatz zu KOH , nicht gel., nur zu in HNO_3 unl. $\text{Ir}(\text{OH})_4$ oxydiert; nicht wie CLAUS (Beitr. z. Chemie der Pt-Metalle) annimmt zu $\text{Ir}(\text{OH})_3$. Rh geht im Gegensatz zu den Angaben von CLAUS beim Schmelzen nicht in das RhO_2 über, sondern in Rh_2O_3 . Schmelzendes K_2CO_3 löst Ir infolge höherer Schmelztemp. noch stärker als KOH , schmelzendes Na_2CO_3 wiederum löst nur wenig Ru auf, wenn auch mehr als NaOH . Liegt metall. Ru in feiner Verteilung vor, so läßt es sich unmittelbar bei der Dest. durch alkal. Cl_2 in flüchtiges RuO_4 überführen unter Umgehung der oxydierenden Schmelze. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 297—323. 1925.) ULM.

Lothar Wöhler und Ph. Balz, *Bildung und Zersetzung der Natriumkomplexe von Platin- und Iridiumchloriden*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Dissoziation der bekannten Na-Komplexe des Pt^{IV}- u. Pt^{III}-Chlorids, sowie des Ir^{IV}- u. Ir^{III}-Chlorids, verändert sich der Cl₂-Druck kontinuierlich mit dem Cl₂-Gehalt des Rückstandes, oder bei gleichem Cl₂-Druck von 1 at der Cl₂-Gehalt mit steigender Temp. Es ergibt sich daraus, daß die dissoziierenden Komplexe mit den Dissoziationsprodd. eine bivariate Lsg. bilden. Die Chlorierung von Metall bei Ggw. von NaCl gibt genau die gleichen Verhältnisse u. Gleichgewichte wie die Zers. Die Kurven dieser Abhängigkeiten sind ohne Knickpunkte. Neue Wertigkeitsstufen der einfachen Chloride lassen sich nicht erkennen. Na₂PtCl₆ bildet sich unterhalb 660°, oberhalb 800° enthält die Schmelze nur Na₂PtCl₄. Na₂IrCl₆ ist bis 570° beständig, oberhalb 800° ist nur Na₂IrCl₆ nachweisbar, zwischen 950—1000° beginnt sich metall. Ir abzuscheiden. Zur Best. von Ir^{IV} neben Ir^{III} in den Komplexlsgg. wird mit Na₂S₂O₃ titriert, zweckmäßig mit elektrometr. Erkennung des Umschlages. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 353—58. 1925.) ULMANN.

Lothar Wöhler und F. Müller, *Die bindenden Bromide und Jodide des Platins*. (Vgl. vorst. Ref.) Unter Benutzung des heterogenen vollständigen Gleichgewichtes bei konstantem Halogendruck gewinnen Vf. *Platintribromid*, PtBr₃ u. *Platintrijodid*, PtJ₃. — Die Reindarst. von PtBr₄ aus H₂PtBr₆ wird durch Erhitzen auf 285—310° im Br₂-Strom erleichtert. — PtBr₃ entsteht aus H₂PtBr₆ im Br₂-Strom bei 335°, schneller bei 360°; die Verb. ist grünschwarz; durch W. k. schwer benetzbar, schneller l. beim Erwärmen, Rk. sauer; wl. mit gelber Farbe in A., ebenso in Essigester, Ä. färbt sich nicht; in HBr k. wl., rascher beim Erwärmen mit gelboranger Farbe. Mit Alkalibromiden entstehen dunkelfarbige Komplexe, das Cs- u. Rb-Salz ist dunkelgrün u. zerfällt bald in die beständigeren Komplexe der Seitenstufen. Das K-Salz zerfällt sofort. Durch langdauerndes Erhitzen von PtBr₄ auf 335° erhält man eine feste Lsg. der Zus. PtBr₄ + 2PtBr₃, bei steigender Temp. wird weiter Br₂ abgegeben, bis bei 368° wieder Gewichtskonstanz eintritt: PtBr₃. Die Zersetzungstemp. des PtBr₃ liegt zwischen 405 u. 410°, doch ist hierbei das PtBr₂ nicht sicher erhältlich, da der Temperaturgürtel seiner Beständigkeit sehr schmal ist. — PtJ₄ läßt sich leicht aus Pt-Mohr u. gesätt. J-Dampf im Druckrohr bei 240—300° gewinnen, desgl. PtJ₃ bei 350—400°. PtJ₂ kann nach dieser Darstellungsmethode nur bei über 410° erhalten werden, oder aus Metall in gesätt. J-Dampf bei 3 at u. 350°, aber auch hier nur schwierig. Das PtJ₃ ist graphitähnlich schwarz, wie die anderen Jodide in W., Ä. u. Essigester unl., in A. ist nur PtJ₄ wl. Mit J₂-W. u. JK bilden alle drei Jodide tiefbraune Komplexlsgg. — Graph. stellen Vf. die Existenzgebiete der wasserfreien Chloride, Bromide u. Jodide des Pt zusammen. Für die Existenz der Monohalogenide PtJ u. PtBr ergab sich kein Anhalt. Die Zersetzlichkeit nimmt von den Chloriden über die Bromide zu den Jodiden zu. Während bei den Chloriden die Unterschiede der Eigenschaften in den einzelnen Stufen sehr groß sind, ist dies bei den Bromiden weit weniger der Fall, am wenigsten bei den Jodiden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 377—86. 1925. Darmstadt, Techn. Hochsch.) ULMANN.

Raymond Charonnat, *Über die komplexen Verbindungen der Rutheniumchloride*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1271; C. 1925. II. 910.) BRIGG (Journ. Chem. Soc. London 127. 1042; C. 1925. II. 910) behauptet, daß die Koordinationszahl des Ru^{IV} größer als 6 sei. Er bestimmt sie zu 7 u. 8. Vf. gelang es nun, durch Sättigen einer $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von [RuCl₅(H₂O)]K₂ mit HCl die Verb. [RuCl₅]K₂ · H₂O in roten Blättchen darzustellen, welche bei 120° ihr W. verlieren. Diese sind den Verb. des Ir u. Rh vollkommen analog gebaut. Das [RuCl₅(H₂O)]K₂ verliert sein W. erst zwischen 140 u. 180°. Ebenso wurde das Ammoniumsalz erhalten [RuCl₅](NH₄)₂ · H₂O. Durch Red. der RuCl₄-Lsg. u. Versetzen mit NaCl erhielt Vf.

das sehr ll. $[RuCl_6]Na_3 \cdot 12H_2O$, welches nur schwer krystallisiert. Die geringste Spur Säure zers. den Komplex. Das Salz hat große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden des Rh. Es ist dunkelrot, rhomboedr., verliert sein W. bei 130° u. verwittert an der Luft rasch. Konzentriert man eine rote, reduzierte Lsg. von $RuCl_4$ ohne Zusatz von $NaCl$, so erhält man im Vakuum über H_2SO_4 dunkelrot, sehr zerfließliche Nadeln der Zus. $[RuCl_4(H_2O)_2]H$. Damit glaubt Vf. die Koordinationszahl von 6 beständigen zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 866—67. 1925.)

ENSZLIN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

S. B. Savur, *Ein neues optisches Phänomen, welches zweiachsige Krystalle zeigen*. Mathemat. Behandlung der von RAMAN u. TAMMA entdeckten Tatsache, daß dünne, geeignet geschnittene Plättchen zweiachsiger Krystalle reelle, aufrechte u. kontinuierliche Bilder von hellen Objekten zeigen. (Philos. Magazine [6] 50. 1282—95. 1925.)

ENSZLIN.

Ernst Mohr, *Über den Zusammenhang zwischen der Struktur und den morphologischen Merkmalen des Diamanten*. Es werden einige Projektionen des Diamantgitters auf (100), (110) u. (111) beschrieben u. die Symmetrieachsen u. -ebenen nach der Lage ihrer Schnittpunkte in 2 Gruppen, deren eine der hexakistetraedr. u. deren andere der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse angehört, eingeteilt. Es wird die Gestalt, Größe u. Lage der Raungitterzellen angegeben u. kleine Krystallmodelle, wie Tetraeder, Oktaeder, Rhombendodekaeder u. Würfel samt ihren Kombinationen daraus aufgebaut. Alle Modelle werden durch äquidistante Trennungsfugen parallel den Oktaederflächen in gleichdicke Schichten zerlegt. (Erklärung der Spaltbarkeit u. der Haunyschen Dekreszenzen.) Es lassen sich so alle morpholog. Eigenschaften des Diamanten aus dem Raungitter u. Zellmodell ableiten. (Abhandlg. d. Heidelberger Akad. d. Wissenschaften. Abt. A. 1924. 39 Seiten. Sep.)

ENSZLIN.

Louis Longchambon, *Über den Cristobalit*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1855; C. 1925. II. 1018.) Vf. geht auf die Verss. der Best. der Umwandlungstemp. von Cristobalit in Tridymit ein, welche meist an natürlichen Krystallen, deren Reinheit unbekannt ist, ausgeführt wurden. Seine Verss. an synthet. Material u. vollkommen homogenen Krystallen ergaben Verzögerungserscheinungen. Beim Wiederabkühlen ist die Art der Umwandlung vollkommen verändert gegenüber dem Erhitzen. Dies läßt sich beliebig oft beobachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 614—16. 1925.)

ENSZLIN.

Tullio Carpanese, *Epidot vom Monte Rosso di Verra (Gruppe des Monte Rosa)*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 276—83. 1925.)

GOTTFRIED.

R. Gaubert, *Über die Identität des fasrigen Limonits mit dem Goethit*. Auf Grund der opt. u. physikal. Eigenschaften des fasrigen Limonits verschiedener Herkunft schließt Vf., daß es sich um verunreinigten Goethit handelt. Beim Ätzen desselben mit HCl u. H_2F_2 treten schmalere oder breitere Zonen von Verunreinigungen zutage. Der höhere Gehalt an W. beim Limonit beruht auf der größeren Adsorptionsfähigkeit der Fasern oder auf dem Einschluß wasserreicher Silicate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 869—72. 1925.)

ENSZLIN.

A. Boldyrew, *Krystallographische Untersuchung des Tschewkinits*. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1924. 257—88. — C. 1926. I. 866.)

BIKERMAN.

L. Kaufman, *Über die chemische Zusammensetzung des Tschewkinits*. (Vgl. vorst. Ref.). Die Analyse ergab: SiO_2 19,22%, ThO_2 0,80%, TiO_2 17,22%, Al_2O_3 3,86%, Fe_2O_3 4,56%, Yt_2O_3 1,25%, Ce_2O_3 18,58%, La_2O_3 (u. Oxyde der Lanthangruppe) 22,70%, FeO 7,24%, MnO 1,34%, CaO 3,34%, H_2O 0,67%, K_2O 0,37%, Na_2O 0,42%. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1924. 315—20.)

BIKERMAN.

W. Kryshanowski, *Tschewkinit aus Ilmen-Gebirge (Ural)*. (Vgl. vorst. Ref.) Mineralog. Beschreibung des Fundortes. — Im Gegensatz zu anderen Tschewkiniten findet mit dem Tschewkinit aus Ilmen-Gebirge kein Aufblähen u. Aufleuchten vor der Lotröhre statt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1924. 321—26.) BIKERMAN.

Franz Baier, *Die Goldwäscherei am Rhein*. Geschichte der Goldwäscherei, insbesondere der am Rhein. (Chem.-Ztg. 49. 1069—71. 1925. Konstanz.) JUNG.

L. v. zur Mühlen, *Kalisalze im südlichen Uralgebiete*. Angaben über das V. von Salzen mit hohem KCl -Gehalt, bei wenig Mg -Verbb. u. wenig Sulfaten, in verschiedenen Gegenden Rußlands, besonders im südlichen Uralgebiet, an der Ostgrenze des ehemaligen perm. Beckens. (Kali 19. 234. 1925. Berlin.) ULMANN.

W. B. Hicks, *Kalilagerstätten in Nebraska*. In den über 100 abflußlosen Salzseen reichern sich die ll. Salze an, in denen aus verwitterten Feldspäten u. Rhyolituffen viele Kalisalze enthalten sind. Die Seen enthalten zwischen 1 u. 10% fester Bestandteile. Eine Durchschnittsanalyse von 10 Seen ist: K 17,72; Na 24,72; Cl 4,90; SO_4 9,64; CO_3 28,56; HCO_3 14,41 u. SiO_2 0,05 an festen Bestandteilen. (N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B. 1925. II. 102—6.) ENSZLIN.

Ernst Fulda, *Die Temperatur bei der Bildung der deutschen Zechsteinsalze*. (Vgl. Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 76. 7; C. 1924. IV. 2741.) Vf. sucht das V. einer Temp. von mindestens 83° , welche zur B. der deutschen *Kalisalzlager* geherrscht haben muß, zu erklären. Es wird gezeigt, daß bei gleicher Wärmezufuhr die Temperatursteigerung in einer Lsg., wegen ihrer geringeren spezif. Wärme, größer ist als die in W. Dazu kommt noch, daß eine Lsg. einen niedrigeren Dampfdruck als W. besitzt, daher weniger Verdampfungswärme abgibt. Eine noch höhere Erwärmung tritt ein, wenn die Lsg. von einer dünnen Salzhaute bedeckt ist, wodurch die Verdunstung noch weiter eingeschränkt wird. Anwendung dieser Beobachtungen auf die Laugen des Zechsteinbeckens lassen es nach Vf. möglich erscheinen, daß damals ein Klima herrschte, welches keine intensivere Sonnenbestrahlung besaß, als die heutigen Wüstengebiete. (Kali 19. 213—16. 1925. Berlin, Preuß. Geol. Landesanst.) ULMANN.

A. Grumbrecht, *Alte und neue Probleme des Rammelsberges*. Besprechung der geolog. Verhältnisse des Rammelsbergs, des Bergbaus u. Hüttenbetriebs, der chem. u. physikal. Zus. der Erze, der verschiedenen Aufbereitungsarten u. ihrer Wirtschaftlichkeit mit genauen Berechnungen. (Die Preuß. Bergakademie zu Clausthal. Festschrift. 1925. 206—54. Sep.) ENSZLIN.

Erich Stach, *Zur Petrographie und Entstehung der Peißenberger Pechkohle*. Nach Mikrophotogrammen des Vfs. wird die v. Gümbelsche Auffassung der Holzstruktur der bayr. Pechkohle, welche auch Gerinnungsstrukturen zeigt, bestätigt. Die Moore, aus denen die Kohle entstanden ist, sind keine Sumpf-, sondern Waldstandmoore. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. Abt. A. 77. 260—99. 1925.) ENSZLIN.

J. Duclaux und P. Jeantet, *Durchlässigkeit der natürlichen Wasser für die ultraviolette Strahlen*. Die Durchlässigkeit eines Wassers für das ultraviolette Licht in Schichtdicken von 10 cm gibt häufig Anhaltspunkte für die Verwendbarkeit desselben zu Genußzwecken. Chem. reines W. läßt Strahlen bis 1900 \AA in einer Schicht von 10 cm durch. Die gewöhnlichen Salze beeinflussen diese nicht wesentlich. Ein Gehalt von 3 mg NH_3 im Liter vermindert dieselbe auf 2000 \AA . Proteine, Albumine u. andere N_2 -haltige Stoffe vermindern dieselbe ebenfalls sehr stark. Nitrate u. Nitrite zeigen ebenfalls das „Absorptionsspektrum des N_2 “. Die Undurchlässigkeit kann wie bei Flußwasser usw. bis zum Opakwerden steigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 630—31. 1925.) ENSZLIN.

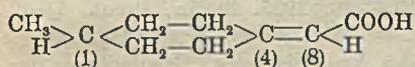
W. R. G. Atkins und H. W. Harvey, *Die Änderung gewisser Salze, die zum Pflanzenwachstum im Meere gebraucht werden, mit der Tiefe*. Vf. untersuchen die Änderung von p_{11} , P_2O_6 , Nitratstickstoff u. SiO_2 mit der Tiefe im Meereswasser.

P_H nimmt mit der Tiefe bis zu 3000 m von 8,35 auf 7,87 ab. P_2O_5 steigt von 0 auf 88 mg in 1 cbm bis zur selben Tiefe. Beim Nitrat- N_2 werden bis zu 100 m Tiefe schwankende Werte erhalten, von da ab nehmen die Werte zu, bei 3000 m Tiefe werden ca. 265 mg Nitrat- N_2 pro cbm gefunden, von SiO_2 sind in dieser Tiefe pro cbm 1200 mg, während in den höheren Regionen bis zu 150 m 220 mg gefunden werden. (Nature 116. 784—85. 1925. Plymouth, Marine Biol. Labor.) JOSEPHY.

J. H. Jeans, Durchdringende Höhenstrahlung und kosmische Physik. Nach Vf. hat die durchdringende Höhenstrahlung ihren Ursprung in der Vernichtung von Sternmaterie, sie wird durch Quanten von der Wellenlänge $1,3 \times 10^{-13}$ cm gebildet. Jedes Quant wird durch die gleichzeitige Zerstörung eines Elektrons u. eines Protons erzeugt. Beim Zusammenstoß mit Materie kann die Strahlung entweder absorbiert oder zerstreut werden. Bei Absorption eines Quants wird ein Atom mit einer Geschwindigkeit, die 0,99999985mal so groß ist wie Lichtgeschwindigkeit, ausgestoßen. Wenn dieses ein anderes Atom trifft, wird ein neues Quant von derselben Wellenlänge wie die der ursprünglichen Strahlung emittiert. Bei Absorption u. Reemission bleibt also die Härte ungeändert. Bei Zerstreung wird die Strahlung weicher, die Wellenlänge größer, bis sie in gewöhnliche Wärmestrahlung umgewandelt wird. Vf. zeigt, daß diese Hypothese die kosm. Erscheinungen der Größenordnung nach richtig wiedergibt. (Nature 116. 861. 1925.) JOSEPHY.

D. Organische Chemie.

J. D. Main Smith, Atom und Molekularasymmetrie. MANN u. POPE (Chemistry and Ind. 44. 833; C. 1925. II. 2041) haben die Theorie des Vfs. (vgl. S. 294) angegriffen, nach der in jeder opt. akt. chem. Verb. sich ein Zentral- oder Kernatom befindet, um welches sich die Asymmetrie des Moleküls gruppiert. Als Gegenbeweis führen MANN u. POPE die von ihnen hergestellte *2-Methyl-cyclo-hexyliden-4-essigsäure* (Formel nebenst.) an, indem



sie behaupten, daß sich für diese Verb. ein solches Kernatom nicht nachweisen lasse. Vf. weist als Entgegnung nach, daß

in der genannten Verb. die C-Atome (1), (4) u. (8) Kernatome im Sinne seiner Theorie sind u. daß die opt. Aktivität der Verb. auf sie zurückzuführen ist. Ferner schlägt er vor, den Ausdruck asymmetr. oder disymmetr. durch enantiomorph zu ersetzen. (Chemistry and Ind. 44. 1107—10. 1925. Edgbaston, Univ. Birmingham.) TAUBE.

F. W. Klingstedt, Über die Nitrosat-Bildung bei Olefinen. Um zu erfahren, ob die Nitrosat-B. zur Best. von KW-stoffen, deren Doppelbindungen zwischen einem sek. u. tert. bzw. zwei tert. C-Atomen liegen, dienen kann, wurde dieselbe aus dem *Trimethyläthylen* u. dem *2-Methylpenten-(2)* näher untersucht. — Die Ausbeute des Bisnitrosats, das teils mit einer Lsg. von reinem N_2O_4 , teils mit den in der Olefinlsg. aus Amylnitrit u. HNO_3 entstehenden Stickoxyden erhalten wurde, ist nicht nur von der Temp. u. der Zeit, von der qualitativen u. quantitativen Zus. des Rk.-Gemisches abhängig, sondern auch von der absol. Größe der reagierenden Mischung. — Bei Verwendung von reinem N_2O_4 in Ä. oder PAc. ist die Ausbeute des *Amylenbisnitrosats* 10mal kleiner als die, die man aus entsprechenden KW-Stoffmengen mit Amylnitrit u. HNO_3 bei -10° erhalten kann. — Verss. mit dem *Hexen* u. freiem N_2O_4 in PAc. bei $+3$ bis 10° ergaben bedeutend höhere Ausbeuten an Bisnitrosat. — Da sich die Best. der Olefinmenge auf Grund der Ausbeute an Bisnitrosat als sehr unsicher erwiesen hatte, wurde versucht, die Best. dadurch auszuführen, daß mit Hilfe einer geeigneten organ. Base die gesamte entstehende Nitrosatmenge als festes Nitrolamin isoliert u. bestimmt wurde, da nach WALLACH (LIEBIGS Ann. 306. 281 [1899]) die aus den Bisnitrosaten entstehenden

Nitrolamine monomolekulare Verb. sind u. nach SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2336; C. 1902. II. 433) die bei der Addition von nitrosen Gasen entstehende blaugrüne Fl. der Hauptsache nach aus der monomolekularen Form des dimeren Nitrosats besteht. Im Gegensatz zu SCHMIDT (l. c.) wurde jedoch festgestellt, daß die Hauptmasse des fl. Anteils keine zum Bisnitrosat führende Polymerisationsfähigkeit besaß u. daß die bei der Einw. von N_2O_4 erhaltenen fl. Additionsprodd. der Hauptsache nach aus Stoffen bestehen, die anders gebaut sind als das monomolekulare, sich leicht polymerisierende Nitrosat (vgl. SCHAARSCHMIDT u. HOFMEIER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1047; C. 1925. II. 634.)

Versuche. *Trimethyläthylen* gibt mit Amylnitrit u. HNO_3 (D. 1,4). *Bisnitrosat*; das abfiltrierte Öl verliert allmählich seine dunkelgrüne Farbe u. wandelt sich unter schwacher Gasentw. allmählich in eine gelbe Fl. um. — 5,5 g Bisnitrosat u. 6,5 ccm Anilin geben in A. *Amylennitrolanilin* mit 80% Ausbeute; F. 140° , aus verd. A. — Das durch Einw. von Anilin bezw. p-Toluidin auf die blaugrüne Fl. entstandene Prod. war ein braunes Öl, aus dem weder festes Nitrolamin isoliert, noch festes Chlorid mit HCl in äth. Lsg. niedergeschlagen werden konnte. Aus der mit Anilin dargestellten fl. Amylenverb. wurde eine N-haltige, dunkelrote Pt-Verb. erhalten, die anders als die aus den festen Nitrolaminen darstellbaren Hexachloroplateate zusammengesetzt ist. — *Hexen* gibt in Eg. mit Amylnitrit u. HNO_3 bei -15° *2-Methylpenten-(2)-nitrosat*, $C_6H_{10}O_2N_2$, u. ein blaugrünes Öl, das sich beim Stehen wie die entsprechende Amylverb. verändert; F. 116° (korr.), reine Nadeln, aus Bzl. + PAe. — Das feste Bisnitrosat gibt mit Anilin u. A. auf dem Wasserbade *Hexennitrolanilin*, $C_{12}H_{18}ON_2$; Nadeln, aus 30%ig. A., F. 86° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2363—70. 1925. Helsingfors, Univ.) BUSCH.

Fritz G. Müller, *Elektropyrogene Zersetzung des Äthylalkohols*. Vf. hat einen kräftigen elektr. Flammenbogen in fl. Äthylalkohol brennen lassen, so daß die Zers. bei sehr hoher Temp. unter Mitwrg. elektr. Kräfte stattfand. Apparat u. Arbeitsweise werden ausführlich beschrieben. Die Spaltungsprodd. werden der Einw. von Wärme u. Elektrizität schnell entzogen, da sie den Flammenbogen sofort verlassen u. durch den umgebenden sd. A. abgeschreckt werden. Verdampfen der A. u. W. werden durch Rückflußkühlung zurückgehalten, die flüchtigen Prodd. durch Kühlung bis auf -80° kondensiert. Erhalten wurden: 1. Gase: H, CO, C_2H_2 , C_2H_4 u. gesätt. KW-stoffe; 2. fl. Kondensate: Acetaldehyd, Diacetylen u. höhere Acetylene; 3. Rückstände: W., Graphit, wenig teerige Prodd. Überraschend ist die trotz der hohen Temp. geringe Teerbildung. Neu ist die Isolierung von *Diacetylen*, wenn auch in geringen Mengen (ca. 0,3% fl. Acetylene), gebildet nach der Gleichung: $2C_2H_5OH = 2H_2O + 3H_2 + C_4H_2$. Es ist möglich, daß sich dieser KW-stoff auch sonst bei pyrogenen Zers. als Zwischenprod. bildet. Er müßte sich bei seiner Empfindlichkeit gegen höhere Temp. rasch polymerisieren oder mit gleichfalls entstandenem C_2H_2 reagieren, z. B.: $C_4H_2 + 3C_2H_2 = C_{10}H_8$ (Naphthalin) oder $2C_4H_2 + 3C_2H_2 = C_{14}H_{10}$ (Anthracen) usw. (Helv. chim. Acta. 8. 821—25. 1925.) LINDENBAUM.

Fritz G. Müller, *Über das Diacetylen (Butadiin)*. Das *Diacetylen*, C_4H_2 , haben mit Sicherheit zuerst LESPIEAU u. PRÉVOST (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 704; C. 1925. II. 1594) in Händen gehabt, ohne daß es ihnen gelungen wäre, die Substanz selbst zur Analyse zu bringen. Diese Lücke hat Vf. mittels des nach vorst. Ref. gewonnenen KW-stoffs ausgefüllt. Zur Isolierung desselben wird das Gemisch der fl. Kondensate mit k. ammoniakal. Ag-Lsg. behandelt, das gelbe Ag-Salz mit konz. HCl im CO_2 -Strom zerlegt (zum Schluß erwärmen), das Gas über KOH aufgefangen u. über konz. NaCl-Lsg. aufbewahrt. Es liegt ein Gemisch von *Diacetylen* mit Acetylen u. höheren Acetylenen vor, aus dem das reine *Diacetylen* mittels der Hochvakuumapparatur von STOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54.

Abt. A. 142; C. 1921. III. 208) isoliert wurde (Einzelheiten vgl. Original). Wasserhelle (in einem Falle hellblaue), leicht bewegliche Fl., beim Abkühlen weiße Kryställchen, F. — 36 bis — 37°, verdampft sehr leicht. Dampfdruck des festen Prod. bei — 40° 66,2 mm, des fl. Prod. bei 0° 466,7 mm. Daraus berechnet sich Kp_{700} 13,6°, direkt nicht bestimmbar, da oberhalb 0° schon Polymerisation beginnt. Die Dämpfe riechen nicht unangenehm u. verbrennen mit stark rußender Flamme. Verbrennung einer unbestimmten Menge ergab C:H = 1:0,496 (statt 1:0,5). Die CH-Best. wurde erst ausgeführt, nachdem die in ein Kugelröhrchen eingeschlossene Substanz sich nach ca. 14-tägigem Stehen zu einer festen M. polymerisiert hatte. Das Mol.-Gew. wurde durch Dampfdruckmessung einer bestimmten Menge in einem völlig evakuierten Vol. bei Zimmertemp. zu 51,3 gefunden. Entfärbt rasch sodalkal. $KMnO_4$ -Lsg. Absorbiert sehr heftig 6 Br zum *Hexabromid*, $C_6H_2Br_6$ (LESPIEAU u. PRÉVOST), rhomb. Tafeln aus Bzl. oder PAe., Nadelchen aus Eg., F. 181° (korr.), unl. in W., zl. in Bzl., PAc., Eg., ll. in A., Ä., Chlf., Aceton; reagiert sehr langsam, aber deutlich mit $KMnO_4$, enthält also noch eine Doppelbindung (Formel mit offener Kette). Cuprosalz braunrot, Ag-Salz gelb, wird allmählich braun, beide explosiv. Aus letzterem mit J-Lsg. *Dijoddiacetylen*, F. 93°, explodiert bei 95° (BAEYER: F. 101°; LESPIEAU u. PRÉVOST: F. 98°). Bemerkenswert ist die Neigung des KW-stoffs zur Polymerisation. Schon nach wenigen Min. (etwas langsamer im Dunkeln) wird die Fl. gelblich, dann gelb u. braun, nach Tagen oder Wochen schwarzbraun u. fest, schen. dann nicht bei 350°, ist ganz unl. u. verpufft beim Erhitzen im Röhrchen. (Helv. chim. Acta 8. 826—32. 1925. Winterthur, Technikum.)

LINDENBAUM.

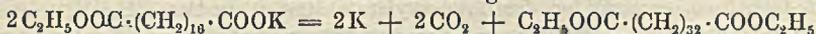
Hans Erlenmeyer, *Treten bei der Kolbeschen elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese freie Alkyldradikale auf?* KAUFLEDER u. HERZOG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3858 [1909]) hatten aus der B. von CH_3J bei der Elektrolyse von K-Acetat in Ggw. von J gefolgert, daß das Äthan durch Vereinigung zweier freier CH_3 -Radikale entsteht. Vf. hat bei eingehender quantitativer Nachprüfung dieser Vers. gefunden, daß das CH_3J (bezw. CH_3Br) mit einer Stromausbeute von nur ca. 0,5% gebildet wird, die weit unter der für die B. der Nebenprodd. der Kolbeschen Synthese von PETERSEN (Ztschr. f. physik. Ch. 33. 108 [1900]) festgestellten Stromausbeute (2—3%) bleibt. Für die B. der Methylhalogenide ist das intermediäre Auftreten von *Peressigsäure* verantwortlich zu machen (vgl. FICHTER, Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 143; C. 1924. II. 631), welche mit Halogenwasserstoff wie folgt reagiert: $CH_3 \cdot COOOH + HX = CH_3X + CO_2 + H_2O$. In der Tat hat Vf. aus *Peressigsäure* u. NaBr in Eg. CH_3Br in Form von Trimethylphenylammoniumbromid (F. 204°) erhalten. Bei der K-Acetatelektrolyse enthält die Lsg. in der Umgebung der Anode Bicarbonat u. erwärmt sich, so daß aus dem entstandenen Carbonat u. dem zugesetzten J oder Br die B. von KJ oder KBr erfolgen kann. Da außerdem in der der Anode zunächstliegenden Schicht aus den Salzen freie Säuren entstehen, so liegt das Zusammentreffen von *Peressigsäure* mit HJ oder HBr im Bereiche der Möglichkeit. Die B. von *Peressigsäure* an der Anode ist zwar noch nicht experimentell bewiesen, aber die B. von Persulfaten, Percarbonaten usw. ist durchaus analog u. kann als Stütze obiger Annahme dienen. Damit werden die Bedenken gegen die Peroxydhypothese von FICHTER (l. c.) gegenstandslos. (Helv. chim. Acta 8. 792—97. 1925. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.

P. A. Levene und **H. L. Haller**, *Über die konfigurative Verwandtschaft zwischen β -Oxybuttersäure und Milchsäure*. Nach der Umwandlung von 1- β -Oxybuttersäure in 1-Propylenglykol (vgl. S. 51, ferner KARRER u. KLARER, Helv. chim. Acta 8. 393; C. 1925. II. 1268) haben Vff. auch *Milchsäure* ($[\alpha]_D^{20} = +0,7^\circ$) durch Red. ihres Äthylesters ($[\alpha]_D^{20} = -2,5^\circ$) mit Na u. A. in ein Propylenglykol von gleicher Drehungsrichtung ($[\alpha]_D^{20} = +0,6^\circ$) übergeführt. Letzteres besitzt also dieselbe

Konfiguration wie die Milchsäure. Eine Milchsäure u. eine β -Oxybuttersäure entsprechen konfiguratativ einander, wenn beide in ein u. dasselbe Glykol übergeführt werden können. (Science 62. 356. 1925. The ROCKEFELLER Inst.) LINDENBAUM.

David A. Fairweather, *Elektrosynthese der n-Duotriakontandicarbonsäure*. (Vgl. Proc. Roy. Soc. Edinburgh 45. 23; C. 1925. II. 1595.) Die Synthese der *n-Duotriakontandicarbonsäure* nach der Gleichung:



gelingt wie folgt: Hexadecandicarbonsäurediäthylester in viel A. gel. u. bei 5° mit so viel NaOH versetzt, als nötig ist, um $\frac{2}{3}$ der Menge halb zu verseifen. Die Temp. wird 3 Tage bei 5° u. eine Woche bei 10–15° gehalten. Das ausgefallene Di-Na-Salz wird abfiltriert u. aus dem Filtrat das Na-Salz des Äthylesters isoliert. Durch Füllen mit HCl erhält man den sauren Ester der Hexadecandicarbonsäure, aus verd. Methylalkohol F. 71°, *Ag-Salz*. Die Elektrolyse des Mono-Na-Salzes wird in verd. A. mit Pt-Elektroden u. 2–3 Amp. bei 70–75° ausgeführt. Es entsteht *n-Duotriakontandicarbonsäurediäthylester*, $C_{38}H_{74}O_4$, F. 80° (korr.), wl. in A., PAe. u. Ä. Beim Verseifen mit KOH das *K-Salz*, $C_3H_8O_4K_2$, daraus mit CO_2 die freie Säure, aus Chlf. F. 123° (korr.). (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 45. 283–85. 1925, Edinburgh, Univ.) TAUBE.

Fr. Pachlounik, *Über die Herstellung der Asparaginsäure aus Asparagin*. Sie erfolgt durch Hydrolyse des Asparagins mit verd. HNO_3 (auf 10 g Asparagin 5,66 g HNO_3 auf 100 ccm verd. während 4 Stdn.). Die überschüssige HNO_3 neutralisiert man mit NH_3 u. laugt das $NH_4 \cdot NO_3$ mit 96%ig. A. aus, womit die durch die Löslichkeit der *Asparaginsäure* in W. entstehenden Verluste vermieden werden. Die erhaltene Säure ist sehr rein; ihre Menge entspricht etwa 93% der Theorie. (Listy Cukrovarnické 43. 348; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 50. 139–41. 1925.) RÜHLE.

P. A. Levene, *Die konfigurativen Beziehungen der Zucker, Oxydsäuren, Aminosäuren und Halogensäuren*. Kurze zusammenfassende Darst. der bisherigen Erfolge der Stereochemie. (Chem. Rev. 2. 179–216. 1925. ROCKEFELLER Ins.. f. Med. Research.) OHLE.

H. Colin und A. Chaudun, *Über die Konstante der Zuckerhydrolyse*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1224–27. — C. 1925. I. 930.) OHLE.

Emil Heuser und Norbert Hiemer, *Über die Depolymerisation der Cellulose*. Um Aufschluß über die Molekulargröße der Cellulose zu erlangen, studieren Vff. systemat. die Methylierung der Cellulose u. verschiedener mehr oder weniger weit abgebauter Umwandlungsprodd. u. die Eigenschaften der erhaltenen Methylderiv. Diese Deriv. wurden gewählt, weil sie in wss. Lsg. keine Assoziationserscheinungen zeigen u. daher eine richtige Best. des Mol.-Gew. gestatten.

Methylierung von Kupferammoncellulose. Verwendet wurde eine gereinigte ägypt. Baumwolle, die aus ihrer Lsg. in ammoniakal. Cu-Lsg. sofort nach der Auflsg. mit CO_2 gefällt worden war. Zur Methylierung diente Dimethylsulfat u. NaOH, u. zwar auf 1 $C_6H_{10}O_5$ 1 NaOH u. bei den ersten Methylierungen 5 Mol. Dimethylsulfat, später 8–10 Mol. u. darüber. Die NaOH war bei den Methylierungen 1–5 18–25%ig., bei den weiteren Operationen wurde der Gehalt an NaOH allmählich bis auf 60% gesteigert. Temp. ca. 60°. Vor jeder Methylierung ließ man das Präparat in NaOH vorquellen. Nach 26maliger Methylierung wurde ein Prod. mit ca. 45% OCH_3 erhalten, für Trimethylcellulose ber. 45,58%. Die Stufe der Methylcellulose wurde bereits bei der 2. Methylierung überschritten, die der Dimethylcellulose bei der 5. Methylierung erreicht. Die weitere Methylierung schreitet dann sehr langsam fort, nach der 9. Methylierung enthält das Prod. 2,5 CH_3O -

Gruppen. Die Löslichkeit der Methylierungsprodd. in W. von 15—17° steigt mit zunehmendem OCH_3 -Gehalt zunächst an, erreicht nach der 3. Methylierung ca. 65%, fällt dann wieder ab u. wird bei der 13. Methylierung wieder 0. Die Löslichkeit in Eg. erreicht bereits nach der 1. Methylierung ca. 38%, bleibt dann bis zur Dimethylstufe nahezu konstant, um dann rasch bis auf 100% zu steigen. Auch in Chlf., Di- u. Tetrachloräthan, sowie in Pyridin steigt die Löslichkeit mit wachsendem OCH_3 -Gehalt u. erreicht bei der Trimethylstufe 100%. In A., CH_3OH u. Aceton sind alle Prodd. unl. — *Methylierung von Kupferammoncellulose in Form von Stapelfaser.* Es wird angenommen, daß durch das längere Verweilen der Cellulose in der ammoniakal. Cu-Lsg. u. durch die Regeneration mit Mineralsäuren eine weitergehende Depolymerisation der Cellulose erreicht wird als unter den im vorigen Abschnitt angegebenen Bedingungen. Die Ergebnisse der Methylierung stehen mit dieser Annahme im Einklang. Schon nach der 5. Methylierung wurde ein OCH_3 -Gehalt von 35,66% erzielt, das Prod. löste sich bei 15—17° zu 80% in W., bei 0° vollständig. Vf. nehmen an, daß die Auflsg. der Methylcellulosen in k. W. auf einer Hydratbildung beruht u. nennen diejenige Temp., bei der völlige Auflsg. erfolgt, Lösungs- oder Hydratationstemp. Es zeigte sich, daß die Methylcellulosen je nach der Vorbehandlung der zu ihrer Darst. verwendeten Cellulosen eine verschiedene Hydratationstemp. besitzen. Sie steigt mit abnehmendem Polymerisationsgrad. Umgekehrt verhält sich die Erweichungstemp. der verschiedenen Methylcellulosen. Geringe Unterschiede im OCH_3 -Gehalt der Präparate sind dabei belanglos, ebenso die geringen Aschemengen (ca. 0,1%). Die Löslichkeit in Eg. betrug 50%. In Pyridin war das Prod. völlig l. Für die Mol.-Gew.-Best. wurde das Prod. durch wiederholtes Umfällen aus W. gereinigt u. durch folgende Daten charakterisiert: OCH_3 -Gehalt 37,46%, Asche 0,082%, Lösungstemp. 8—12°, Erweichungstemp. 258—261°.

Methylierung von Hydrocellulose aus Kupferammoncellulose (Stapelfaser). Die Kupferammonstapelfaser wurde nach KNOEVENAGEL u. BUSCH mit trockenem HCl behandelt, wobei sie sich viel widerstandsfähiger erwies als die Viscosestapelfaser. Erst nach 48-std. Einw. war das Prod. in 10%ig. NaOH völlig l. geworden. Auch ist bei diesem Prod. die Zertrümmerung der Faserstruktur nicht soweit vorgeschritten wie bei der Hydrocellulose aus Viscosestapelfaser. Das mit W. gewaschene Prod. wurde als Na-Verb. der Methylierung unterworfen, u. zwar auf 1 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ mit 4—5 NaOH u. 4—5 Moll. Dimethylsulfat. Nach 5maliger Methylierung wurde ein Prod. mit 36,2% OCH_3 erhalten, das nach der Reinigung durch folgende Zahlen charakterisiert wird. OCH_3 37,17%, Asche 0,095%, Lösungstemp. 12—15°, Erweichungstemp. 245—250°. Die Depolymerisation der Cellulosesubstanz ist also hier schon weiter fortgeschritten als bei dem Ausgangsmaterial. — *Methylierung regenerierter Viscoscellulose.* Das Ausgangsmaterial wurde aus Viscose mittleren Reifungsgrades durch Eintropfen in sd. W. als feines, gut filtrierbares Pulver gewonnen. Vor der Methylierung 24-std. Quellung in 25%ig. NaOH, wobei ein Teil unter weiterem Abbau in Lsg. geht. Das davon befreite Prod. wird in üblicher Weise, aber gleich von Anfang an, mit 50%ig. NaOH methyliert. Nach 3 Operationen u. folgender Reinigung erhält man ein Methylprod. von 38,8% OCH_3 , 0,15% Asche, Lösungstemp. 8—12°, Erweichungstemp. 235—240°. — *Methylierung von Hydrocellulose I aus Viscosestapelfaser.* Diese Hydrocellulose wurde aus der obigen Viscoscellulose durch 3-std. Einw. von trockenem HCl erhalten u. gab bereits nach der 3. Methylierung (mit nur 25%ig. NaOH) folgendes Prod.: OCH_3 36,07%, Lösungstemp. 48—53°, Erweichungstemp. 220—225°. Eine durch 53-std. Einw. von HCl-Gas auf Viscoscellulose erhaltene Hydrocellulose II zeigte auffälligerweise keine höhere Kupferzahl als die Hydrocellulose I (7,4), lieferte aber schon in einer einzigen Operation (mit 12%ig. NaOH) ein Methylprod. mit 39,65% OCH_3 , Lösungs-

temp. 50—55°, Erweichungstemp. 200—205°. — *Methylierung von verseiften Acetylcellulose (Cellulose A)*. Die Darst. erfolgte nach HESS u. WELTZIEN (LIEBIGS Ann. 435. 1; C. 1924. I. 787). Schon nach 3 Methylierungen in der üblichen Weise lieferte es ein Prod. von OCH_3 39,00%, Lösungstemp. 30—35°, Erweichungstemp. 240—245°. Die leichte Methylierbarkeit der Cellulose A liegt also nicht in einer Eigentümlichkeit des von HESS angewandten Methylierungsverf. (mit geschm. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), sondern in der Darst. der Cellulose A. Während der Acetylierung mit Acetylchlorid dürfte durch die auftretende HCl auch eine Depolymerisation der Cellulose eingetreten sein, weshalb auch die Cellulose A in Alkalien l. ist. — *Methylierung von Cellulosedextrin*. Das Dextrin wurde durch 1-std. Behandlung von gereinigtem Linters mit 72—74%ig. H_2SO_4 nach OST u. MÜHLMEISTER gewonnen. Nach 3maliger Methylierung wurde ein Prod. von OCH_3 32,2%, Lösungstemp. 70—75°, Erweichungstemp. 200—205° erhalten, das sich in W. unter Opalescenz löst. Dehnt man die Einw. von H_2SO_4 länger aus (bis zu 10 Stdn.), so erhält man bei der Methylierung der entstandenen Dextrine Prodd., die in W. ll. sind u. durch Erhitzen der Lsg. nicht mehr abgeschieden werden können. — *Die direkte Methylierung von Baumwollcellulose aus Linters (gereinigt nach Robinoff)* führte nach 4 Operationen zu einem Prod. von OCH_3 32,32%, Asche 0,34%, Erweichungstemp. sehr unscharf bei ca. 350°. Es besitzt noch vollständig die ursprüngliche Faserstruktur, löst sich aber nur zu 15% in k. W. In W. von 0° u. in organ. Lösungsm. starke Quellung. — Aus dem vorstehenden Material erkennt man, daß mit steigender Wirksamkeit der Vorbehandlung 1. die Erweichungstemp. der Methylprodd. fällt, 2. ihre Lösungstemp. steigt u. 3. die Methylierung selbst glatter verläuft. Die Einw. der NaOH auf die Cellulose während der Methylierung dürfte kaum ins Gewicht fallen, da bereits in der 1. Etappe alkalium. Prodd. entstehen. — *Vers. zur Entfernung des Red.-Vermögens von Hydrocellulose*. Sie gelingt nicht mit sd. Fehlingscher Lsg. Die Cu-Zahl konnte nach dem Verf. von SCHWALBE nur von 9,6 auf 3,3—3,4 herabgedrückt werden, während mittels der Lsg. von BRAIDY (Rev. gen. mat. color. 25. 35; C. 1921. IV. 62) die Cu-Zahl bis auf 1 herabgedrückt werden kann. Mit der so gereinigten Substanz erhielt man auch nach der Schwalbeschen Methode wiederum die Cu-Zahl 3,4. Das Auftreten des Red.-Vermögens ist also augenscheinlich durch eine Einw. der Fehlingschen Lsg. u. der Ferrisulfat-schwefelsäure während der Best. zu erklären, die in dem Maße zunimmt, wie der Depolymerisationsgrad der untersuchten Cellulose steigt. Nach dem Verf. von WELTZIEN u. NAKAMURA (LIEBIGS Ann. 440. 290; C. 1925. I. 949) zeigte die oben erwähnte Hydrocellulose von der Cu-Zahl 1 kein Red.-Vermögen. Da das Red.-Vermögen jedenfalls von weit abgebauten Celluloseprodd. herrührt, deren Methyläther in h. W. l. sind, so dürften diese durch das angewandte Reinigungsverf. aus den oben beschriebenen Methylcellulosen entfernt worden sein. — *Darst. von Trimethylcellulose*. Auf Grund theoret. Erwägungen u. Literaturangaben machen sich Vf. etwa folgendes Bild von dem Methylierungsvorgang. In der 1. Phase, etwa bis zur Stufe des Monomethyläthers findet heterogene Methylierung statt, d. h. das Prod. besteht aus unangegriffener Cellulose u. Gemischen verschiedenen weit methylierter Deriv. In späteren Stadien erfolgt die Methylierung gleichmäßig, so daß die Prodd. der Di- u. 2,5-Stufe als einheitliche Stoffe bzw. als Gemische der gleichen Methylierungsstufe erscheinen. Vf. konnten nämlich eine Methylcellulose mit 43,3% OCH_3 , durch Extraktion mit W. in eine l. u. eine unl. Fraktion zerlegen, die beide nahezu den gleichen OCH_3 -Gehalt des Ausgangsmaterials aufwiesen. Bzgl. der Hydrolyse des Dimethylsulfats, durch die der Methylierung ein großer Teil der Substanz entzogen wird, stellen Vf. fest, daß sie durch Salzzusatz zurückgedrängt wird. — Vf. haben nun versucht, ihre *Kupferammoncellulose*, *Kupferammoncellulose-stapelfaser* u. *Hydrocellulose I aus Viscosestapelfaser* bis zur Trimethylstufe zu

methylieren, erreichten indessen bei den beiden ersten Prodd. nach 12 Operationen nur Präparate mit 44,9% bzw. 43,4% OCH_3 . Nur im letzten Fall konnte unter Anwendung festen NaOH nach 8 Methylierungen die Tristufe mit 45,42% erreicht werden. Das Prod. (Erweichungstemp. 215–220°) war in organ. Lösungsm. vollständig l., in W. nicht ganz unl. — *Erschöpfende Methylierung von Cellulose durch Aktivierung ihrer Hydroxylgruppen*. Vf. erreichen, ausgehend von Acetylderiv. der Cellulose, durch gleichzeitige Verseifung der Acetylgruppen u. Methylierung der entstehenden OH-Gruppen in statu nascendi eine sehr schnelle u. vollständige Methylierung. Dabei zerfällt jeder Methylierungsprozeß in 2 Phasen. In der 1. wird zur Unterstützung der Verseifungsrk. A. zugefügt. So wurde die *Dimethylcellulose aus Viscosecellulose* über das Acetylderiv. in 2 Methylierungen in Trimethylcellulose ($\text{OCH}_3 = 45,42\%$) übergeführt. *Triacetylcellulose* lieferte nach demselben Verf. in 3 Etappen eine Trimethylcellulose ($\text{OCH}_3 = 44,98\%$). Dieses Präparat war auch in k. W. zum größten Teil l. Erweichungstemp. 220–225°. — Die *Mol.-Gew. der Methylcellulosepräparate* wurden in wss. Lsg. kryoskop. bestimmt u. die Ergebnisse mit den andern Eigenschaften der Ausgangsmaterialien bzw. ihrer Methylidriv. in Tabellen u. Kurven verglichen. Für die in W. unl. bzw. nur teilweise l. Methylverb. der nur wenig depolymerisierten Cellulosen werden die Mol.-Gew. aus diesem Vergleich durch Extrapolation gewonnen. Es ergibt sich so für *Baumwollcellulose* (gereinigt nach ROBINOFF) 6–8000, für *Kupferammoncellulose* (mit CO_2 gefällt) ca. 4000, für *Kupferammoncellulosestapelfaser* 3280, für *Hydrocellulose aus Kupferammoncellulose* 2680, für *regenerierte Viscosecellulose* 2270, für *verseifte Acetylcellulose (Cellulose A)* 2210, für *Hydrocellulose I aus Viscosestapelfaser* 1580, für *Hydrocellulose II aus Viscosestapelfaser* 1260, für *Cellulosedextrin I* 900, für *Hydrocellulose III aus Viscosestapelfaser* 800. Vf. vergleichen ihr Depolymerisationsschema mit den Ergebnissen von STAUDINGER u. LÜTHY (Helv. chim. Acta 8. 41; C. 1925. I. 1582), die beim Studium des Oxymethylens erzielt worden sind, u. kommen zum Schluß, daß bei der Cellulose ganz analoge Verhältnisse vorliegen. (Cellulosechemie 6. 101–22. 125–32. 153–66. 1925. Beil. zu Papierfabr. 23.) OHLE.

E. Heuser, *Über die Depolymerisation der Cellulose*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Inhalt dieses auf der 30. Hauptversammlung der deutschen BUNSEN-Gesellschaft für angewandte physikal. Chemie gehaltenen Vortrags deckt sich mit den Ergebnissen der vorstehenden Arbeit. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 498–502. 1925. Berlin.)

OHLE.

Kurt Heß, *Bemerkungen zu der Abhandlung von E. Heuser: „Über die Depolymerisation der Cellulose“*. (Vgl. vorst. Ref.) Auf Grund seiner in den Arbeiten (LIEBIGS Ann. 435. 1. 442. 46. 443. 17; C. 1924. I. 751. 1925. I. 1700. II. 159) niedergelegten Erfahrungen hält Vf. Mol.-Gew.-Bestst. nach RAOULT-BECKMANN zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten in bezug auf eine charakterist. Molekulargröße für ungeeignet. Die Präparate von HEUSER können keinen Anspruch auf chem. Einheitlichkeit erheben, womit die aus ihren Eigenschaften gezogenen Schlußfolgerungen hinfällig werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 613–14. 1925.) OHLE.

Hans Eduard Fierz-David und **Max Hannig**, *Über die Destillation von Cellulose, Holz und ähnlichen Stoffen unter Wasserstoffdruck mit Katalysatoren*. Die Mitteilungen, welche Vf. über das BERGIUS-Verf. (Dest. von Kohle unter H-Druck) aus der Technik erhielten, ließen es wünschenswert erscheinen, die in den Patentschriften enthaltenen Behauptungen nachzuprüfen. Gleichzeitig sollten Cellulose u. ähnliche Prodd. dem Verf. unterworfen werden, um aus diesen Verss. Rückschlüsse auf den viel verwickelteren Fall der Kohle zu ziehen. Vf. benutzten einen eigens für ihre Verss. gebauten, besonders kräftigen Gaskompressor, der es erlaubte, in kurzer Zeit bedeutende Gasmengen zu bewältigen, u. auf einen Druck von ca. 4000 at berechnet war. Es wurden jedoch bei den Verss. niemals

Drucke von über 400 at verwendet. Das zu dest. Material wurde in kleine Zylinder gepreßt u. in ein MANNESMANN-Rohr eingefüllt. Der Dest.-App. bestand aus einem mit Eisenfeile gefüllten HUGERSHOFF-Verbrennungssofen, die Kondensationsanlage aus 4—6 leeren Flaschen mit 10—15 angeschlossenen Gaswaschflaschen, von denen die ersten in Eiswasser, die folgenden in CO_2 -Ä. standen. Auf die ausführlich beschriebenen Verss., die mit *Cellulose, Stärke, Lignin* u. *Holzschliff* angestellt wurden, kann hier nicht näher eingegangen werden. Die kurz zusammengefaßten Ergebnisse sind folgende: Ohne Katalysatoren verläuft die Dest. unter einem H-Druck bis zu 300 at nicht anders als ohne H. Zusatz von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ist ohne Wrkg., da die Red. zu Fe erst bei so hoher Temp. erfolgt, daß die Hauptzers. des Materials dann schon beendet ist. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wird zwar bei genügend tiefer Temp. reduziert, u. die Verflüchtigung der Cellulose konnte auch bis zu 80% getrieben werden, aber es wurde dabei ein unbrauchbarer Teer erhalten. Wesentlich günstiger wirkt Ni. Man schlägt es als $\text{Ni}(\text{OH})_2$ auf dem Material (Cellulose, Holzschliff) nieder, saugt ab, wäscht, trocknet u. preßt unter 150—200 Atm. zu Zylindern zusammen. Stärke u. Lignin werden trocken mit $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vermischt u. nicht gepreßt. Bei den Verss. wird die Temp. zunächst so gehalten, daß das $\text{Ni}(\text{OH})_2$ reduziert ist, bevor die Zers. der Substanz einsetzt, was an den Druckveränderungen leicht zu erkennen ist. Gleich nach Beginn der Zers. wird auch mit dem Abblasen begonnen, um die Zers.-Prodd. der h. Zone zu entziehen. Bei gut gelungenen Verss. sind die letzten Mengen Destillat ölig, nicht schwarz, u. der teerige Anteil schwimmt als gelbes bis braunes Öl auf der wss. Schicht. Geruch angenehm aromatisch, nicht brenzlich. Die austretenden Gase riechen Chl. -ähnlich, süßlich. Weitere Aufarbeitung durch Aufnehmen des Teers mit Ä., Behandeln der äth. Lsg. mit Bisulfit, Soda, NaOH. Die wss. Schicht wird ausgeäthert bezw. mit K_2CO_3 ausgesalzen. — Bei der Verwendung von Ni werden die genannten Materialien fast quantitativ in fl. u. gasförmige Verb. übergeführt, wenn die $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Menge nicht weniger als ca. 16% beträgt. Sehr bemerkenswert ist, daß, wie aus den sorgfältigen Gasanalysen folgt, keine oder nur ganz untergeordnete Red., d. h. kein nennenswerter Verbrauch an H eintritt. Folgende Zers.-Prodd. wurden nachgewiesen: 1. W.; 2. *aromat. Phenole*, meist Homologe des Xylenols, Guajacols usw.; 3. *flüchtige organ. Säuren* von der Ameisensäure bis zur Valeriansäure; 4. zahlreiche *o-Diketone* (Diacetyl); 5. sehr wenig *Ketone* (Aceton, Methyläthylketon, cyclo-Pentanon); 6. zahlreiche *Alkohole* (immer CH_3OH , ferner A., i-Propylalkohol, cyclo-Hexanol, Furfuralkohol); 7. viel homologe *Furane*; 8. reichlich *Dioxy-cyclo-pentan*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, Kp._{11} 72°, D._{15} 1,0320, $\text{n}_D^{20} = 1,44977$, fast geruchlos, l. in W.; 9. *Gase*, hauptsächlich CO , CO_2 u. CH_4 , wenig C_2H_6 . Der Teer unterscheidet sich demnach weitgehend vom gewöhnlichen Holzteer. Übrigens enthält dieser, wie Vf. besonders festgestellt haben, ebenfalls Furane, die man bisher übersehen hat, weil sie bei der Reinigung mit konz. H_2SO_4 zerstört u. weggel. werden. — Verss., die unter denselben Bedingungen mit verschiedenen Gaskohlen ausgeführt wurden, gaben ganz ungünstige Resultate. Vf. glauben daher nicht, daß das BERGIUS-Verf. techn. Interesse besitzt. (Helv. chim. Acta. 8. 900—23. 1925. Zürich, Techn. Hochsch.)

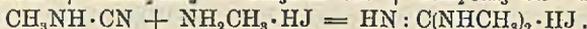
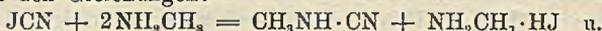
LINDENBAUM.

L. Birckenbach und K. Kellermann, *Über Halogene und Pseudohalogene*. Zu dem Referat nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 786 (C. 1925. I. 2686) ist folgendes nachzutragen: *Selenocyan*, $(\text{SeCN})_2$, bildet mit KJ eine Anlagerungsverb. $\text{KJ}(\text{SeCN})_2$. Erst ein Überschuß von $(\text{SeCN})_2$ macht J_2 frei. Es wurde durch potentiometr. Titration die Existenz der Anlagerungsverb. KJ_3 ; $\text{K}(\text{SeCN})_2\text{J}_2$; $\text{K}(\text{SeCN})_2\text{J}$ u. $\text{K}(\text{SeCN})_3$ in Lsg. festgestellt. Diese Polyhalogenide sind in einem A.-Ä.-Gemisch leichter l. als die n. Halogenide. Höhere Polyselenocyanide scheinen nicht haltbar zu sein. Es tritt Zers. des $(\text{SeCN})_2$ ein. Verss. zur Darst. des Radikals der Stick-

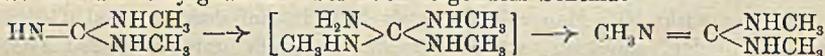
stoffwasserstoffsäure, N_3 , verliefen ergebnislos. (Die Preuß. Bergakademie zu Clausthal. Festschrift. 1925. 109—23. Sep.)

ENSZLIN.

Martin Schenck, *Über die Bildung des symmetrischen Trimethylguanidins durch Umaminierung*. Wie bei den früher beschriebenen Rkk. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **77**. 328; C. 1912. I. 1819) entsteht *s*-Trimethylguanidin bei Einw. von CH_3NH_2 auf JCN , $CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH)NHCH_3$, $CH_3NH \cdot C(:NH)NH_2$ u. $H_2N \cdot C(:NH)NH_2$. Zur B. aus *Jodcyan* muß dieses mit einem größeren Überschuß von *Methylamin* auf 130° erhitzt werden, Ausbeute 55%. Es bildet sich dann zuerst Dimethylguanidin nach den Gleichungen:



Dieses geht dann unter intermediärer B. eines unbeständigen Tetraaminomethan-deriv. in *s*-Trimethylguanidin über nach folgendem Schema:



Ähnliche Zwischenprodd. können auch bei der B. aus $CH_3NH \cdot C(:NH)NH_2$ u. $H_2N \cdot C(:NH)NH_2$ angenommen werden. Es handelt sich offenbar um eine von den Rk.-Bedingungen abhängige Gleichgewichtsrk., eine „Umaminierung“, die bei Einw. von NH_3 auf die methylierten Guanidine auch im rückläufigen Sinne verläuft u. in der B. von Glykocyamin aus Guanidincarbonat u. Glykokoll, sowie in der B. von Phenylamino-di-*p*-tolylguanidin aus $C_6H_5NH \cdot NH_2$ u. Di-*p*-tolylguanidin (SCHALL, Journ. f. prakt. Ch. [2] **61**. 440; C. 1900. II. 49) Analoga besitzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **150**. 121—32. 1925. Leipzig, Univ.)

GUGGENHEIM.

H. Biltz und A. Beck, *Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf Methylharnstoff*. Da GATEWOOD (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 407; C. 1925. I. 1703) einwandfrei das *ω*-Phenyl-*ω'*-methyl-biuret hergestellt hat, dieses aber nicht mit dem von JELTSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1925; C. 1923. III. 1311) isolierten Prod. ident. ist, so muß letzteres das isomere *ω*-Phenyl-*ms*-methyl-biuret sein. Bei der Wiederholung der Jeltschschen Verss. ergab sich, daß bei der Einw. von Phenyl-*i*-cyanat auf Methylharnstoff beide Isomeren entstehen, deren Konst. durch Prüfung ihres Verb. gegen HNO_2 bestätigt wurde. Das Gatewoodsche Prod. nimmt NO am endständigen methylierten N auf, das Jeltschsche wird nicht nitrosiert, woraus auf Mittelstellung des Methyls zu schließen ist. — *ω*-Phenyl-*ms*-methyl-biuret, $C_6H_{11}O_2N_3$. Das schwerer l. Einw.-Prod. von Phenyl-*i*-cyanat auf Methylharnstoff, Nadeln aus *W.*, F. 183° . — *ω*-Phenyl-*ω'*-methyl-biuret, $C_6H_{11}O_2N_3$. Aus dem Filtrat des vorigen Körpers bzw. durch Einw. von Methyl-*i*-cyanat auf Phenylharnstoff, wobei mehrere noch nicht aufgeklärte Nebenprodd. entstehen. Aus Aceton + *W.*, F. 132 — 133° . Wl. in *W.* u. *Ä.*, ll. in *w. Ä.*, Aceton, Chlf., Bzl., kaum l. in *PAc.* — *ω*-Phenyl-*ω'*-methyl-*ω'*-nitroso-biuret, $C_6H_{10}O_2N_4$. Prismen oder Nadeln aus CH_3OH + *W.* Zers.-Punkt 126° (kurzes Thermometer) unter lebhaftem Aufschäumen. Wl. in *W.*, *Ä.*, l. in *A.*, Aceton, Chlf., Bzl., kaum l. in *PAc.* Liebermannsche Rk. positiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2187—90. 1925. Breslau, Univ.)

SCHUSTER.

Fritz Zetzsche und Marcel Nachmann, *Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen*. I. *Zur Bildung primärer Phosphorsäureester*. Zur Darst. primärer Phosphorsäureester haben sich Vff. des AgH_2PO_4 , d. h. einer Lsg. von Ag_3PO_4 in überschüssiger H_3PO_4 , bedient. Da die Rkk. in der sirupösen Säure träge verlaufen, empfiehlt es sich, nach Lsg. des Ag_3PO_4 auf eine ca. 50%₀ ig. Säure zu verdünnen u. zur Erhöhung der Löslichkeit der organ. Komponente wenig *A.* zuzufügen. Leicht reagierende Halogenide werden unter Kühlung zugefügt. Obwohl in den meisten Fällen die berechnete Menge von Halogensilber abgeschieden wird, sind die Ausbeuten an Estern sehr gering, da diese vermutlich von der überschüssigen Säure schnell verseift werden. Verss. zur Gewinnung von Diphosphor-

säureestern mittels Äthylenbromid u. ähnlicher Dihalogenide ergaben, daß in den faßbaren Prodd. nur ein Halogen durch den Phosphorsäurerest ersetzt war. Auch hier sind die Ausbeuten gering, obwohl der größte Teil des Halogens abgespalten wird. Die Diphosphorsäureester sind gegen Säure also noch unbeständiger. Ohne Resultat blieben Verss. mit *o*-Nitrobenzylchlorid u. 1-Jodpropandiol-(2,3). — *Ba-Salz der Benzylphosphorsäure*, $C_7H_7O_4PBa$, 7,7 g Ag_3PO_4 werden in 12 ccm 84% ig. H_3PO_4 bei 60—70° gel., mit 8 ccm W. verd., unter Eiskühlung Lsg. von 6,3 g Benzylchlorid in 20 ccm A. allmählich zugegeben. Mit Ä. ausziehen, äth. Filtrat verdampfen, Rückstand mit $Ba(OH)_2$ -Lsg. behandeln, eindampfen. 100 g Lsg. von 24° enthalten 0,3685 g Salz. Als Nebenprod. entsteht eine angenehm riechende Fl. — *Ba-Salz der Allylphosphorsäure*, $C_3H_5O_4PBa + H_2O$. Mit Allyljodid. Entfernung des Ag durch H_2S . — *Ba-Salz der 1-Bromäthanol-(2)-phosphorsäure*, $C_2H_4O_4BrPBa + H_2O$. Mit Äthylenbromid. Durchscheinende, bröcklige M. — *Ba-Salz der 1-Jodpropandiol-(2,3)-phosphorsäure-(3)*, $C_3H_6O_5JPBa + C_2H_5OH$. Mit Dijdodoxipropan (Jothion). Aus A. + Ä. schwach bräunliche, bröcklige M., die an der Luft klebrig wird. — *Ba-Salz der 1-Brompropanol-(3)-phosphorsäure*, $C_3H_6O_4BrPBa + C_2H_5OH$. Mit Trimethylenbromid. Aus A. + Ä. durchscheinende, bröcklige M. — Die Ausbeuten lagen zwischen 9 u. 17%. (Helv. chim. Acta 8. 943—45. 1925. Bern, Univ.)

LINDENBAUM.

Shozo Yamaguchi, *Katalytische Einwirkung von reduziertem Kupfer auf Benzaldoxim. (Über die Beckmannsche Umlagerung, XIII.)* Durch die Anwendung von red. Cu als Katalysator ist es Vf. gelungen, bei den *Benzaloximen* die Beckmannsche Umlagerung durchzuführen, d. h. sie in Benzamid umzulagern. — 15 g α -Benzaldoxim (bezw. 10,5 g β -Benzaldoxim) ergaben beim Überleiten über red. Cu in Ggw. von H bei 200°: 2,0 g (bezw. 1,0 g) Benzamid, 0,8 g (bezw. 0,75 g) Benzoessäure, 0,9 g (bezw. 0,62 g) Benzonitril u. 0,35 g (—) NH_3 ; daneben entstanden Benzaldehyd u. Benzylamin. Die Reaktionsprodd., ausgenommen die beiden letzten, sind durch Beckmannsche Umlagerung aus den Oximen entstanden. Die β -Form wird offenbar primär zum großen Teil in die α -Form verwandelt; letztere wird durch die katalyt. Wrkg. des Cu zum Säureamid isomerisiert, welches dann weiter in Benzonitril u. Benzoessäure zers. wird. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto, Serie A. 9. 33—36. 1925.)

ZANDER.

H. Rupe und H. Vogler, *Über die Reduktion von aromatischen Nitrocyanverbindungen.* (Vgl. RUPE u. GISIGER, Helv. chim. Acta 8. 338; C. 1925. II. 1358.) Die Red. von *Nitrocyanderivv. der Benzolreihe* mit H (+ Ni) ergab, daß zwar das NO_2 stets leicht reduziert wird, daß aber das gebildete NH_2 auf das CN eine um so stärkere schützende Wrkg. ausübt, je näher die beiden Gruppen zueinander stehen (Fernwrkg.). Befindet sich eine Gruppe $CH_2 \cdot CN$ in *p* zum NO_2 , so wird das CN zu $CH_2 \cdot NH_2$ reduziert; stehen dieselben Gruppen in *o* zueinander, so wird das CN nicht angegriffen. Ein CN für sich in *p* oder *m* zum NO_2 wird zu $CH : NH$ reduziert u. weiter zu $CHO + NH_3$ hydrolysiert; ein CN in *o* zum NO_2 wird nur in $CO \cdot NH_2$ übergeführt. Bei einer *o*-nitrierten Schiffschen Base wird die Doppelbindung in *n*. Weise hydriert.

Versuche. Die Substanzen werden in einem passenden Gemisch von A., Essigester u. W. (in einzelnen Fällen ohne W.) in Ggw. von Ni-Katalysator (2- bis 2,5-fache Menge der angewandten Substanz) mit H geschüttelt, nach beendigter Red. filtriert u. die Lösungsm. durch Dampfdest. oder Eindampfen entfernt. — *o*-Nitrobenzylcyanid. Das dunkle Rohprod. wird sofort mit Acetanhydrid im Vakuum eingedunstet u. liefert *o*-Acetaminobenzylcyanid, Nadeln aus verd. A. (Tierkohle), F. 120°. — *p*-Nitrobenzylcyanid. Nach einiger Zeit muß nochmals frisches Ni zugesetzt werden. Erhalten *p*-Aminophenyläthylamin, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, Öl, Kp.₁₃ 147—149°, wird an der Luft rotbraun. Dihydrochlorid, $C_8H_{14}N_2Cl_2$, Nadelchen

aus A., F. 280°. — *p*-Nitrobenzonitril. Durch Dest. von *p*-Nitrobenzamid mit P_2O_5 . Wegen geringer Löslichkeit der Substanz wird das W. erst nach Aufhören der ersten H-Aufnahme zugefügt. Erhalten *p*-Aminobenzaldehyd in Form seines Hydrochlorids, C_7H_5ONCl , durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg. des Rohprod., braunrot, amorph. Der Aldehyd reduziert ferner ammoniakal. Ag-Lsg., läßt sich diazotieren u. kuppeln, gibt ein Phenylhydrazon (gelbe Blättchen, F. 175°) u. ein Oxim (F. 122—123°). — *m*-Nitrobenzonitril liefert ebenso *m*-Aminobenzaldehyd, gelbe Flocken aus Bzl-Toluol + Bzn., nach Trocknen bei 60—70° ganz unl. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Acetylderiv., $C_9H_9O_2N$, Nadeln aus A., F. 122°. Semicarbazon, $C_8H_{10}ON_4$, gelbbraune Nadeln, Zers. über 280°. Oxim, gelbbraune Blättchen aus A., F. 195°. — *o*-Nitrobenzonitril. Red. ohne Zusatz von W. Erhalten Anthranilsäureamid, $C_8H_8ON_2$, Krystalle aus verd. A., F. 110°, ll. in A., Essigester u. Säuren. Wird von Alkali zu Anthranilsäure, von verd. HCl zum Hydrochlorid des anthranilsäuren Ammoniums verseift; letzteres bildet prächtige monokline Prismen, $a : b : c = 0,4566 : 1 : 1,4362$, D. 1,1744, $n_D = 1,536$, $n_F = 1,664$ für weißes Licht (über weitere kristallograph. Daten vgl. Original). — *o*-Nitrobenzalanilin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, liefert *o*-Aminobenzylanilin, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Nadelchen aus verd. A., F. 32°. — *o*-Nitranilin wird glatt zu *o*-Phenylendiamin reduziert. (Helv. chim. Acta 8. 832—38. 1925.)

LINDENBAUM.

H. Rupe und Albert Metzger, Die katalytische Reduktion einiger Cyanverbindungen des Naphthalins. Die schützende Wrkg. des NH_2 auf den CN-Rest bei der katalyt. Red. (vgl. vorst. Ref.) wurde auch in der Naphthalinreihe beobachtet, indem mehrere Nitronaphthonitrile nur zu den entsprechenden Aminonaphthonitrilen reduziert werden konnten. Auch nach Einführung von Benzoyl in das NH_2 erfolgt keine weitere Red. Vorläufig kann für die Erscheinung keine Erklärung gegeben werden. — Bei Ersatz des NH_2 durch Br, OH oder SO_3H fällt die Schutzwrkg. fort, das CN wird reduziert, aber Natur u. Stellung des anderen Substituenten beeinflussen den quantitativen Verlauf der Rk. (vgl. dazu RUPE u. BECHERER, Helv. chim. Acta 6. 880; C. 1923. III. 1468). So liefern 5-Brom-1-naphthonitril u. 5-Brom-2-naphthonitril 12,1 u. 15,0% Aldehyd, 46,5 u. 62,5% primäre Base, 7,1 u. 2,5% sekundäre Base. 1-Cyannaphthalin-4-sulfosäure gibt nur primäre, *o*-Oxybenzonitril nur sekundäre Base.

Versuche. Die Redd. wurden ausgeführt, wie im vorst. Ref. angegeben. — 5-Nitro-1-naphthonitril nimmt 60% von 3 H_2 auf u. gibt 5-Amino-1-naphthonitril, $C_{11}H_8N_2$, grünlichgelbe Nadeln aus W., F. 137°, ll. in A., Ä. — Benzoylderiv., $C_{18}H_{12}ON_2$, perlmutterglänzende Blättchen aus A., F. 211—212°, ll. in h. A., Eg., Essigester, unl. in Ä., Bzl., Bzn. Nimmt kein H auf. — 5-Nitro-2-naphthonitril liefert 5-Amino-2-naphthonitril, $C_{11}H_8N_2$, nach Reinigung über das Hydrochlorid gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 141—142°. — 1-Nitro-2-naphthonitril nimmt die für 3 H_2 berechnete Menge H auf unter B. von 1-Amino-2-naphthonitril, $C_{11}H_8N_2$, Nadelchen aus A., F. 191—192°. — Das Na-Salz der 1-Cyannaphthalin-4-sulfosäure lagert in wss. Lsg. 81% von 2 H_2 an u. gibt 1-Naphthomethylamin-4-sulfosäure, $C_{11}H_{11}O_3NS$, Nadelchen aus W. Na-Salz, mkr. Nadelchen, sl. in W. Ba-Salz, $C_{22}H_{20}O_6N_2S_2Ba$, Nadeln aus W. — 5-Brom-1-naphthonitril. Durch Bromieren von α -Naphthonitril in CS_2 . Nach der Red. (Aufnahme von fast 2 H_2) wird mit HCl angesäuert. Bei der Dampfdest. geht 5-Brom-1-naphthaldehyd, $C_{11}H_7OBr$, über, nach Reinigung über das Semicarbazon Nadelchen aus A., F. 102—103°, ll. in h. A., Ä. Semicarbazon, $C_{12}H_{15}ON_3Br$, Nadelchen aus Eg., Zers. bei 257—259°, wl. in h. A., Essigester, unl. in Ä., Bzl., Bzn. Oxim, $C_{11}H_9ONBr$, Nadeln aus verd. A., F. 133—134°, ll. in A., Ä., Essigester, h. Bzl., Bzn. — Der Rückstand von der Dampfdest. ist zum größten Teil in sd. W. l., die Lsg. liefert 5-Brom-1-naphthomethylaminhydrochlorid, $C_{11}H_{11}NClBr$, Nadelchen aus W. + etwas HCl. Nitrat,

$C_{11}H_{11}O_3N_2Br$, Nadelchen aus W., wl. *Saures Oxalat*, $C_{15}H_{19}O_4NBr$, swl. *Freie Base*, $C_{11}H_{10}NBr$, Nadelrosetten aus A.-Essigester, Zers. bei 141° , zwl. in Ä., Bzn. — Der in W. unl. Teil liefert nach Waschen mit Ä., Schütteln mit verd. NaOH u. Essigester *Di-[5-brom-1-naphthomethyl]-amin*, $C_{22}H_{17}NBr_2$, Blättchen aus Essigester, F. 142° . *Hydrochlorid*, $C_{22}H_{16}NClBr_2$, Nadelchen. *Nitrat*, $C_{22}H_{16}O_3N_2Br_2$, Nadelchen, swl. *Oxalat*, swl. — *5-Brom-2-naphthonitril* nimmt ca. 90% von $2H_2$ auf. — *5-Brom-2-naphthaldehyd*, $C_{11}H_7OBr$, nach Reinigung über das Oxim Nadelchen aus A., F. 78° . *Oxim*, $C_{11}H_9ONBr$, Nadelchen aus A. oder Bzn., F. 178° , ll. in A., Ä., Essigester, Bzn. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{10}ON_3Br$, Nadelbüschel aus Eg., F. 270° . *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{13}N_2Br$, Nadeln aus A., F. 151° , ll. in A., Ä., KW-stoffen, wird am Licht gelb, dann rot. — *5-Brom-2-naphthomethylaminhydrochlorid*, $C_{11}H_{11}NClBr$, Nadeln aus verd. HCl. *Nitrat*, $C_{11}H_{11}O_3N_2Br$, Nadelbüschel aus W. *Saures Oxalat*, $C_{13}H_{13}O_4NBr$, Nadelchen, wl. in k. W. *Freie Base*, $C_{11}H_{10}NBr$, Nadelchen aus A.-Essigester, F. $111-112^\circ$, l. in h. A., Essigester, Bzn., wl. in Ä. — *Di-[5-brom-2-naphthomethyl]-aminhydrochlorid*, $C_{22}H_{13}NClBr_2$, nach Waschen mit Ä. graues, unl. Pulver. — *o-Oxybenzonitril* nimmt 91% von $2H_2$ auf. Das Filtrat vom Ni gibt ein Ni-haltiges Prod., aus dem das Ni mittels Oxalsäure abgeschieden wird. Danach resultiert reines *2,2'-Dioxydibenzylamin*, $C_{14}H_{12}O_2N$, mkr. Nadelchen, F. 162° . Liefert ein *Nitrosamin*, braune Flocken. (Helv. chim. Acta 8. 838—48. 1925.) Lb.

H. Rupe, A. Metzger und H. Vogler, *Über die Reduktion einiger aliphatischer Cyanverbindungen. Reduktion von Cyanacetylarnstoff. Cyanacetylarnstoff* (I.) nimmt in Ggw. von Ni $1H_2$ auf u. liefert *Uracil* (V. oder VI.). Als Zwischenstufen sind II u. III. bzw. IV. anzunehmen. — Auch *Acetobenzylcyanid* (VII.) addiert nur $1H_2$. Als Hauptprod. entsteht *Benzylmethylketon*, doch wurden auch geringe Mengen des *Aldims* VIII. aufgefunden. Letzteres ist das primäre Red.-Prod., wird zum Aldehyd hydrolysiert u. aus dessen Oxymethylenform Ameisensäure abgespalten. — *Propionitril* nimmt nur wenig H auf, ohne daß das CN angegriffen wird, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen von v. BRAUN, BLESSING u. ZOBEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1993; C. 1923. III. 1471). Dagegen wird *n-Butylcyanid* glatt zur sekundären Base reduziert, analog dem *i-Butylcyanid* (vgl. RUPE u. HODEL, Helv. chim. Acta 7. 1023; C. 1925. I. 497). — Aus den Verss. folgt, daß die Regel, nach welcher aliph. Nitrile ausschließlich zu sekundären Aminen hydriert werden, nur für die einfachen CN-Derivv. der KW-stoffe gilt.

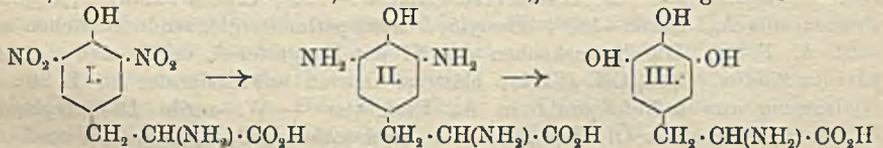
I. $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$	V. $CO \cdot CH_2 \cdot CH$	VI. $CO \cdot CH : CH$
II. $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : NH$	$NH \cdot CO \cdot \overset{ }{N}$	$NH \cdot CO \cdot \overset{ }{NH}$
III. $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$	$C_6H_5 \cdot CH \cdot CN$	$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH : NH$
IV. $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot OH$	$CO \cdot CH_3$	VIII. $CO \cdot CH_3$

Versuche. *Cyanacetylarnstoff* (I.), meist swl., ll. in h. W. Wird daher in W. bei $60-70^\circ$ unter 1,2 at. hydriert, indem durch eine eingeführte Heizschlange Dampf eingeleitet wird. Auf 1 Teil Substanz werden 2 Teile Ni benutzt. Das erhaltene *Uracil*, $C_4H_4O_2N_2$ (V. oder VI.), bildet Nadelchen aus W., Zers. bei 320 bis 330° . — *Acetobenzylcyanid* (VII.) wird in A. + 0,1 Vol. W. hydriert. Das Filtrat vom Ni liefert durch Ansäuern mit HCl u. Dampfdest. *Benzylmethylketon*, $C_9H_{10}O$, nach Reinigung über die Bisulfitverb. Kp.₁₀ $98-100^\circ$; *Semicarbazon*, $C_{10}H_{13}ON_3$, Prismen aus A., F. $188-189^\circ$; *Phenylhydrazon*, perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A., F. 85° . Durch Auskochen des Ni mit Essigester-A. erhält man *α-Acetophenylacetaldim*, $C_{10}H_{11}ON$ (VIII.), blättrige Drusen aus Essigester-A., F. 96° . — Hydrierung von *n-Butylcyanid* in A., Essigester + W. ergibt *Di-n-amylamin*, heringartig riechendes Öl, Kp.₁₂ $95-97^\circ$. *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{24}NCl$, aus verd. A., Zers. bei 275° . *Saures Oxalat*, $C_{12}H_{25}O_4N$, amorph, F. $210-211^\circ$. *Nitrosamin*, ölig. (Helv. chim. Acta 8. 848—52. 1925. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.

Ernst Waser, *Untersuchungen in der Phenylalaninreihe*. VI. *Decarboxylierung des Tyrosins und des Leucins*. (V. vgl. WAsER u. BRÄUCHLI, *Helv. chim. Acta* 7. 740; C. 1924. II. 947.) Die Patentschrift von ZEMPLÉN (D.R.P. 389881; C. 1924. II. 888) u. die Mitteilung von JOHNSON u. DASCHAVSKY (*Journ. Biol. Chem.* 62. 725; C. 1925. II. 1054) veranlassen Vf. zur Bekanntgabe der folgenden Unterss. — *Tyrosin* läßt sich sowohl ohne als mit Wärmeträger decarboxylieren. Im ersteren Falle wird es in einem besonderen App. (vgl. Original) in kleinen Mengen auf eine elektr. auf 310 bis schließlich 340° gebrachte Heizplatte aufgetragen, während gleichzeitig evakuiert wird. Der übersublimierende Teil des *Tyramins* wird in Vorlagen mit verd. HCl aufgefangen. Da stets ein gewisser Teil verkohlt u. die kohlige M. die Wärmezufuhr behindert, können nicht mehr als 30 g *Tyrosin* auf einmal verarbeitet werden. Ausbeute nicht über 75%. — Viel besser arbeitet man mit Wärmeträger. Am besten eignet sich dazu Fluoren, das gegenüber dem Diphenylmethan (l. c.) die Reaktionsdauer beträchtlich abzukürzen erlaubt, indem bis zu 500 g *Tyrosin* in $\frac{1}{2}$ bis 1 Stde. decarboxyliert werden können. Wegen starker Sublimierbarkeit des Fluorens muß im geschlossenen App. gearbeitet werden. Derselbe (vgl. Original) besteht aus einem eisernen, innen — da Fe die Ausbeute stark herabdrückt — mit Al überzogenen Topf von 2,5–3 l Inhalt; durch den massiven, luftdicht schließenden Deckel gehen Rührer mit Hg-Dichtung, Rückflußkühler (Mantel mit überhitztem Dampf durchströmt), Thermometer u. Einfülltrichter. Man erhitzt 1200–1500 g Fluoren auf 280–290° u. trägt 400–500 g *Tyrosin* in Portionen von ca. 10 g pro Min. ein u. gießt schließlich die Schmelze auf Kupferblech aus. Man kann nun die M. mit verd. HCl auskochen, eindampfen, das Hydrochlorid aus konz. NaCl-Lsg. umkristallisieren (nach völliger Reinigung aus A. + Ä. F. 271–272° [korr.]), mit konz. Na₂SO₃-Lsg. in Tyraminsulfit (Nädelchen aus A. + Ä., F. 297–298° [korr.]) überführen u. dieses mit Soda zerlegen. Besser kocht man die Fluorenschmelze mehrmals mit W. aus, dampft im Vakuum u. H-Strom ein u. dest. das Tyramin im Vakuum (App. vgl. Original). Kp.₂₅ 205 bis 207°, Kp.₂ 165–167° (korr.), F. 164,0–164,5° (korr.). Ausbeute nicht unter 90%. Das Fluoren ist nach dem Trocknen wieder gebrauchsfertig u. wird erst nach 3–4-maligem Gebrauch aus A. umkristallisiert. Verlust sehr gering. — Erhitzt man *Leucin* für sich oder als Ba-Salz oder gemischt mit Eisenfeilen im Vakuum, unter gewöhnlichem Druck oder im Autoklaven, so erhält man neben dem gewünschten *i-Amylamin* erhebliche Mengen von Nebenprodd., besonders *Leucinimid* u. *i-Butylcyanid*. Dagegen ist die Ausbeute an *i-Amylamin* fast quantitativ, wenn man *Leucin* in die dreifache Menge auf 120° erhitztes Fluoren einträgt u. die Temp. auf 180°, schließlich 235° steigert. Ein Teil des *i-Amylamins* dest. über u. verwandelt sich in Carbonat. Die Schmelze wird mit verd. HCl u. W. ausgewaschen u. die Lsg. bis zur Krystallisation eingedampft. Das *i-Amylaminhydrochlorid* bildet Nadeln oder fettige Blätter, F. 220°. (*Helv. chim. Acta* 8. 758–73. 1925.) LINDENB.

Ernst Waser, **A. Labouchère** und **H. Sommer**, *Untersuchungen in der Phenylalaninreihe*. VII. *Synthese des 1-3,4,5-Trioxyphenylalanins*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Diese Synthese, analog der des 1-3,4-Dioxyphenylalanins von WAsER u. LEWANDOWSKI (*Helv. chim. Acta* 4. 657; C. 1922. I. 857; vgl. ferner SCHAAF u. LABOUCHÈRE, *Helv. chim. Acta* 7. 357; C. 1924. I. 2599), durchläuft folgende Stufen:



1-3,5-Dinitrotyrosin (I.). Die Vorschrift von JOHNSON u. KOHMANN (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 37. 1870; C. 1915. II. 1008) wurde so weit verbessert, daß sich

10 g Tyrosin auf einmal nitrieren lassen. Vorteilhafter ist es aber, nach beendeter Nitrierung (Temp. nicht über 0°) so viel starke NaOH zuzusetzen, daß das Mononatriumsalz von I., gemischt mit Glaubersalz, ausfällt, letzteres mit wenig W. zu entfernen, das Na-Salz aus möglichst wenig W. umzukristallisieren (rote Nadelchen), mit HCl zu zerlegen u. das Prod. aus W. (+ wenig Tierkohle) umzukristallisieren. Ausbeute 40%. Färbt sich bei 150° rot, zers. sich über 200°, verpufft bei raschem Erhitzen auf 230°, l. in ca. 60 Teilen sd., 120 Teilen k. W. — *l-3,5-Diaminotyrosin* (II.). Durch Hydrierung von I. (+ Pt) in salzsaurer oder schwefelsaurer Lsg. (3 Äquivalente Säure), nachher im Vakuum u. H-Atm. eindampfen. *Hydrochlorid*, sehr hygroskop. Nadeln; die Lsg. wird an der Luft sehr rasch braun bis schwarz. *Sulfat*, ebenso. Die Lsg. der aus demselben mit BaCO₃ erhaltenen freien Base ist äußerst oxydabel, gibt mit FeCl₃ rote, dann violette Färbung, die durch Na-Acetat nicht verändert, durch Soda, NaOH, NH₄OH, Na₂HPO₄ beseitigt wird. Mit Millonschem Reagens gelbliche, beim Kochen bräunliche Fällung. — *l-3,4,5-Trioxypyphenylalanin* (III.). Sämtliche Operationen müssen in H-Atm. ausgeführt werden. Das Sulfat von II. wird mit Ba(NO₃)₂ tetrazotiert, die Lsg. in sd. CuSO₄-Lsg. einlaufen gelassen (teilweise Red. zu Cu₂O), nach Erkalten H₂S eingeleitet, dann BaCO₃ zugesetzt, Filtrat mit H₂SO₄ von etwas Ba⁺ befreit, filtriert, im Vakuum verdampft. Rückstand zers. sich bei raschem Erhitzen zwischen 225 u. 230°, ist sehr hygroskop., ll. in W. (im Gegensatz zu SCHAAF u. LABOUCHÈRE, l. c.), etwas l. in A. Die wss. Lsg. färbt sich an der Luft rapide dunkel. Ein Vergleich der Farbbrkk. mit denen des Pyrogallols beweist das Vorliegen eines Deriv. des letzteren. Färbung mit FeCl₃ rotviolett, rasch braun, mit FeCl₂ + NaOH rot, + Na₂CO₃ dunkelrot, + Na-Acetat indigoblau, + Na₂HPO₄ rotviolett, mit Diazobenzolsulfosäure in Sodalsg. braun. Mit Millonschem Reagens gelbliche, h. braune Fällung. Lsg. in konz. HNO₃ bräunlichgelb, darauf mit NaOH dunkelbraun. Tyrosinasek. über rötlich, braun zu dunkelbraun. (Helv. chim. Acta 8. 773—79. 1925. Zürich, Univ.)

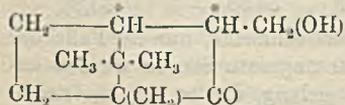
LINDENBAUM.

Kashichi Ono, *Untersuchungen über Campheröle*. III. u. IV. Mitt. III. *Einwirkung von Oxalsäure auf Terpinhydrat*. Durch Einw. von verd. Oxalsäurelsg. auf *Terpinhydrat* erfolgt Dehydratation zu α -*Terpineol*, wobei gleichzeitig geringe Mengen des β -Isomeren auftreten. Die besten Ansbeuten wurden bei 5-std. Erhitzen von 1 Vol. *Terpinhydrat* mit 2 Voll. einer 5%ig. Oxalsäurelsg. auf 100% erzielt.

IV. *Über die Einwirkung von japanischem saurem Ton auf Terpinhydrat und Terpeneol*. 400 g *Terpineol* wurden wie früher (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 7. 350 [1924]) mit 600 g japan. saurem Ton behandelt u. das erhaltene Öl (200 g) fraktioniert dest., wobei als Hauptreaktionsprodd. *p-Menthan*, Kp. 168—170°, u. *p-Cymen* erhalten wurden. 300 g *Terpinhydrat* ergaben bei gleicher Behandlung mit 600 g Ton 178 g Öl, dessen Hauptbestandteile die gleichen waren wie beim *Terpineol*. Offenbar erfolgt demnach primär Wasserabspaltung (*Terpinhydrat* \rightarrow *Terpineol* \rightarrow $\Delta^{1,8(9)}$ -*p-Menthadien*), danach Hydrierung bzw. Dehydrierung (*p-Menthan* \leftarrow $\Delta^{1,8(9)}$ -*p-Menthadien* \rightarrow *p-Cymen*). (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 9. 75—79. 153—59. 1925.) ZANDER.

Hans Rupe und Margrit Schaerer, *Ester des Camphylcarbinols*. (Vgl. RUPPE u. VONAESCH, LIEBIGS ANN. 442. 74; C. 1925. I. 1709.) Vff. haben eine Anzahl

von Estern des *Camphylcarbinols* (nebenst.) auf ihr opt. Verh. untersucht. In diesem Ketoalkohol befindet sich das CO in β zum CH₂(OH), außerdem zwischen zwei a. C-Atomen. Da das eine derselben erst bei der Red. des Oxymethylen-campfers a. wird, so wären zwei opt. isomere



Camphylcarbinole zu erwarten. Es konnten jedoch niemals zwei verschiedene Verbb. isoliert werden. Auffallenderweise tritt nun der *i*-Buttersäureester in zwei Formen auf, von denen die eine (feste) rein isoliert werden konnte. Da die fl. Phase 13° höher dreht, so ist noch eine zweite, niedriger schm. u. bedeutend stärker drehende Form anzunehmen. Ob auch zwei *Propionsäureester* existieren, ist noch ungewiß. Jedenfalls ist es nicht ausgeschlossen, daß das scheinbar einheitliche Carbinol aus zwei opt. Isomeren besteht, obwohl es merkwürdig ist, daß nur selten zwei Ester beobachtet werden. — Im allgemeinen sind diese Ester sehr empfindlich u. nur im Hochvakuum leidlich unzers. destillierbar, da sie leicht in R. CO₂H u. Methylenampher zerfallen. In opt. Beziehung zeigen sie ein weitgehend n. Verh. Wie die Tabelle ersehen läßt, weichen die einzelnen Drehungen wenig voneinander ab, kein einziger Ester weist eine stärkere Anomalie der Rotationsdispersion auf. Die Konstanten stimmen sehr miteinander überein, wenigstens für die in Substanz untersuchten Ester, u. betragen im Mittel: $[\alpha]_D^{20} : [\alpha]_D = 2,36$; $\lambda_a = 591,5$; $\lambda_0^2 = 0,09271$; P. R. D. = 180,06. Das Carbinol selbst ist nicht mit einbezogen, da es eine besondere Stellung einnimmt. Die Konstanten für Methylenampherderiv. sind sozusagen ident. mit obigen. Etwas stärker differieren die Konstanten bei Unters. in 10%ig. Bzl.-Lsg., also auch hier erheblicher Einfluß des Lösungsm. Der Unterschied für $[\alpha]_D^{20}$ der reinen Substanz u. ihrer 10%ig. Bzl.-Lsg. nimmt mit steigendem Mol.-Gew. ab. — Trägt man die Werte für 1 : $[\alpha]$ über die für λ^2 auf, so erhält man für den Propion- u. *i*-Buttersäureester keine geraden Linien, wenn auch die Abweichungen nur gering sind. Da das Carbinol mehrere a. C-Atome enthält, so existieren vielleicht zwei Kurven der Rotationsdispersion, die nicht ganz gleichartig verlaufen. — Der *Benzoessäureester* dreht etwas schwächer als der *Hexahydrobenzoessäureester* (umgekehrt wie bei den Menthylestern derselben Säuren), offenbar wieder, wie oft beobachtet, infolge der Häufung ungesätt. Gruppen (CO u. C₆H₅·CO). Ersatz von C₆H₅ durch CH₃ läßt die Drehung stark ansteigen, nur in größter Nähe zum a. Komplex ist C₆H₅ wirksamer (*Benzoe-* u. *Essigsäureester*).

Substanz	Formel	Kp. im Hochvakuum	D. ²⁰	$[\alpha]_D^{20}$	
				in Substanz 0,5 dm-Rohr	in 10%ig. Bzl.- Lsg. 1 dm-Rohr
Camphylcarbinol	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	—	—	62,22°	—
Ameisensäureester	C ₁₂ H ₁₈ O ₃	—	—	—	18,13°
Essigsäureester	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	—	—	53,78	25,85
Propionsäureester I	C ₁₄ H ₂₂ O ₃	63°	1,0430	55,37	16,15
II		63	1,0420	54,75	17,22
<i>i</i> -Buttersäureester (Gemisch)	C ₁₅ H ₂₄ O ₃	61	1,0217	56,16	—
(fest)		—	—	—	23,48
(fl.)		—	—	—	36,85
Buttersäureester		73	1,0254	53,45	33,35
<i>n</i> -Valeriansäureester	C ₁₆ H ₂₆ O ₃	82	1,0140	49,18	29,57
Hexahydrobenzoessäureester	C ₁₈ H ₂₆ O ₃	95	1,0507	49,49	32,16
Benzoessäureester	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	—	—	—	29,14
Phenyllessigsäureester . . .	C ₁₀ H ₈ O ₃	120	1,0902	40,94	26,59
Hydrozimtsäureester	C ₂₀ H ₂₆ O ₃	141	1,0791	38,56	27,43
Zimtsäureester	C ₂₀ H ₂₄ O ₃	145	1,1004	46,06	21,82
Crotonsäureester	C ₁₈ H ₂₂ O ₃	79	1,0506	56,52	34,30
Sorbinsäureester	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	99	1,0433	54,55	33,86

Versuche. Zur Darst. der Ester werden die Säurechloride, nur im Falle der Propionsäure das Bromid, benutzt. Die Chloride der ungesätt. Säuren werden aus den Na-Salzen u. PCl₅ in Ä. dargestellt. Da es nicht gelang, das in der käuflichen Crotonsäure enthaltene Halogen zu entfernen, wurde Crotonaldehyd mit O in einem

mit Raschigringen beschickten Trockenturm nach dem Gegenstromprinzip oxydiert. Ausbeute an Crotonsäure ca. 43% (vgl. DUCHESNE u. DELÉPINE, Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1312; C. 1925. I. 217). — Man löst 1 Mol. Camphylcarbinol in 1½ Mol. Pyridin, läßt unter Kühlung das Säurechlorid zutropfen, erhitzt nach Stehen über Nacht auf dem Wasserbad, gibt verd. HCl zu, äthert aus, behandelt die äth. Lsg. mit verd. NaOH, dann mit KHSO₄-Lsg. u. fraktioniert die Ester im Hochvakuum. Letztere sind meist leicht bewegliche Fl., ll. in A., Ä., Bzl. *Propionsäureester*, Krystalle, F. unscharf 28—36°. *i-Buttersäureester* erstarrt in Wochen teilweise zu Krystallen, F. 31,5—33°. *Zimtsäureester*, dickfl., zwl. in A. *Crotonsäureester*, nicht ganz Cl-frei erhalten. *Sorbinsäureester*, gelb, wl. in A., sehr empfindlich, schon nach wenigen Tagen in festes Harz verwandelt. (Helv. chim. Acta 8. 853—65. 1925. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.

Shigeru Komatsu und Masao Kurata, *Untersuchungen in der Campherreihe. V. Optische Isomerisation von l-Menthon*. Durch Ggw. von red. Cu wurde l-Menthon leicht isomerisiert, während geringe Mengen Alkali (aus dem Glas) keinen besonderen Einfluß ausübten. Vff. bestätigen die Ansicht von BECKMANN (LIEBIGS Ann. 250. 352 [1888]), nach welcher die Isomerisation durch Ketoenolwechsel der Gruppe —CH—CO— (l-Menthon → Δ³-p-Menthenol-3) erfolgt. — Durchleiten von l-Menthon ([α]_D = —26,34°) durch ein Glasrohr bei 300—305° ergab Gemische von 94,3—95,4% l-Form u. 5,7—4,6% d-Form, während beim Überleiten des Menthons in Ggw. von red. Cu bei 200° ein Gemisch ([α]_D = +0,92°) von 48,4% l-Form u. 51,6% d-Form erhalten wurde. — *Umwandlung von l-Menthon in Thymol durch die Kontaktwirkung von reduziertem Kupfer*. Eine Bestätigung der oben beschriebenen Ketoenolumwandlung des l-Menthons ergab die katalyt. Zers. des l-Menthons in Ggw. von red. Cu bei höheren Temp. (300°), wobei Thymol, C₁₀H₁₄O, F. 50,5°, Kp. 232—233° (I), in 70% Ausbeute neben geringen Mengen Δ³-p-Menthen (II) (3%) u. Cymen (III) (22%) erhalten wurde. Das Katalysat von 90 g Menthon ([α]_D = —27,12°) ergab bei der Dest. folgende Fraktionen: Kp. 165 bis 170°: 1,4 g II; Kp. 170—173°: 15,2 g III (+ etwas II); Kp. 180—220° u. Kp. 220 bis 232°: 2,8 bzw. 4,8 g hauptsächlich I; die letzte Fraktion erstarrte kristallin u. ergab 38,7 g I. — Cu bewirkt demnach neben der Oxydation auch Dehydratation des intermediär gebildeten Δ³-p-Menthenols-3 (B. von Thymol u. Δ²-p-Menthadien); letzteres wird durch die Einw. des Katalysators weiter in Cymen u. Δ³-p-Menthen übergeführt. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 9. 23—27. 1925.)

ZANDER.

Hans Heinrich Schlubach und Fritz Mergenthaler, *Über die Mono- und Dimethoxy-pikrinsäuren und ihre Chloride*. Ausgehend von dem Gedanken der evtl. Isolierung eines substituierten Phenylradikals wurde die Ähnlichkeit von Deriv. des s-Trinitrobenzols mit denen des Triphenylmethans benutzt, um Neigung zu Dissoziation zu prüfen. Die Mol.-Gew.-Prüfung von *Hexanitrodiphenyl* als Dimerem des angenommenen Trinitrophenyls in sd. Nitrobenzol ließ keine Anzeichen von Dissoziation erkennen. Die Substitution der beiden im Trinitrochlorbenzol noch freien H-Atome durch Methoxylgruppen wurde gewählt, um die Tendenz evtl. zu verstärken. In der *Mono-* u. *Dimethoxypikrinsäure* u. deren Chloriden ist aber die erwartete Wrkg. nicht eingetreten. Die Leitfähigkeit ist durch Einführung der Methoxylgruppen stark erniedrigt u. bei den Chloriden nicht mehr meßbar. Auch die Rk.-Fähigkeit der Cl-Atome ist so beeinträchtigt, daß selbst nach ULLMANN eine Rk. nicht erzwungen werden kann.

Versuche. *2,4,6-Trinitroresorcinmonomethyläther*, C₇H₅O₆N₃, aus Tetrannitrophenol (Tafeln aus trockenem CHCl₃, F. 139°) u. Na-Methylat in absol. Methylalkohol. Statt, wie BLANKSMA, mit wss. wird mit gasförmiger HCl angesäuert. Zusatz von Lg. zu der im Vakuum eingengten Lsg. scheidet die Verb. als Krystalle

vom F. 87,5° ab (aus trockenem CHCl_3). Ausbeute 62%. Ll. in Ä., A., Aceton, schwerer in Bzl., zwl. in CHCl_3 . Mit PCl_5 nicht chlorierbar. — 3-Chlor-2,4,6-trinitroanisol (Monomethoxypikrylchlorid), $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl}$, durch Nitrierung von m-Chloranisol bei -15° u. nachträgliches kurzes Erwärmen. Krystalle aus Ä., F. 86°, Ausbeute 61,5%. — 1-Oxy-3,5-dimethoxy-2,4,6-trinitrobenzol wurde aus 1,3,5-Trinitrobenzol erhalten, das in 3,5-Dinitroanisol übergeführt wurde (Ausbeute 84%). Dieses wurde nach GATTERMANN dimethyliert zu 3,5-Dinitrophenol (F. 123—124°, Ausbeute 80%) u. dieses nach BLANKSMA nitriert mit der Abweichung, daß das Phenol in H_2SO_4 -Lsg. in die Nitriersäure getropft wurde. Ausbeute an Pentanitrophenol 52%. Die Überführung in Dimethoxypikrinsäure geschah mit Na-Methylat, schwefelgelbe Nadeln aus W., F. 76,5°. Ausbeute 70%. Das zugehörige Chlorid 5-Chlor-2,4,6-trinitroresorcindimethyläther konnte ebenfalls nicht aus voriger Verb. mit PCl_5 erhalten werden. Vielmehr mußte von 1,3,5-Trichlorbenzol ausgegangen werden, das zum 1,3,5-Trichlor-2,4-dinitrobenzol nitriert wurde, F. 131—131,5°. Ausbeute 82%. In Bzl.-Lsg. mit Na-Methylat versetzt, gab dieses 1-Chlor-3,5-dimethoxy-2,4-dinitrobenzol, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}$, große hellgelbe Prismen aus CHCl_3 , F. 220°, Ausbeute 34,7%. In der Mutterlauge war Dinitroresorcindimethyläther (F. 169°) enthalten. Die weitere Nitrierung geschah in einer Nitriersäure aus rauchender H_2SO_4 u. reinster, über H_2SO_4 dest., HNO_3 zu 1-Chlor-3,5-dimethoxy-2,4,6-trinitrobenzol, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_3\text{Cl}$. Krystalle aus Methylalkohol. F. 88,5°. Ausbeute 83,6%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2732—36. 1925. München, Bayr. Akad. d. Wissensch.) HARMS.

Hermann Mohler, *Einwirkung pyridinischer Lösungen von Benzoin und von aromatischen Aldehyden auf Kupfermetall*. (Vgl. SCHAAR, Helv. chim. Acta 6. 535; C. 1923. III. 1073.) Beim Erhitzen von Benzoin in Pyridin mit Cu bilden sich tiefblaue Krystalle, welche schon beim Waschen mit Ä. u. Ä., weiter im Exsiccator über H_2SO_4 , noch schneller bei 140° u. mit sd. W. unter Verlust von Pyridin hellgrün werden. Sie sind unl. in W., Bzl., Bzn., swl. in Ä., i-Amylformiat, Dimethylanilin, wl. in Toluol, Aceton, l. in Chinolin, Pyridin, Piperidin, Benzaldehyd, ll. in NH_4OH . Mit verd. Mineralsäure wird Benzoesäure abgespalten. — Zur Erklärung der Rk. hat Vf. durch Serviers. im Thermostat die mittlere Auflösungsgeschwindigkeit (A. G.) von Cu in pyridin. Benzoinlsg. als Quotient aus der gel. Cu-Menge in die erforderliche Zeit bestimmt. Im Gegensatz zur Auflsg. des Cu in toluol. Benzaldehydlsg. (l. c.) sind hier die Werte nur in der ersten Zeit annähernd konstant u. erfahren dann eine Zunahme. Durch Parallelvers. unter Durchleiten von Luft bzw. N u. in zugeschmolzenen Ampullen wurde festgestellt, daß der O für das Gelingen der Rk. notwendig ist, daß derselbe jedoch nicht einfach katalyt. wirkt, sondern sich an der Rk. beteiligt. Ferner zeigte sich, daß gealterten Benzoinlsgg. eine höhere A. G. für Cu zukommt als frisch dargestellten. Zur Ermittlung des wirksamen Oxydationsprod. wurden vergleichende Vers. mit pyridin. Lsgg. von Benzil, Benzoesäure u. Benzilsäure angestellt. Benzil besitzt eine viel geringere Cu-lösende Wrkg. als Benzoin u. kommt daher nicht in Frage. Dagegen ist die A. G. des Cu in den beiden Säuren bedeutend, u. die Auflsg. des Metalls ist auch hier an die Ggw. von O geknüpft. Die mit Benzilsäure erhaltenen Krystalle sind grün, die mit Benzoesäure erhaltenen tiefblau u. ident. mit dem Prod. aus Benzoin. Die Analysen der pyridinfreien Verb. stimmen auf $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cu}$. Das Endprod. der Einw. von Cu auf pyridin. Benzoinlsg. ist also *Cupribenzoat* + *Krystallpyridin*. — Mit der Größe der Cu-Oberfläche nimmt sowohl die A. G. des Cu als die Oxydationsgeschwindigkeit des Benzoins zu, letztere auch durch Zusatz von Cu-Benzooat-Pyridin oder dessen pyridin. Lsg., d. h. von Cu'. Die Kombination Cu, O + Pyridin ist ein System von starker Oxydationswrkg. Das Pyridin spielt keine indifferente Rolle, denn die A. G. des Cu in pyridin. Benzoinlsg. ist bedeutend größer als in Lsgg. mit z. B. Toluol, Ä., Chinolin, Piperidin. Die Oxydation des

Benzoin zu Benzoesäure durch O ist an die Ggw. des Cu gebunden, während die Säure nur in Ggw. von O oder reduzierbaren Substanzen mit Cu reagiert. Die Verss. bestätigen daher die bekannte Erscheinung, daß, wenn ein Metall unter Oxydation oder Red. in Lsg. geht, seine A. G. vergrößert wird. Vorliegende Rk. faßt Vf. als eine heterogene, gekoppelte Rk. mit mindestens zwei Induktionserscheinungen auf. — Im Anschluß an diese Verss. wurde die A. G. des Cu in pyridin. Lsgg. *aromat. Aldehyde* gemessen. Als Endprodd. entstehen auch hier die Cu-Salze der betreffenden Säuren. Die A. G. ist keine konstante Größe, sondern erfährt wie beim Benzoin eine Beschleunigung. Ihre Größe ist einerseits durch die Oxydationsgeschwindigkeit des Aldehyds, andererseits durch die Cu-lösende Wrkg. der Säure bestimmt. Die untersuchten Aldehyde ließen sich mit abnehmender A. G. des Cu in folgende Reihe ordnen: Zimt-, Benz-, p-Toluyl-, Anis-, p-Dimethylaminobenz-, p-Nitrobenzaldehyd. In Einklang hiermit wird p-Nitrobenzaldehyd von sd. HNO_3 kaum angegriffen. (Helv. chim. Acta 8. 740—57. 1925. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.

L. Blangey, *Über die Diazotierung des Pikramids*. MISSLIN (Helv. chim. Acta 3. 626; C. 1921. I. 22) hat *Pikramid* in einem Gemisch von Eg. u. Monohydrat diazotiert. Vf. hat gefunden, daß der Eg. entbehrlich ist u. die Diazotierung bei längerer Dauer der Einw. auch in gewöhnlicher konz. H_2SO_4 gelingt. Man löst 2,9 g NaNO_2 in 25 cem konz. H_2SO_4 , rührt unter Eiskühlung 9,2 g *Pikramid* ein u. dann bei Zimmertemp. weiter, bis eine mit Eis verd. Probe keine Nitritrk. mehr gibt (ca. 24 Stdn.). Es entsteht ein gelber Brei der Diazoverb. Ersetzt man die konz. H_2SO_4 durch Monohydrat, so verläuft die Diazotierung noch langsamer, jedoch gestattet die Beständigkeit der Diazoverb. Erwärmen auf 35—40° (ca. 24 Stdn.). Man erhält eine klare Lsg. Beim Ausgießen auf Eis wird die Diazoverb. unter B. eines klebrigen gelben Nd. sofort zerstört, doch tritt dabei — im Gegensatz zu MISSLIN — keine HNO_2 auf, erst nach Behandeln mit Soda u. Wiederansäuern erhält man starke Nitritrk. Die Diazogruppe ist nicht mehr vorhanden. Aus dem Gemisch können *Pikrinsäure* u. *Pikramid* isoliert werden. Letzteres war, wie die Farbstoffausbeuten (vgl. unten) zeigen, nicht etwa als solches in der H_2SO_4 -Lsg. vorhanden. Zur Darst. der Farbstoffe löst man die Komponente in Eg., A., CH_3OH oder in gewissen Fälln. auch in konz. H_2SO_4 , woraus folgt, daß die Diazoverb. schon in der H_2SO_4 -Lsg. vorliegt u. nicht erst beim Verdünnen mit W. oder organ. Lösungsmm. entsteht. Bemerkenswert ist, daß die Sulfosäuren des α -Naphthols u. α -Naphthylamins — im Gegensatz zu denen der β -Reihe — die Diazoverb. in H_2SO_4 -Lsg. energ. zers. Sämtliche Farbstoffe werden schon von w. verd. Sodalsg. gespalten, indem auch hier der bekannte lockernde Einfluß der NO_2 -Gruppen zur Wrkg. gelangt. — Farbstoffe: Mit β -*Naphthol*. Durch Eintropfen der Diazoverb. in die eiskühlte Eg.- oder CH_3OH -Lsg. Ausbeute 80—81%. Aus o-Dichlorbenzol, F. 290 bis 292° (Zers.) (MISSLIN). — Mit 2,6-*Naphtholsulfonsäure*. Man läßt eine Lsg. des Na-Salzes der Säure in konz. H_2SO_4 zur Diazoverb. fließen u. gießt die carminrote Lsg. in W. Orangegelbes Pulver aus W. Lsgg. in W. u. A. orangegelb, mit Alkali blau. H_2SO_4 -Lsg. blaurot. Färbt Wolle aus saurem Bad orangefarbig. — Mit 2,6-*Naphthylaminsulfonsäure*. Der Farbstoff entsteht noch nicht in der H_2SO_4 -Lsg., sondern erst beim Ausgießen auf Eis. Nach Umfällen aus W. + NaCl violett-schwarzes Pulver aus angesäuertem W. Lsgg. blaurot, mit Alkali blau. H_2SO_4 -Lsg. orangefarbig. Färbung auf Wolle violett. (Helv. chim. Acta 8. 780—83. 1925. Zürich, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Hans Fischer und **Bruno Walach**, *Synthese des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-vinyl-pyrrols und seine Überführung in Krypto-pyrrol*. (Vgl. S. 91.) Die Vf. vereinfachten die Darst. des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrrol-3-aldehyds auf folgende Weise: Durch konz. H_2SO_4 wird aus 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrrol auffallender-

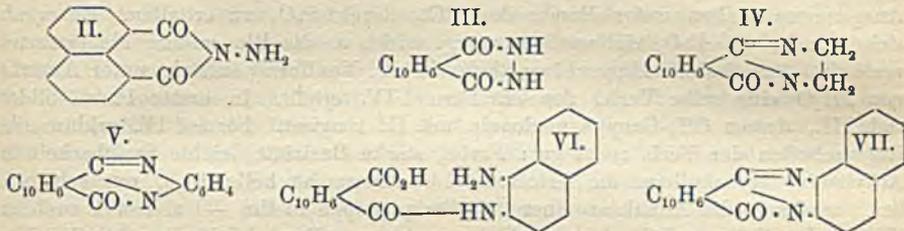
weise die β -ständige Gruppe verseift. Die erhaltene *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-carbonsäure* zeigt, in Campher nach RAST bestimmt, das doppelte Mol.-Gew. Bei trockener Dest. spaltet sie leicht die β -COOH-Gruppe ab zu *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol*, aus dem, in Ggw. von etwas W., auf bekannte Weise der Aldehyd erhalten wird. Die aus diesem mit *Malonsäure* (+ Piperidin) erhaltene *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol-3-acrylsäure* gibt beim Erhitzen im Vakuum CO_2 ab zu *2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxyppyrol*. In Fortführung der neuen Synthese wird *Kryptopyrrol* selbst erhalten, wenn die nach Verseifen mit NaOH aus *2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxyppyrol* erhaltene freie Säure katalyt. reduziert wird. Die *2,4-Dimethyl-3-äthylppyrol-5-carbonsäure* spaltet sofort CO_2 ab u. gibt *Kryptopyrrol*. Verss., die ungesätt. Seitenkette mit Na- oder Al-Amalgam zu hydrieren, waren vergebens. Auch HJ in verschiedenster Konz. reduzierte die Vinylgruppe nicht, sondern spaltete sie ab. Mineralsäuren verharzten, Eg. + HBr führte in konz. Zustand zu Verkohlung, verd. zu Polymerisationen oder Kondensationen.

Versuche. *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol-3-carbonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Nadeln aus Eg., Aceton oder viel A., F. 273°. Mol.-Gew. $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{O}_8\text{N}_2$. Im Vakuum bei raschem Erhitzen sublimierbar. Bei gewöhnlichem Druck erhitzt, spaltet sie CO_2 ab. Ausbeute an *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol* bis 70%. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol-3-acrylsäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, aus Methylalkohol, F. 240° (Zers.). Ausbeute fast quantitativ. Ebenfalls mittels Malonsäure wurden erhalten: *2,4,5-Trimethylppyrol-3-acrylsäure* (F. 203°) u. *2,4-Dimethyl-5-äthylppyrol-3-acrylsäure* (F. 205°). — Obige Acrylsäure gibt beim langsamen Erhitzen kleiner Portionen auf 220° Sublimat von *2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxyppyrol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Rhomb. Prismen aus verd. A., F. 112°. LL. in A., Eg., Ä., Bzl., wl. in Lg. u. W., fast unl. in PAe. Ausbeute ca. 70%. Ehrlichsche Rk.: k. negativ, h. positiv, jedoch Blaufärbung. Krystallograph. Unters. von STEINMETZ s. Original. — *2,4-Dimethyl-3-vinylppyrol-5-carbonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, aus vorst. Verb. mit sd. alkoh. NaOH. Hygroskop. Krystallblättchen, F. 101—102°. — *2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-carbäthoxyppyrol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, durch Hydrierung der analogen Vinylverb. (s. o.) in methylalkoh. Lsg. mit 2% Pt-Mohr. Nadeln aus verd. A., F. 94°. — *Kryptopyrrol* durch Hydrierung der Vinyl-carbonsäure in Methylalkohol mit 10% Pt-Mohr. Isoliert als Pikrat vom F. 135°. Ausbeute fast quantitativ. — Bei Aufarbeitung des Rk.-Gemisches von *2,4-Dimethyl-3-vinylppyrol-5-carbonsäure* u. HJ (D. 1,96) in Eg. wurde *Dimethylppyrol* erhalten, dessen Pikrat bei 91° schmolz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2818—22. 1925. München, Techn. Hehsch.)

HARMS.

A. Bistrzycki und Joseph Bisi, *Über die Einwirkung verschiedener Diamine auf Naphthalsäureanhydrid*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (BISTRZYCKI u. LECCO, BISTRZYCKI u. FASSLER, Helv. chim. Acta 4. 425. 6. 519; C. 1921. III. 168. 1923. III. 1083) haben Vff. die Einw. von Hydrazin, Äthylendiamin u. aromat. o-Diaminen auf *Naphthalsäureanhydrid* (I) untersucht. — Aus I u. Hydrazinacetat in Eg. erhielten OSTROGOVICH u. MIHĂILESCU (Gazz. chim. ital. 41. II. 757 [1912]) N-Aminonaphthalimid (II). Das isomere *1,8-Naphthalhydrazid*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ (III), entsteht aus I mit 1,5 Moll. N_2H_4 -Hydrat in sd. A. Schwach gelbliche Blättchen aus h., Nadeln aus k. A., F. 254—255° nach vorheriger Dunkelfärbung, swl. in sd. W. (mit schwach saurer Rk.), unl. in sd. Sodalsg., ll. in w. verd. Lauge (daraus durch CO_2 fällbar) u. k. verd. HCl. H_2SO_4 -Lsg. fluoresciert blau. Beständig gegen sd. alkoh. KOH. Wird von CrO_3 oder KMnO_4 zu I oxydiert. Verbindet sich weder mit einem zweiten Mol. I noch mit Benzaldehyd, verhält sich also wie Phthalhydrazid (über dessen Konst. vgl. RADULESCU u. GEORGESCU, Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 881; C. 1925. II. 2159). Bemerkenswert ist, daß III. zweimal zu verschiedenen Zeiten u. dann bei erneuter Darst. stets II. (F. 262°) statt III. erhalten wurde. Die beiden Verb. sind aber zweifellos verschieden; Misch-F. 242°; II. gibt eine Ben-

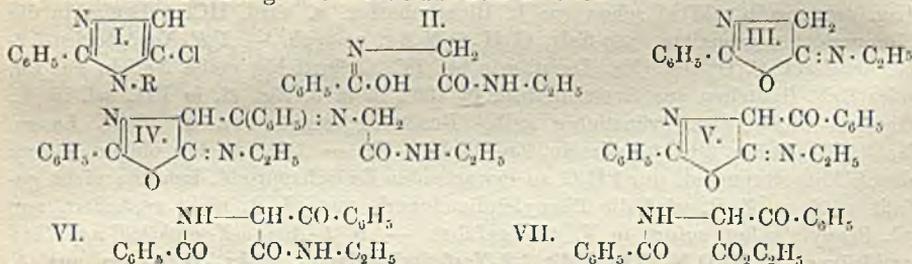
zylidenverb. u. ein Monoacetylderiv. (F. 260—261°). Dagegen liefert III. ein *Diacetylderiv.*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$, Prismen aus Eg., F. 214—215° (Braunfärbung). — *N-[1-Naphthoyl]-äthylendiamin-8-carbonsäure*, $CO_2H \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Zur sd. alkoh. Suspension von I gibt man langsam eine alkoh. Lsg. von 1,5 Moll. Äthylendiamin u. läßt sofort erkalten. Nadelchen, Zers. bei 196—197°, nicht umkristallisierbar, da in niedrig sd. Lösungsm. wl., von höher sd. in die Komponenten gespalten, ebenso von Soda u. HCl. H_2SO_4 -Lsg. gelblich mit stark blauer Fluorescenz. *Pb-Salz*, $(C_{14}H_{18}O_3N_2)_2Pb$, amorph. — *1',8'-Naphthoylen-1,2-imidazoldihydrid-(4,5)*,



$C_{14}H_{10}ON_2$ (IV.). Aus dem vorigen bei 230—240° (10—15 Min.). Grünstichig gelbe, u. Mk. farblose Nadelchen aus Eg. oder Nitrobenzol, F. 179—180° (Zers.), wl. in sd. A., Bzl., Lg., unl. in k. Lauge, l. in verd. HCl, daraus durch Lauge, jedoch nicht durch NH_4OH fällbar. H_2SO_4 -Lsg. fluoresciert blau. Beständig gegen sd. alkoh. KOH. — Die von ANDERLINI (Gazz. chim. ital. 24. I. 405 [1894]) aus Phthalsäureanhydrid u. Äthylendiamin dargestellten Verbb. sind zweifellos unrichtig formuliert (vgl. Original). — *Naphthal-2'-aminoamidsäure*, $CO_2H \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Wie oben mit o-Phenylendiamin. Kanariengelbe mkr. Nadelchen aus A. oder Bzl., F. 236—238° (Zers.) nach vorherigem Verlust von W., wl. in A., Chlf., Bzl. H_2SO_4 -Lsg. orangegelb. Wird schon von k. Bicarbonatlg. u. verd. HCl teilweise in die Komponenten gespalten. *Ag-Salz*, $C_{18}H_{13}O_3N_2Ag$, amorph. — *1',8'-Naphthoylen-1,2-benzimidazol*, $C_{18}H_{10}ON_2$ (V.). Darst. wie bei IV. Grünstichig gelbe Nadeln aus Eg. oder Bzl., Blättchen aus Acetanhydrid, F. 189°, ll. in h. Eg., zl. in Bzl., wl. in A., Aceton. H_2SO_4 -Lsg. grünstichig gelb. Beständig gegen wss. u. alkoh. Lauge, $NaOC_2H_5$, Anilin, Phenylhydrazin, Zn-Staub u. Eg. — Die aus den obigen Säuren durch Abspaltung von nur $1H_2O$ zu erwartenden Zwischenprodd. konnten nicht gefaßt werden. Z. B. wird die Phenylendiaminverb. von sd. A. nicht verändert, von sd. Propylalkohol sofort in V. übergeführt. — *N-[1'-Amino-2'-naphthyl]-naphthalamidsäure*, $C_{22}H_{10}O_3N_2$ (VI.). Mit 1,2-Naphthylendiamin. Mkr. Blättchen aus A. oder Chlf., F. 143—144° bei Eintauchen in ein Bad von 135°, wl. in A., swl. in Chlf., unverändert l. in k. verd. Sodalg. H_2SO_4 -Lsg. bräunlich orangerot. *Ag-Salz*, $C_{22}H_{16}O_3N_2Ag$, flockig. Die Annahme, daß das NH_2 in β die Addition vermittelt, wird weiter unten begründet. — *1',8'-Naphthoylen-1,2- α -naphthimidazol*, $C_{22}H_{12}ON_2$ (VII.). Aus VI. bei 230—250°. Mkr. bräunlich orangefarbige Nadelchen aus Eg., F. 238—239° (Zers.), wl. in h. A., Aceton, zl. in Eg., ll. in Nitrobenzol, etwas l. in h. verd. HCl. H_2SO_4 -Lsg. braunrot. — *N-[1'-Amino-2'-naphthyl]-phthalamidsäure*, $C_{18}H_{14}O_3N_2$ (analog VI.). Wie VI. aus Phthalsäureanhydrid. Nadelchen aus A.-Ä., Zers. bei 205° nach Gelbfärbung von 160—170° ab, zwl. in A., wl. in Chlf., ll. in Nitrobenzol, l. in verd. Sodalg. u. HCl. *Ag-Salz*, $C_{18}H_{13}O_3N_2Ag$, amorph, sehr lichtempfindlich. — Zur Eliminierung des NH_2 wurde die Säure durch Schütteln mit 12%ig. HCl in das Hydrochlorid übergeführt u. dieses in sd. A. + einigen Tropfen HCl mit Amylnitrit behandelt. Erhalten wurde die *N-[\beta-Naphthyl]-phthalamidsäure* von PUTTI (Gazz. chim. ital. 15. 480 [1885]), aus A. + W., F. 198—200° (Zers.). Auf Grund dieses Befundes wurde der Säure VI. die analoge Konst. erteilt. — *1',2'-Benzoylen-1,2- α -naphthimidazol*, $C_{18}H_{10}ON_2$ (analog VII.). Darst. bei 270—280°.

Orangegelbe Nadelchen aus Eg. + W., F. 208° unter Dunkelfärbung, ll. in sd. Eg., wl. in A., Bzl., swl. in Jg., wl. in konz. HCl. H₂SO₄-Lsg. orangefarbig. (Helv. chim. Acta 8. 810—20. 1925. Freiburg [Schweiz], Univ.) LINDENBAUM.

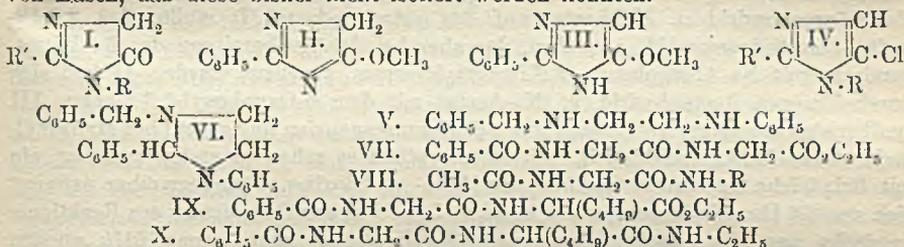
Ch. Gränacher, *Über Anhydride von Aminostüurederivaten*. (Vg. Helv. chim. Acta 8. 211; C. 1925. I. 2229.) KARRER u. GRÄNACHER (Helv. chim. Acta 7. 763; C. 1924. II. 985) haben gezeigt, daß N-substituierte Hippursäureamide von PCl₅ in Derivv. des 5-Chlorimidazols (I) übergeführt werden. Da in diesen das Cl nicht gegen OH austauschbar ist, versuchte Vf., die gesuchten Imidazolone aus denselben Ausgangsmaterialien unter Ersatz des PCl₅ durch P₂O₅ zu erhalten. Es ergab sich jedoch, daß P₂O₅ viel weniger energ. wirkt u. die Rk. anders als erwartet verläuft. Aus 2 Moll. Hippursäureäthylamid (II, Enolform) entsteht unter Austritt von 2H₂O eine gelbe Verb., der Vf. Formel IV. erteilt. In erster Phase bildet sich III., dessen CH₂-Gruppe nochmals mit II. reagiert. Formel IV. erklärt alle Eigenschaften der Verb. recht gut: Farbe, starke Basizität, leichte Spaltbarkeit in Äthylamin, Glykokoll u. die Ketobase V. Letztere ist hellgelb u. nur schwach bas., wodurch die Annahme einer Äthyliminogruppe in ihr — u. damit auch in IV. — eine Stütze erhält, denn nach der tautomeren Formel mit einer Äthylamino-gruppe müßte die Verb. wohl farblos u. stark bas. sein. V. ist wie alle Oxazol-derivv. leicht aufspaltbar zu VI. Letzteres ist gegen Säuren recht beständig, wird aber von h. verd. Alkali sehr leicht in II. u. Benzoesäure gespalten. Verss., VI. vom Benzoylessigester aus zu synthetisieren, führten nicht über den Ester VII. hinaus, da letzterer bei der Einw. von NH₂C₂H₅ unter Abspaltung des Benzoyls glatt in II. übergeführt wird. VII. wird von verd. Alkali der gleichen Konz., wie sie für die Spaltung von VI. diente, glatt in Benzoesäure u. Hippursäure gespalten. Da VI. u. VII. auch mit FeCl₃ ähnliche Farbbrkk. geben, so besteht bzgl. der konstitutiven Analogie beider Verb. kein Zweifel.



2-Phenyl-4-[glykokolläthylamidimino]-benzyl-5-äthyliminooxazolin, C₂₂H₂₄O₂N₄ (IV.). Aus II. mit der 4—5-fachen Menge P₂O₅ in Chlf. (Wasserbad, 7—8 Stdn.), mit Eiswasser schütteln, wss. Lsg. mit Ä. waschen u. mit NaOH fallen. Goldgelbe Blättchen aus CH₃OH, F. 143—144°, ll. außer in W., ll. in verd. Säuren, beständig gegen Alkalien. — 2-Phenyl-4-benzoyl-5-äthyliminooxazolin, C₁₈H₁₆O₂N₂ (V.). Aus IV. mit 5%ig. HCl (Wasserbad, 5 Stdn.), Rohprod. nach Umlösen aus CH₃OH mit 2%ig. NaOH erwärmen, nicht Gelöstes aus verd., dann reinem CH₃OH umkrystallisieren. Hellgelbe Nadelchen, F. 112°, unl. in verd. Säuren u. Alkalien, l. in konz. HCl (gelb). Alkoh. Lsg. gibt mit KOH tiefgelbe, mit FeCl₃ intensiv grüne Färbung. — α-Benzoylhippursäureäthylamid, C₁₈H₁₈O₃N₂ (VI.). Aus IV. oder V. mit 20%ig. HCl (Wasserbad, 1—2 Stdn.). Nadeln aus CH₃OH, F. 197—198°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in A., Eg., langsam l. in h. Alkali unter Zers. Mit FeCl₃ in A. allmählich tief violettrot. Nicht acetylierbar. — α-Aminobenzoylessigsäureäthylesterhydrochlorid. Benzoylessigester wird in die i-Nitroverb. übergeführt u. diese mit SnCl₂ + etwas Sn in konz. HCl (Wasserbad) reduziert. Nach Entzinnung u. Vakuumverdampfung gelbliche kristallin. M., sl. in W. — α-Benzoylhippursäure-

äthylester, $C_{16}H_{17}O_4N$ (VII.). Aus dem vorigen mit C_6H_5COCl in sd. Bzl. (16 Stdn.). Nadelchen aus A., F. 128—129°, unl. in W., wl. in k. A. Mit $FeCl_3$ in A. allmählich intensiv rot. (Helv. chim. Acta 8. 865—73. 1925.) LINDENBAUM.

Ch. Gränacher, V. Schelling und E. Schlatter, *Über Anhydride von Aminosäurederivaten*. (Vgl. vorst. Ref.) Zwecks Gewinnung der noch unbekannt 1,2-Disubstitutionsprodd. des Imidazolons-(5) vom Typus I. haben Vff. versucht, das 2-Phenylimidazol-(5) von KARRER u. GRÄNACHER (Helv. chim. Acta 7. 763; C. 1924. II. 985) in Form seines Na-Salzes zu alkylieren. Mit CH_3J wurde jedoch nicht der N-Methyläther (nach I.), sondern der O-Methyläther (II. oder III.) erhalten, dessen Konst. aus seiner glatten Spaltung (durch HCl 1:1) in NH_3 , Benzoesäure u. Glykokollmethylesterhydrochlorid folgt. — In den 1,2-Disubstitutionsprodd. des 5-Chlorimidazols vom Typus IV. (l. c.) läßt sich das Cl nicht gegen OH austauschen. Nur bei der Red. mit Na in A. wird das Cl entfernt, gleichzeitig aber das Ringsystem aufgespalten. Aus IV. (R u. R' = C_6H_5) erhält man *Phenylbenzyläthylendiamin* (V.) u. als Nebenprod. die Base VI., deren B. so zu erklären ist, daß ein Teil von IV. sich unter Abspaltung von Benzaldehyd zers. u. dieser sich mit V. kondensiert. In der Tat erhält man VI. leicht aus V. u. Benzaldehyd in w. A., andererseits wird VI. von Säuren (selbst Pikrinsäure) sehr leicht in dieselben Komponenten gespalten. — Auch der *Benzoylglycylglycinester* (VII.) läßt sich in eine Verb. vom Typus IV. überführen, nicht jedoch infolge seiner Schwerlöslichkeit das zugehörige *Anilid*. — Die B. der Verbb. IV. ist nicht etwa an die Ggw. des Benzoylrestes gebunden, denn auch *Acetylglycinäthylamid* u. *Acetylglycinanilid* (VIII., R = C_6H_5 bzw. C_6H_5) sind zu demselben Ringschluß befähigt. *Benzoylglycylleucinester* (IX.) u. das zugehörige *Äthylamid* (X.) liefern so geringe Mengen von Basen, daß diese bisher nicht isoliert werden konnten.



2-Phenyl-5-methoxyimidazol, $C_{10}H_{10}ON_2$ (II. oder III.). 2-Phenylimidazol-(5) wird mit 1 Mol. $NaOC_2H_5$ gel., der A. im Vakuum entfernt u. der Rückstand mit 1 Mol. CH_3J in Bzl. gekocht. Rohprod. in sd. W. lösen, Filtrat nach Zusatz von K_2CO_3 ausäthern. Blättchen aus W., F. 56—58°, ll., langsam l. in verd. HCl . — 1-Benzyl-2,3-diphenylimidazolidin, $C_{22}H_{22}N_2$ (VI.). Das durch Red. von 1,2-Diphenyl-5-chlorimidazol u. Ausäthern der wss. Lsg. erhaltene Rohprod. erstarrt teilweise krystallin., die feste M. wird vom Öl (V.) abgesaugt. Blättrige Nadeln aus CH_3OH , F. 123°, wl. in W., k. A. — *Phenylbenzyläthylendiamin*, $C_{15}H_{15}N_2$ (V.). Die wss. Lsg. desselben Red.-Gemisches wird mit HCl angesäuert, auf Wasserbad erhitzt, Benzaldehyd mit Ä. entfernt, alkal. gemacht u. ausgeäthert. Öl, Kp_{13} 214—216°, nach längerer Zeit erstarrend, ll. außer in W., starke Base. *Dipikrat*, $C_{27}H_{24}O_{11}N_8$, gelbe Nadeln aus CH_3OH , F. 158—160°. *Dipikronat*, $C_{35}H_{31}O_{10}N_{10}$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 215—217°. — *Benzoylglycylglycinäthylester* (VII.). Nach FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 614 [1905]). Die Ausbeute an *Hippurychlorid* ist besser, wenn man das Rohprod. mit $Chlf.$ ausschüttelt. — 2-Phenyl-5-chlorimidazol-1-essigsäureäthylester (nach IV.). Aus VII. mit 2 Moll. PCl_5 in $Chlf.$ (Wasserbad), wss. Lsg. mit Soda füllen, ausäthern. Gelbliches Öl. *Pikrat*, $C_{10}H_{10}O_5N_2Cl$, goldgelbe Nadeln aus methylalkoh. Lsg., F. 140—142°. — 2-Phenyl-5-chlorimidazol-

1-essigsäureamid, $C_{11}H_{10}ON_2Cl$. Aus dem vorigen mit konz. alkoh. NH_3 (Zimmertemp., 24 Stdn.). Nadelchen aus W., F. 253° nach Sintern bei 248°. Hofmannsche Abbau gelingt nicht, da die Verb. von wss. Bromlauge nicht angegriffen wird. Mit Br in $NaOCH_3$ -Lsg. entsteht nur das *Bromderiv.*, $C_{11}H_9ON_2ClBr$, blättrige Nadelchen aus A., F. 264° nach Sintern bei 260°, l. in verd. Säuren. — *Acetylglycinäthylamid*, $C_8H_{12}O_2N_2$ (VIII., R = C_2H_5). Aus Acetylglycinester u. wasserfreiem $NH_2C_2H_5$ (Rohr, Zimmertemp., 24 Stdn.). Fettige Blättchen aus Toluol, F. 144°, ll. in W., A., wl. in Bzl., Toluol, Chlf., unl. in Ä. — *1-Äthyl-2-methyl-5-chlorimidazol*, $C_8H_9N_2Cl$ (nach IV.). Wie oben. Eigentümlich pyrrolähnlich riechende Fl., Kp_{12} 101°. *Pikrat*, $C_{12}H_{12}O_7N_5Cl$, gelbe Nadelchen aus verd. A., F. 154°. — *Acetylglycinanilid*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$ (VIII., R = C_6H_5). Wie oben mit sd. Anilin. Mkr. Nadelchen aus Xylol, dann W., F. 191°. — *1-Phenyl-2-methyl-5-chlorimidazol* (nach IV.). *Pikrat*, $C_{10}H_{12}O_7N_5Cl$, tiefgelbe Nadeln aus A., F. 176°. — *Benzoylglycylleucinäthylester*, $C_{17}H_{21}O_4N_3$ (IX.). Aus Hippurylchlorid u. 2 Moll. Leucinester in Ä., mit W. ausschütteln, Rückstand der äth. Lsg. auf 120° erhitzen. Zähfl. honiggelbe M., nach sehr langer Zeit erstarrend, l. in A., Ä., Chlf. — *Benzoylglycylleucinäthylamid*, $C_{17}H_{23}O_3N_3$ (X.). Aus IX. analog VIII. Nadelchen aus Eg., F. 209°, l. in A., Chlf., h. W. u. Eg., unl. in Ä., Bzl. (Helv. chim. Acta 8. 873—83. 1925. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

G. Wittig, *Zur Erschließung der Benzo- γ -pyrone*. In Gemeinschaft mit Fr. Bangert und H. E. Richter. In Ergänzung einer früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 83; C. 1924. I. 776) wurde festgestellt, daß bei der Kondensation von *Essigsäureanhydrid* u. Na-Acetat mit o-Acetophenolen neben den entsprechenden Derivv. des *Chromons* u. *Cumarins* auch 3-Aceto-chromone entstehen, durch deren Aufspaltung dann die Chromone sich bilden. — Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat auf das o-Aceto-p-kresol (I) mußte das 2,6-Dimethyl-3-acetochromon (II) entstehen, das aber bei der Aufbereitung des Reaktionsgemischs mit Na-Alkoholat zu 2,6-Dimethylchromon abgebaut wurde. II ließ sich durch Rk. von Acetanhydrid u. Na-Acetat mit dem o-Oxyphenyl-1,3-diketon III synthetisieren u. zeigte bei Behandlung mit Ketonreagenzien nur gegenüber Hydroxylamin starke Reaktionsfähigkeit. Mit diesem bildet es schon in essigsaurer Lsg. ein mit Bzl. leicht trennbares Gemisch des Mono- u. Dioxims. Demgegenüber oximiert sich das 2,6-Dimethylchromon nur in alkal. Lsg. Bei der Oximierung des Reaktionsgemischs aus I u. Essigsäureanhydrid (+ Na-Acetat) erhielt man 51% an den beiden Oximen, womit die Entstehung von II bewiesen ist. Der Rückstand nach Abtrennung dieser Oxime lieferte, nach der Na-Alkoholatmethode aufgearbeitet, 2,6-Dimethylchromon u. 4,6-Dimethylcumarin (IV). Auf Grund der Fähigkeit der Chromone, Oxoniumverb. zu bilden, können sie leicht von den Cumarinen getrennt werden. Durch Abscheidung mittels des HCl-Anlagerungsprod. u. dessen Wiederzersetzung wurde mittels dieser Methode das 2,6-Dimethylchromon in 16% Ausbeute erhalten, während sich an 4,6-Dimethylcumarin 24% ergaben.

Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Die B. des 2,6-Dimethylchromons muß durch innere Kondensation des Acetophenolesters Ia unter H_2O -Abspaltung erfolgen, da für eine Entstehung über ein Diketon (III) keine Anhaltspunkte vorliegen. — Schwieriger ist die Erklärung der B. des Aceto-chromons II aus dem o-Aceto-p-kresol. Aus einer Reihe von Möglichkeiten ließ sich die B. des Oxychromanons Ib als Zwischenphase sicher stellen, wengleich Ib nicht isoliert werden konnte. Der Beweis gelang damit, daß die B. von 2,6-Dimethylchromon beim Erhitzen des o-Oxyphenyl-1,3-diketons III mit Propionsäureanhydrid u. Na-Propionat sich nur bei Annahme eines Zwischenprod. Ib, nicht aber durch einen intermediären Propionsäureester von III erklären läßt. Schließlich konnte ein 2-Oxychromanon ausgehend vom 2-i-Butyro-4-chlorphenol dargestellt werden, da

hierbei die H_2O -Abspaltung durch die Methylgruppen verhindert wird. Es entstand der *Essigsäureester des 2-Oxy-2,3,3-trimethyl-6-chlor-8-acetochromanons*, der mit $H. NaOH$ *3-Aceto-5-chlorsalicylsäure* u. *Methyl-i-propylketon* lieferte. Für weitere Zwischenglieder der B. von II aus I lassen sich Wahrscheinlichkeitsargumente anführen. Die B. des Enolprod. Ic ist als unwahrscheinlich anzunehmen, besser läßt sich Id rechtfertigen, bei dem dann die Acetylgruppe unter B. von II an das benachbarte C-Atom mit dem größten freien Affinitätsbetrag (nach THIELE) springt. Man kann sich auch beim 2-Oxychromanon einen Teil enolisiert vorstellen, wobei dann Addition von $(CH_3CO)_2O$ an die Doppelbindung u. darauffolgende Abspaltung von CH_3CO_2H u. H_2O anzunehmen wäre. — Für die B. des 4,6-Dimethylcumarins (IV) aus I wird die Erklärung von v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 102 [1902]) durch die Versuchsergebnisse nicht gestützt, u. es bleibt als einzige Möglichkeit die Kondensation über den Ester von I, wobei es nahe liegt, wie bei der Chromonbildung ein ketolähnliches Zwischenprod. anzunehmen.

Gültigkeit der Chromon-Cumarin-Synthese. Mittels Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat lassen sich alle Phenole innerhalb 4—25 Stdn. kondensieren. Vom *Resorcin* ausgehend gelangte man auch zu Benzodi- γ -pyronen. Mittels $AlCl_3$ ließ sich das *Acetat des 2-Methyl-7-oxychromons* in das *2-Methyl-7-oxy-8-acetochromon* (V) überführen, dessen Konst. (Acetylgruppe in 8 u. nicht in 6) dadurch bewiesen wird, daß bei seiner Zers. das *2,6-Diaceto-1,3-dioxybenzol* entsteht. Wurde V mit $(CH_3CO)_2O$ u. Na-Acetat behandelt, so entstand schließlich das α, α' -*Dimethyl- β -acetobenzodi- γ -pyron* (VI). Durch Kondensation der entsprechenden o-Acylphenole mit $(CH_3CO)_2O$ u. Na-Acetat erhält man in guter bzw. fast theoret. Ausbeute in 3-Stellung substituierte Chromone wie auch die 2-Phenylchromone (*Flavone*) u. 2,3-Diphenylchromone. — Bei o-Chloracetophenolen ergab die Rk. Gemische, wobei zu berücksichtigen war, daß hier bei Einw. von Na-Acetat in alkoh. Lsg. Cumaranon entstehen. Man behandelte daher auf letzterem Wege hergestelltes *4-Chlorcumaranon* (LIEBIGS Ann. 405. 370 [1914]) mit $(CH_3CO)_2O$ u. Na-Acetat, wobei man das *Acetat des 3-Oxy-4-chlorcumarons* erhielt, das mit konz. H_2SO_4 den Ausgangskörper zurückbildet, mit verd. Säuren aber das rote *2-Keto-1,2'-dehydro-1,2'-di-(4-chlorcumarin)* (VII) liefert. Das Rk.-Gemisch von o-Chloracetophenolen mit Säuren behandelt ergab aber bei der Digestion mit $NaOH$ nur *2-Methyl-3,6-dichlorchromon* u. *2-Methyl-3-oxy-6-chlorchromon*: cumaronähnliche Prodd. fehlten. — o-Bromacetophenol lieferte den Essigsäureester des Chromonols VIII, wodurch auch *Chromonole* jetzt gut erhältlich sind. — 2-Substituierte Chromone werden glatt erhalten, wenn man die 3-Stellung (z. B. mit CH_3) besetzt. Man hoffte, aus den zugehörigen Estern der o-Acylphenole mit $(CH_3CO)_2O$ u. Na-Acetat die H_2O -Abspaltung zum Pyroning durchführen zu können. Es trat aber stets Umesterung ein, u. es wurde z. B. aus dem *Propionat des 2-Propionyl-4-chlorphenols* einheitlich das *2,3-Dimethyl-6-chlorchromon* statt des 2-Äthyl-3-methyl-6-chlorchromons erhalten.

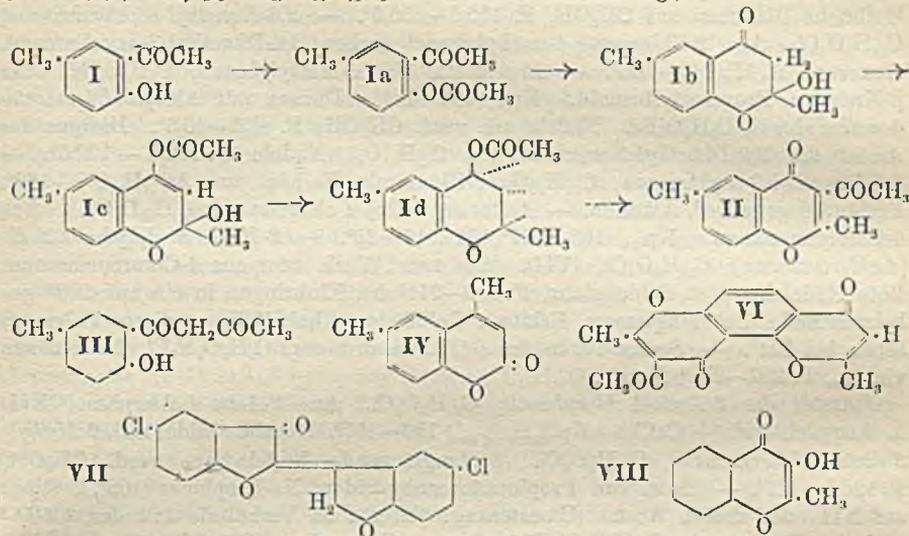
Die Einw. von Säureestern u. Na auf o-Acetophenole (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 88; C. 1924. I. 776) führte leicht zu o-Acetylacetophenolen, die bei Behandlung mit Säuren den Pyronring schließen, was zur Darst. von Benzo- γ -pyronen mit unsubstituierter 3-Stellung ausgenutzt wurde. Hierbei ergeben sich nur Schwierigkeiten bei Phenolen mit ungesätt. Substituenten. Einw. von Estern der *Ameisensäure* auf o-Acetophenole lieferte Chromone mit unbesetzter 2- u. 3-Stellung.

Versuche. *2-Acetylacetophenol*, $C_{10}H_{10}O_3$ (IX). Aus o-Acetophenol u. Essigsäure (+ Na). Aus Bzl. verfilzte Nadelchen, F. 90,5—91,5°. Daraus mit konz. H_2SO_4 bzw. aus Eg. + Mineralsäure das *2-Methylchromon*. — *2-Methyl-3-acetochromon*, $C_{12}H_{10}O_5$. Aus IX mit sd. $(CH_3CO)_2O$ u. Na-Acetat (2 Min.). Nadeln, F. 88,5—89,5°, kaum l. in Bzn., ll. in Bzl., A., Eg. — *2-Acetylaceto-6-methylphenol* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 21; C. 1925. I. 1203), aus 2-Aceto-6-methylphenol.

Nadeln, F. 85—86°. Daraus *2,8-Dimethylchromon*, aus A. Nadeln, F. 111—112°. — *2-Acetylaceto-5-methylphenol*, $C_{11}H_{12}O_3$. Aus 2-Aceto-5-methylphenol. Nadeln aus Bzl., F. 76—77°. — *2,7-Dimethylchromon*, $C_{11}H_{10}O_2$. Nadeln aus Schwebzbn., F. 97,5—98,5°, Kp.₁₅ 192—193°. — *2,7-Dimethyl-3-acetochromon*, $C_{13}H_{12}O_3$, Nadeln aus Schwebzbn., F. 107,5—108,5°. — *2,6-Dimethyl-3-acetochromon*, $C_{13}H_{12}O_3$ (II). Aus III in einer Ausbeute von 85—90%. Nadeln aus verd. A., F. 114,5—115,5°. — *2-Acetylaceto-3,5-dimethylphenol*, $C_{12}H_{14}O_3$. Aus 2-Aceto-3,5-dimethylphenol. Nadeln aus verd. A., F. 116—117°. — *2,5,7-Trimethylchromon*, $C_{12}H_{12}O_2$. Kp.₁₅ 177°, Nadeln aus Schwebzbn., F. 55—56°. — *2,5,7-Trimethyl-3-acetochromon*, $C_{14}H_{14}O_3$. Nadeln aus verd. A. oder Schwebzbn., F. 112—113°. — *2-Acetylaceto-1-naphthol*, $C_{13}H_{12}O_3$. Aus 2-Aceto-1-naphthol, Ausbeute 85—90%. Intensiv gelbe Nadelchen aus Schwebzbn., F. 110,5—111,5°. — *2-Methyl-[1,2-naphtho- γ -pyron]*, $C_{11}H_{10}O_2$. Farblose Nadelchen aus verd. A. oder Schwebzbn., F. 174—174,5°. — *2-Methyl-3-aceto-[1,2-naphtho- γ -pyron]*, $C_{10}H_{12}O_3$. Nadeln aus Schwebzbn., F. 143—144°. — *1-Acetylaceto-2-naphthol*, $C_{11}H_{12}O_3$. Aus 1-Aceto-2-naphthol. Fast farblose Nadeln aus Bzl., F. 152° (Zers.). — *2-Methyl-[2,1-naphtho- γ -pyron]*. Aus verd. A. F. 164°. — *2-Methyl-3-aceto-[2,1-naphtho- γ -pyron]*. Farblose Nadeln aus konz. A., F. 156—157° (vgl. SCHNEIDER u. KUNAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2306; C. 1922. I. 98).

Einw. von Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat auf o-Acetylphenole Die Vorschrift zur Kondensation von *2-Aceto-4-methylphenol* (I) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 92; C. 1924. I. 776) wird verbessert. Die Trennung des Reaktionsgemisches erfolgt durch Einw. von NH_2OH, HCl . — *Monoxim des 2,6-Dimethyl-3-acetochromons*, $C_{13}H_{14}O_3N$. Gelbe Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 100—100,5°. Verss. zur Abspaltung der Oxingruppe scheiterten. — *Dioxim des 2,6-Dimethyl-3-acetochromons*, $C_{13}H_{14}O_3N_2$. Aus Eg. F. 222—224° unter Dunkelfärbung u. Gasentw. — Die Kondensation von 2-Acetylphenol ergab etwas *2-Methyl-3-acetochromon* u., nach der Na-Alkoholatmethode aufgearbeitet, *4-Methylcumarin*, Nadeln F. 78—79°, 2-Acetylaceto-phenol u. 2-Methylchromon. — 2-Aceto-6-methylphenol lieferte *2,8-Dimethylchromon* in 35% Ausbeute u. *4,8-Dimethylcumarin* in 15%, Nadeln aus A., F. 112—113°. Bei Zers. des Kondensats erhält man daneben *3-Methylsalicylsäure*. — 2-Aceto-5-methylphenol ergab 20% *2,7-Dimethylchromon* u. 12% *4,7-Dimethylcumarin*, Nadeln aus A., F. 132°. Sd. NaOH bildete aus dem Kondensat *4-Methylsalicylsäure*. — 2-Aceto-3,5-dimethylphenol lieferte *2,5,7-Trimethyl-3-acetochromon* neben *2,5,7-Trimethylchromon*, dessen salzsaures Oxoniumsalz, $C_{12}H_{12}O_2, HCl$, F. 152° (Zers.), ziemlich beständig ist. Sd. 2-n. NaOH bildet nur wenig *4,6-Dimethylsalicylsäure*. — Aus 2-Aceto-1-naphthol wurden 64% an *2-Methyl-3-aceto-[1,2-naphtho- γ -pyron]* gewonnen. Sd. 2-n. NaOH lieferte *1-Oxy-2-naphthoesäure*, ohne daß ein Cumarinprod. nachzuweisen war. — 1-Aceto-2-naphthol ergab 35% an *2-Methyl-3-aceto-[2,1-naphtho- γ -pyron]* neben *2-Methyl-[2,1-naphtho- γ -pyron]*. — *2-Aceto-6-nitrophenol*, $C_9H_7O_4N$. Aus 2-Aceto-phenol u. HNO_3 in Eg. Gelbliche Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 98,5—99,5°. — *2-Aceto-4-methyl-6-nitrophenol*, $C_9H_9O_4N$. Aus 2-Aceto-4-methylphenol mit KNO_3 u. verd. H_2SO_4 . Gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 130—130,5°. Nitrierung von 2-Aceto-4-methylphenol u. -4-methyl-6-nitrophenol mit konz. HNO_3 bildet *2-Aceto-4-methyl-x,6-dinitrophenol* (bezw. das Nitroketon des 2-Aceto-4-methyl-6-nitrochinols), $C_9H_8O_6N_2$, Prismen aus A., F. 147—147,5°. — *2,6-Dimethyl-3-aceto-8-nitrochromon*, $C_{13}H_{11}O_5N$, aus 2-Aceto-4-methyl-6-nitrophenol. Braune Nadeln aus CH_3OH , F. 146,5—147,5°. — *2-Aceto-1,4-dioxybenzol*, $C_8H_6O_3$. Durch Erhitzen von Hydrochinondiäcetat mit $AlCl_3$. Hellgelbe Krystalle aus CH_3OH , F. 197,5—198,5°. Daraus das Acetat des *2-Methyl-3-aceto-6-oxychromons*, $C_{14}H_{12}O_5$. Nadeln aus Bzl. u. Bzn., F. 120—121°. Daraus *2-Methyl-3-aceto-6-oxychromon*, $C_{12}H_{10}O_4$. Nadeln aus CH_3OH , F. 215—216°. Daraus mit sd. konz. Soda-lsg. *2-Methyl-6-oxychromon*, Nadeln aus CH_3OH , F. 241—242°. — *4,6-Diaceto-*

1,3-dioxybenzol. Aus Resorcindiacetat in Nitroblz. mit AlCl_3 . Aus A. F. 177—178°. Kondensationsverss. erfolglos. — *2-Methyl-7-oxy-8-acetochromon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (V). Nadeln aus CH_3OH , F. 186—187°. Daraus mittels Na-Alkoholat *2,4-Diaceto-1,3-dioxybenzol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$, Nadeln aus CH_3OH , F. 88—89°. — α, α' -*Dimethyl- β' -aceto-[benzo-1,2,5,6-di-(γ -pyron)]*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (VI). Nadelchen aus Eg., F. 210—211°.



Propionat des 4-Chlorphenols, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Aus 4-Chlorphenol u. Propionylchlorid. Öl vom Kp. 234—236°. Hieraus mittels AlCl_3 (130—140°, $1\frac{1}{2}$ Stdn.) *2-Propionyl-4-chlorphenol*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ (X), Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 56,5—57,5°. — *Propionat des 2-Propionyl-4-chlorphenols*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}$. Aus n-Propiophenon u. Propionylchlorid (+ CaCl_2 , 110°, 2 Stdn.). Öl, Kp.₁₁, 170°. — *2,3-Dimethyl-6-chlorochromon*, Nadeln aus CH_3OH , F. 106—107°. — *2-Äthyl-3-methyl-6-chlorochromon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$. Aus X mit Propionsäureanhydrid u. Na-Propionat. Nadeln aus Schwerbz., F. 66—67°. — *2-Chlormethyl-3-methyl-6-chlorochromon*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Aus X mit Chloracetylchlorid u. $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{Na}$. Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 125,5—126,5°. — *3,6-Dimethylflavon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus 2-Propionyl-4-methylphenol, Benzoesäureanhydrid u. Na-Benzolat. Nadeln aus CH_3OH , F. 93°. — *n-Butyrat des 4-Chlorphenols*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$. Aus 4-Chlorphenol u. n-Butyrylchlorid. Öl vom Kp. 249—251°. Hieraus *2-n-Butyro-4-chlorphenol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$, aus verd. CH_3OH F. 49—50°. — *2-Methyl-3-äthyl-6-chlorochromon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$. Nadeln aus CH_3OH , F. 103—104°. — *3-Äthyl-6-methylflavon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Aus 2-n-Butyro-4-methylphenol, Benzoesäureanhydrid u. Na-Benzolat. Glänzende Nadeln aus CH_3OH , F. 73—74°. — *3-n-Propyl-6-methylflavon*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Aus 2-n-Valeryl-4-methylphenol. Kp.₁₂ 265°, Nadeln aus CH_3OH , F. 77—78°. — *2-i-Valeryl-4-methylphenol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2$. Aus 2-i-Valeryl-4-methylphenol. Krystalle aus A., F. 150°. — *2-Phenylaceto-4-chlorphenol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ (XI). Aus 4-Chlorphenolmethyläther u. Phenylessigsäurechlorid (+ AlCl_3). Kp.₃₀ 280—285°, Nadelchen aus CH_3OH , F. 66—67°. Hieraus *2-Methyl-3-phenyl-6-chlorochromon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$. Blättchen aus verd. CH_3OH , F. 127—128°. — *2,6-Dimethyl-3-phenylchromon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus 2-Phenylaceto-4-methylphenol, Acetanhydrid u. Na-Acetat. Kp.₁₀ 229—230°, Krystalle aus Schwerbz., F. 91°. — *2,3-Diphenyl-6-chlorochromon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$. Aus XI, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ u. Na-Benzolat. Nadelchen aus A., F. 178—179°. Spaltung mit 40%ig. KOH ergibt das K-Salz des *2-Oxy-5-chlor-desoxybenzoin*s, *5-Chlorsalicylsäure* u. *Benzoesäure*. — *Oxim des 2,3-Diphenyl-*

6-chlorchromons, $C_{21}H_{14}O_2NCl$. Schwach gelbe Nadelchen aus CH_3OH , F. 206 bis 206,5°. — 2,3-Diphenyl-6-methylchromon, $C_{22}H_{10}O_2$. Nadeln aus A., F. 170°. — 2-Styryl-3-phenyl-6-methylchromon, $C_{24}H_{18}O_2$. Aus 2-Phenylaceto-4-methylphenol, Zimtsäureanhydrid u. zimtsaurem Na., Abscheidung als Perchlorat; asbestartige M., F. 179°. — 2-Methyl-3,6-dichlorchromon, $C_{10}H_6O_2Cl_2$. Aus 2-Chloraceto-4-chlorphenol. Gelbliche Blättchen aus CH_3OH , F. 155,5—156,5°. — 2,6-Dimethyl-3-chlorchromon, $C_{11}H_{10}O_2Cl$. Aus 2-Chloraceto-4-methylphenol (neben 2,6-Dimethyl-3-oxychromon). Aus verd. A. F. 145—146°. — Bromacetat des 4-Methylphenols, $C_8H_8O_2Br$. Aus p-Kresol u. Bromacetyl bromid. Kp.₀₀ 180—181°. Daraus mit $AlCl_3$ 2-Bromaceto-4-methylphenol, $C_8H_8O_2Br$. Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 45,5—46,5°. Hieraus das Acetat des 2,6-Dimethyl-3-oxychromons, $C_{13}H_{12}O_4$, Nadeln F. 119,5—120,5°. — 2,6-Dimethyl-3-oxychromon, $C_{11}H_{10}O_3$. Glänzende Nadeln aus A., F. 188—189°. Beständig gegen sd. Alkalien. — Acetat des 3-Oxy-4-chlorcumarons, $C_{10}H_7O_3Cl$. Aus 4-Chlorcumaranon. Kp.₂₀ 165—167°, F. 30,5—31°. — 2-Keto-1,2'-dehydro-1,2'-di-[4-chlorcumaran], $C_{16}H_8O_3Cl_2$ (VII). Aus vorst. Verb. oder aus 4-Chlorcumaranon. Rote Nadelchen von Seidenglanz, F. 210—211° bei Einbringen in ein auf 200° geheiztes Bad. Bei langsamem Erhitzen Gelbfärbung bei 190°, u. dieses Polymere schm. bei 321°. — Semicarbazon des 4-Chlorcumaranons, $C_9H_8O_2N_3Cl$, Nadeln aus viel A., F. 237—238° (Zers.).

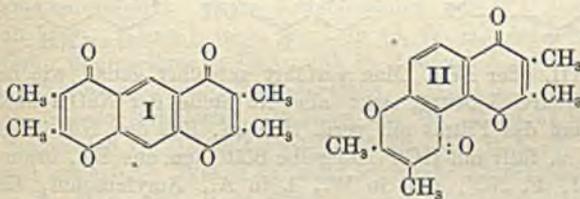
Acetat des 2-Aceto-4-chlorphenols, $C_{10}H_7O_3Cl$. Aus 2-Aceto-4-chlorphenol (XII) u. Acetylchlorid (+ $CaCl_2$). Kp._{unter 14 mm} 156—157°. Daneben bildet sich 2-Methyl-3-aceto-6-chlorchromon, $C_{12}H_9O_3Cl$. Seidenglänzende Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 126,5—127°. — Einw. von Propionsäureanhydrid u. Na-Propionat (109°, 5 Stdn.) auf XII oder dessen Acetat (Umesterung!) lieferte im Verhältnis 4:1 das 3,4-Dimethyl-6-chlorcumarin, $C_{11}H_9O_2Cl$, Blättchen aus Schwerbzn., F. 140—141°, u. 2-Äthyl-6-chlorchromon, $C_{11}H_9O_2Cl$, Nadeln aus Bzn., F. 137—138°. XII mit n-Buttersäureanhydrid u. Na-n-Butyrat lieferte 2-n-Propyl-3-n-butyro-6-chlorchromon, $C_{18}H_{17}O_3Cl$, Nadeln aus PaE. F. 65—66°, neben einer geringen Menge offenbar von 3-Äthyl-4-methyl-6-chlorcumarin, F. 120—125°. — Benzoylchlorid mit Na-Benzoat u. XII erhitzt ergibt ein Gemisch von 6-Chlorflavon u. 3-Benzoyl-6-chlorflavon, das beim Kochen der alkoh. Lsg. mit $NaOC_2H_5$ übergeht in 2-Benzoylaceto-4-chlorphenol, $C_{15}H_{11}O_3Cl$, Tafelchen aus A., F. 107—108°. Daraus mit konz. H_2SO_4 6-Chlorflavon, $C_{15}H_9O_2Cl$, Nadeln aus CH_3OH , F. 181°. — Benzoat des 2-Benzoylaceto-4-chlorphenols, $C_{22}H_{15}O_4Cl$. Nadeln aus CH_3OH , F. 128,5—129,5°. — 6-Methylflavon. Aus XII Kp.₁₂ 235°. — 2-Formyl-aceto-4-chlorphenol, $C_9H_7O_3Cl$. Aus XII u. Ameisensäureester (+ Na). Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 148—149° (Zers.). Dieses Oxymethylen-deriv. löst sich in konz. H_2SO_4 mit schwacher gelbbläulicher Fluorescenz u. gibt beim Ausspritzen mit W. das 6-Chlorchromon, Nadeln aus A., F. 137—138°. — 3-Phenyl-4-methyl-6-chlorcumarin, $C_{16}H_{11}O_2Cl$. Aus XII, Phenylessigsäurechlorid u. Phenylacetat (2 Stdn., 180°). Seidenglänzende Nadeln aus A., F. 190,5—191,5°. Ein Chromon entstand nicht. — 2-Benzoyl-4-chlorphenol, $C_{13}H_9O_2Cl$ (XIII). Aus 4-Chlorphenolbenzoat. Blättchen aus CH_3OH , F. 93—94°. Daraus 4-Phenyl-6-chlorcumarin, $C_{16}H_9O_2Cl$. Seidenglänzende Nadeln aus A., F. 147—148°. — 3,4-Diphenyl-6-chlorcumarin, $C_{21}H_{15}O_2Cl$. Aus XIII, Phenylessigsäurechlorid u. Na-Phenylacetat. Schwachgelbe Nadeln aus A., F. 163,5—164°.

Einw. von sd. Acetanhydrid u. Na-Acetat auf den Methyläther des 2-Aceto-3,5-dimethylphenols blieb ohne Rk. — Methyl-[2-acetylaceto-3,5-dimethylphenyl]-äther, $C_{13}H_{16}O_3$. Aus o-Aceto-symm-xylolmethyläther u. Essigester (+ Na). Kugelige Aggregate aus Schwerbzn., F. 59—60°. Erhitzen mit $(CH_3CO)_2O$ u. CH_3CO_2Na ergab Schmiere. — Methyl-[2-aceto-4-chlor-5-methylphenyl]-äther, $C_{10}H_{11}O_2Cl$. Aus der Na-Verb. des 2-Aceto-4-chlor-5-methylphenols (XIV) mit $(CH_3)_2SO_4$. Nadeln aus Bzn., F. 79—80°. — Acetat des 2-Aceto-4-chlor-5-methylphenols, $C_{11}H_{11}O_2Cl$. Aus XIV mit

Acetylchlorid. Kp.₁₂ 165—167°, Nadeln aus PAc. F. 35—36°. Kondensationsverss. mit dieser Verb. bestätigten die Annahme, daß die Chromon-Cumarin-Kondensation über den Ester des o-Acetophenols geht. Verss., das Na-Acetat durch P₂O₅, konz. H₂SO₄, ZnCl₂ zu ersetzen, lieferten Schmierer, aus denen das Zers.-Prod. des Chromons, 4-Methyl-5-chlorsalicylsäure, erhalten werden konnte. Wurde das Acetat mit Propionsäureanhydrid u. Na-Propionat erhitzt, so ließ sich im mit NaOH gekochten Nd. Methyläthylketon als p-Nitrophenylhydrazon nachweisen. Filtrieren u. Ansäuern lieferte die 4-Methyl-5-chlorsalicylsäure u. 3,4,7-Trimethyl-6-chlorcumarin, C₁₂H₁₁O₂Cl, Nadeln aus A., F. 162—163°. — Acetat des 2-Methyl-4-acetophenols, C₁₁H₁₂O₃. Aus 2-Methyl-4-acetophenol. Krystalle aus Schwerbzn., F. 60—61°. Daraus mit Propionsäureanhydrid u. Na-Propionat durch Umesterung das Propionat des 2-Methyl-4-acetophenols, C₁₂H₁₄O₃, Öl, Kp.₁₄ 168—169°. — Semicarbazon des 2-Methyl-4-acetophenolpropionats, C₁₃H₁₇O₃N₂. Aus A. F. 192—193° (schwache Zers.) — Verss., aus 2-Acetylaceto-4-methylphenol (XV) das 2-Oxy-2,6-dimethylchromanon zu gewinnen, scheiterten, es wurde nur Ausgangsprod. u. 2,6-Dimethylchromon erhalten. — Acetat des 2-Bromaceto-4-methylphenols (?). Aus 2-Bromaceto-4-methylphenol, (CH₃CO)₂O u. CH₃CO₂Na. Bei 14 mm Druck geht ein Öl von 150—210° über u. zeigt zähe Konsistenz. — Einw. von Propionsäureanhydrid u. Na-Propionat auf XV liefert neben 2,6-Dimethylchromon das 2,6-Dimethyl-3-propionylchromon, C₁₄H₁₄O₃, Nadeln aus verd. A., F. 81 bis 82°. Ergibt mit sd. Sodalg., 2,6-Dimethylchromon. — Essigsäureester des 2-Oxy-2,3,3-trimethyl-6-chlor-8-acetochromanons, C₁₆H₁₇O₅Cl. Aus 2-i-Butyro-4-chlorphenol mit (CH₃CO)₂O u. CH₃CO₂Na. Kp.₁₂ 176—179°, Nadeln aus CH₃OH, F. 79,5—80°. Spaltung mit NaOH ergab Methyl-i-propylketon (als p-Nitrophenylhydrazon isoliert) u. 3-Aceto-5-chlorsalicylsäure, C₉H₇O₄Cl, Nadeln aus verd. A., F. 173—174°. (LIEBIGS Ann. 446. 155—204. 1925.)

BEHRLE.

Georg Wittig, Darstellung von Benzo-di-[γ-pyronen]. (Vgl. vorst. Ref.) Von Propionylresorcinen ausgehend, gelangt Vf. zum α,β,α',β'-Tetramethyl-[benzo-1,6;3,4-di-(γ-pyron)] (I) u. zum α,β,α',β'-Tetramethyl-[benzo-1,6;3,2-di-(γ-pyron)] (II).

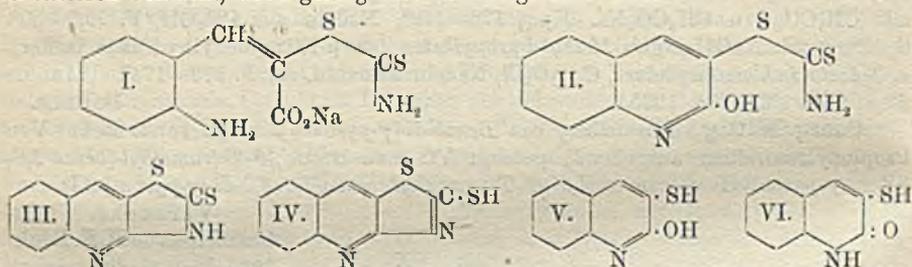


Versuche. (Mitbearbeitet von H. E. Richter.) Resorcindipropionat, C₁₂H₁₄O₄. Aus Resorcin u. Propionylchlorid, Kp. 297—298°. Daraus durch Erhitzen mit ZnCl₂, 4,6-Dipropionylresorcin, C₁₂H₁₄O₄. Nadeln aus A.,

F. 125—126°. Hieraus mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat (170°, 4 Stdn.) α,β,α',β'-Tetramethyl-[benzo-1,6;3,4-di-(γ-pyron)], C₁₆H₁₄O₄ (I). Verfilzte Nadeln aus A., F. 271 bis 272°. Allgemein zwl. — α,α'-Diphenyl-β,β'-dimethyl-[benzo-1,6;3,4-di-(γ-pyron)], C₂₈H₁₈O₄. Analog mit (C₆H₅CO)₂O u. Na-Benzoat (200°, 3½ Stdn.). Verfilzte Nadeln aus Bzl. + Bzn., F. 261—261,5°. — 2,3-Dimethyl-7-oxychromon, C₁₁H₁₀O₃. Aus 6-Propionylresorcinen mit (CH₃CO)₂O u. Na-Acetat (160—170°, 3 Stdn.). Schwach gelbliche Nadelchen aus A., F. 257—258°. — Hieraus mit Propionsäureanhydrid u. Na-Propionat das Propionat des 2,3-Dimethyl-7-oxychromons, C₁₄H₁₄O₄. Glänzende Blättchen aus Ä., F. 75,5—76,5°. Daraus durch Erhitzen mit AlCl₃ 2,3-Dimethyl-7-oxy-8-propionylchromon, C₁₄H₁₄O₄ (III). Verfilzte Nadeln aus A., F. 161,5—162°. Liefert mit (CH₃CO)₂O u. Na-Acetat α,β,α',β'-Tetramethyl-[benzo-1,6;3,2-di-(γ-pyron)], C₁₆H₁₄O₄ (II). Seidenglänzende Nadeln aus A., F. 188—191°. — II u. III liefern bei 3-std. Kochen mit alkoh. NaOC₂H₅ das 2,6-Dipropionylresorcine, C₁₂H₁₄O₄, Nadeln aus CH₃OH, F. 82°, was die 8-Stellung der Propionylgruppe bei III erweist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 116—19. Marburg, Univ.)

BEHRLE.

Ch. Gränacher, A. Ofner und A. Klopfenstein, *Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen. VI. Chinrhodin.* (V. vgl. GRÄNACHER, MAHAR u. GERÖ, *Helv. chim. Acta* 7. 579; C. 1924. II. 40.) Das *o*-Nitrobenzalrhodanin (5. Mitt.) wird von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in alkoh. Lsg. zum *o*-Aminobenzalrhodanin reduziert. Arbeitet man jedoch in wss. Lsg. (l. c.), so erhält man beim Ansäuern eine um H_2O ärmere Verb., der nach Bildungsweise, Eigenschaften u. Abbau Formel III. zukommt. Da fertig gebildetes *o*-Aminobenzalrhodanin durch wasserentziehende Mittel (z. B. Acetanhydrid) nicht in III. übergeführt wird, so ist anzunehmen, daß der sehr alkaliempfindliche Rhodaninring durch die Soda geöffnet wird u. dann Ringschluß in anderer Richtung erfolgt (Zwischenstufen I. u. II.). Damit steht im Einklang, daß *o*-Aminobenzalrhodanin nach kurzem Kochen mit verd. Sodalsg. beim Ansäuern III. liefert. III., von Vf. *Chinrhodin* genannt, bildet Salze u. Äther, die sich von der tautomeren Formel IV. ableiten, u. ist ein sehr beständiges Ring-system, das von sd. konz. Laugen nicht zerstört wird. Erst in der Alkalischmelze erleidet es Abbau zum *3*-Sulphydrylcarbostyryl bezw. *3*-Sulphydryl-2-chinolon (V. bezw. VI.) u. schließlich zum Carbostyryl. — *N*-Alkylchinrhodine (nach III.) konnten durch Red. von *o*-Nitrobenzal-*N*-alkylrhodaninen nicht erhalten werden, jedoch leicht durch Kondensation von *o*-Aminobenzaldehyd mit *N*-Alkyl(Aryl)rhodaninen. Sie werden in der Alkalischmelze ebenfalls zu V. (VI.) abgebaut. — Ein salzbildendes Chinrhodinderiv. mit NH_2 -Gruppe wurde vom 2,4-Dinitrobenzaldehyd aus zu synthetisieren versucht, doch gelang hier der Ringschluß nicht.



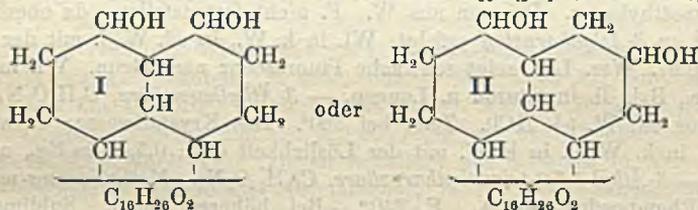
Chinrhodin, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{S}_2$ (III. oder IV.). Man verfährt zunächst genau wie bei der Darst. der α -Indolecarbonsäure (5. Mitt.), setzt aber an Stelle der NaOH noch 90 g Soda zu, saugt ab, säuert das Filtrat mit verd. HCl an, löst den Nd. in sd. 20%ig. NaOH, verd. mit W. u. fällt mit HCl. Hellgelbe Blättchen aus Eg., braunrote Nadeln aus Amylalkohol, F. 295°, unl. in W., l. in A., Amylalkohol, Eg. Kuppelt nicht mit Diazolsg., reagiert nicht mit sd. Anilin. *K*-Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{S}_2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$, strohgelbe Nadeln, gibt mit K_2FeCy_6 -Lsg. ein unl. Disulfid. — *Benzylthioäther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$ (nach IV.). Durch Schütteln des K-Salzes in W. mit Benzylchlorid. Strohgelbe Nadeln aus Amylalkohol, F. 145°. — *3*-Sulphydryl-2-chinolon, $\text{C}_9\text{H}_7\text{ONS}$ (V. oder VI.). Man trägt III. (IV.) in 50%ig. NaOH bei 120° ein u. steigert die Temp. in 15 Min. auf 180°, löst in W., filtriert u. säuert mit HCl vorsichtig an. Mkr. Nadeln aus Eg., F. über 350°, unl. in A., Ä., Bzl., Aceton, wl. in Eg., Amylalkohol, ll. in Alkali. Der in Alkali wl. Anteil der Schmelze ist das zugehörige *Disulfid*, l. in A., Amylalkohol, Eg., Pyridin. Bei längerem Verschmelzen bis zum klaren Fluß erhält man nach Ansäuern, Filtrieren u. Eindampfen reichlich *Carbostyryl*, F. 199°. — *2*-Chinolon-*3*-methylthioäther, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ONS}$ (nach VI.). Mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ u. verd. KOH. Nach Kochen des Rohprod. mit wenig A. Nadeln aus Amylalkohol, F. 274° (Zers.), unl. in W., Ä., Aceton, Bzl., Lg., Alkali, wl. in A., l. in Eg., Amylalkohol. — *Benzylthioäther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ONS}$, Nadeln aus Amylalkohol, F. 234°. — *N*-Äthyl-2-chinolon-*3*-benzylthioäther, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ONS}$. Aus dem vorigen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. sd. 20%ig. NaOH. Würfel aus Eg., gelbliche Nadeln aus A., F. 133°, ll.

in A., Eg., Amylalkohol, Bzl., Aceton, wl. in Lg., unl. in W. — *N-Methylchinchinrhodin*, $C_{11}H_8N_2S_2$ (nach III.). Aus o-Aminobenzaldehyd u. N-Methylrhodanin in Eg. + Na-Acetat (Wasserbad), nach Abscheidung des Prod. Acetanhydrid zugeben u. bis zur Lsg. kochen. Hellgelbe Nadeln, F. 205°, unl. in W., wl. in A., zl. in Eg., Amylalkohol. — *N-Äthylchinchinrhodin*, $C_{12}H_{10}N_2S_2$. Analog in sd. Eg. ohne weiteren Zusatz. Nadeln aus Acetanhydrid, F. 155°, unl. in W., Ä., wl. in A., ll. in Amylalkohol. — *N-Phenylchinchinrhodin*, $C_{16}H_{10}N_2S_2$, Tafeln aus Amylalkohol oder Acetanhydrid, F. oberhalb 285°, unl. in W., A., l. in Eg. — *N-Benzylchinchinrhodin*, $C_{17}H_{12}N_2S_2$, gelbliche Nadeln aus Acetanhydrid, F. 233°. — *2,4-Dinitrobenzal-N-äthylrhodanin*, $C_{12}H_9O_5N_3S_2$. Aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd u. N-Äthylrhodanin in sd. Eg. Rotbraune Nadelchen aus Eg., F. 133°, ll. außer in W., Lg., Alkalien. — *2,4-Diaminobenzal-N-äthylrhodanin*, $C_{12}H_{13}ON_3S_2$. Eine h. alkoh. Lsg. des vorigen wird in sd., mit NH_4OH versetzte $FeSO_4$ -Lsg. gegossen, Nd. mit A. ausgekocht, Lsg. mit W. gefällt. Mkr. rotviolette Prismen aus Eg., F. 223°, unl. in W., l. in A., Eg. — *Diacetylverb.*, $C_{16}H_{17}O_3N_3S_2$, mikrokristallin. gelbbraunes Pulver aus Eg., F. 272°, zl. in A. (Helv. chim. Acta 8. 883—92. 1925. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

Heinrich Biltz und Ernst Peukert, 3-Äthylharnsäure und 3-Äthylxanthin.
Die 3-Äthylharnsäure wurde dargestellt, um die Einw. des Alkyls in 3-Stellung bei der B. von Derivv. zu untersuchen. Von ihr leiten sich die gleichen Verbindungstypen ab wie von der 3-Methylharnsäure. — Versuche. *ω-Cyanacetyl-ω'-äthylharnstoff*, $C_9H_9O_2N_3$. Aus Äthylharnstoff u. Cyanessigsäure in Essigsäureanhydrid. Prismen aus sd. W. F. 167°. Wl. in k. W., in h. W. mit der Löslichkeit 6, wl. in A., unl. in Ä., PAe. — *1-Äthyl-6-aminouracil*, $C_8H_9O_2N_3$. Durch Umlagerung des vorigen Körpers mittels NH_3 . Zers.-Punkt 282°. Wl. in k. W., l. in h. W. mit der Löslichkeit 2. Wl. in A., Essigester, Aceton, Bzl., Ä., PAe. — *1-Äthyl-5-nitroso-6-aminouracil*, $C_8H_8O_3N_4$. Rotviolette Prismen aus sd. W. Zers.-Punkt 249°. Wl. in k. W., in sd. W. l. mit Löslichkeit 1, sehr wl. in A., ll. in Säuren u. Laugen. — *NH₄-Salz*, $C_8H_{11}O_3N_5$. Ziegelrote Prismen. Zers.-Punkt 255°. Ll. in W., A. — *1-Äthyl-5,6-diaminouracil*, $C_8H_{10}O_3N_4$. Aus der Nitroverb. durch Red. mit Diammoniumsulfid. Gelbe Krystalsäulen aus W. Zers.-Punkt 270° (Dunkelfärbung ab 250°). Kaum l. in k. W., l. in sd. W. mit der Löslichkeit etwa 0,8, gelbe, nach Grün fluoreszierende Lsg.; unl. in Aceton, Ä., PAe., ll. in Säuren u. Laugen. — *1-Äthyl-6-aminouracil-5-äthylurethan*, $C_9H_{14}O_4N_4$. Aus Äthyldiaminouracil u. Chlorameisensäureäthylester. Prismen aus W. F. nicht festzustellen, da oberhalb 150° Ringschluß zu 3-Äthylharnstoff erfolgt. Wl. in k. W., in sd. W. l. mit der Löslichkeit etwa 0,67. Wss. Lsg. zeigt schwache Fluorescenz nach Grün. Wl. in A., unl. in Ä., PAe., Bzl., ll. in Säuren u. Laugen. — *3-Äthylharnsäure*, $C_7H_9O_3N_4 + H_2O$. Prismen aus sd. W. (+ HCl). Zers. bei 360°. Das Krystallwasser entweicht bei 140°. Wl. in k. W., l. in h. W. mit der Löslichkeit etwa 0,5, l. in Eg., unl. in A., Ä., PAe. — *3-Äthyl-1,7,9-trimethylharnsäure*, $C_{10}H_{14}O_3N_4$. Methylierung mit Diazomethan. Rhomboeder aus A. F. 240°. Bei höherer Temp. Sublimation. — *3-Äthyl-5(4)-chlor-i-harnsäure*, $C_7H_7O_3N_4Cl$. Durch Chlorieren von 3-Äthylharnsäure. Krystalle. Rötung ab 150°, weiterhin Dunkelfärbung. Zers. durch W. in Harnstoff u. Äthylalloxan. Red. zu 3-Äthylharnsäure. — *3-Äthylharnsäureglykolmethylhalbäther*, $C_8H_{12}O_5N_4$. Aus Äthylchlor-i-harnsäure u. CH_3OH . Prismen aus sd. W. Zers.-Punkt 195° (Rötung ab 180°). Wl. in k. W., l. in sd. W. mit der Löslichkeit etwa 5; l. in A., unl. in Ä., Bzl., PAe. Red. zu Hydantoin. — *3-Äthylharnsäureglykoläthylhalbäther*, $C_9H_{14}O_5N_4$. Krystalle. Zers.-Punkt 189°. — *3-Äthyl-8-chlor-xanthin*, $C_7H_9O_2N_4Cl$. Aus 3-Äthylharnsäure u. $POCl_3$. Nadeln aus W. Zers.-Punkt 295°. Wl. in k. W., l. in sd. W. mit der Löslichkeit etwa 0,77, wl. in A., unl. in Chlf., PAe., ll. in Eg., l. in verd. Laugen u. Mineralsäuren. Keine Neigung zur Salzbildung. Rückbildung der 3-Äthylharnsäure durch Erhitzen mit Laugen. —

3-Äthylxanthin, $C_9H_9O_2N_4$. Aus Äthylchlorxanthin durch Red. mit HJ. Prismen aus W. Zers.-Punkt 299°. Wl. in k. W., l. in sd. W. mit der Löslichkeit etwa 0,4. — 3-Äthyl-8-thioharnsäure, $C_7H_9O_2N_4S$. Aus 3-Äthyl-8-chlorxanthin u. KHS. Prismen aus W. Zers.-Punkt 365—370°. Wl. in k. W., l. in sd. W. mit der Löslichkeit etwa 2. Wl. in A., Bzl., unl. in Aceton, Essigester, Chlf., PAe., l. in Laugen u. h. Mineralsäuren. — 3-Äthyl-1,7-dimethyl-8-chlorxanthin, $C_9H_{11}O_2N_4Cl + H_2O$. Prismen aus W. F. 112°. L. in k. W., l. in sd. W. mit der Löslichkeit etwa 7. — 3-Äthyl-1,7-dimethylxanthin, $C_9H_{13}O_2N_4$. Nadeln aus A. + Ä. F. 128°. Ll. in den üblichen Lösungsm., weniger in Ä., PAe., sublimierbar. — *Perchlorat*. Tafelchen. Explodiert heftig oberhalb 300°. — 3-Äthyl-1,7-dimethyl-8-thioharnsäure, $C_9H_{13}O_2N_4S$. Prismen aus W. F. 272°. Wl. in k. W., l. in h. W., h. Eg., A., unl. in Ä., PAe. — 3,7-Diäthyl-8-chlorxanthin, $C_9H_{11}O_2N_4Cl$. Nadeln aus A. + Ä. F. 238°. Sll. in W., A., Bzl. Wl. in Ä., PAe. — 3,7-Diäthylharnsäure, $C_9H_{12}O_2N_4S$. Blättchen. F. 350°. — 3,7-Diäthylxanthin, $C_9H_{14}O_2N_4$. Prismen aus W. F. 183°. Bei höherer Temp. Sublimation. Sll. in W., A., ll. in Bzl., Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2190—99. 1925. Breslau, Univ.) SCHUSTER.

A. Windaus, *Über die Reindarstellung des Digitonins und über die Neben-saponine des Digitalissamens*. Im Digitonin des Handels sind etwa 70—80% Digitonin, 10—20% Gitonin u. 5—15% andere Saponine vorhanden. Das nach KILIANI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1613; C. 1918. II. 1036) dargestellte Digitonin enthält stets geringe Mengen Gitonin. Zur Reinigung benützte Vf. gemeinsam mit SHAH die Fällbarkeit des Digitonins aus wss. Lsg. mit Ä., wobei sich dieses rascher abscheidet als Gitonin. Man löst das Rohprod. zu 5% in W. von 85° u. versetzt nach dem Erkalten mit überschüssigem Ä. Die nach 30 Min. abgeschiedene Fällung wird nochmals in gleicher Weise umgefällt. Die in den Mutterlaugen des Digitonins verbliebenen Saponine wurden mit Amyl-A. als Additionsverb. abgeschieden u. nach KILIANI (l. c.) auf Gitonin verarbeitet, das hierin zu 50—60% vorhanden war. Die Neben-saponine ließen sich nicht direkt nachweisen. Ihre Gene bilden jedoch bei der Oxydation mit H_2CrO_4 keine Gitogen- oder Digitogensäure wie Gitogenin u. Digitogenin (WILLERDING, Dissertation Göttingen 1923, LINSERT, Dissertation, Göttingen 1925), sondern neutrale Prodd., ein Diketon $C_{26}H_{48}O_4$ (WEIL, Dissertation Göttingen 1922) u. spurenweise ein Monoketon $C_{26}H_{40}O_3$. Ersteres entstammt wahrscheinlich einem Genin $C_{26}H_{42}O_4$ (I oder II), letzteres



einem Genin $C_{26}H_{48}O_3$. Das V. des 3-wertigen Alkohols Digitogenin $C_{26}H_{42}O_5$, der beiden 2-wertigen Alkohole $C_{26}H_{42}O_4$ u. des einwertigen Alkohols $C_{26}H_{42}O_3$ steht in Analogie zu dem V. von Trioxcholansäure $C_{24}H_{40}O_6$ (Cholsäure), von 2-Dioxycholansäuren $C_{24}H_{40}O_4$ (Desoxycholsäure u. Anthropodesoxycholsäure) u. von Monoxycholansäure $C_{24}H_{40}O_3$ (Lithocholsäure) in Rinder- u. Menschengalle. — *Diketon* $C_{26}H_{48}O_4$, B. bei der Oxydation von Rohdigitogenin mit H_2CrO_4 , Krystalle aus Ä. + PAe., Aceton u. CH_3OH . F. 227—228°. *Dioxim*, $C_{30}H_{40}O_4N_2$, feine Nadeln aus CH_3OH , Zers. zwischen 250 u. 254°. Bisweilen wurde ein Diketon vom F. 199° isoliert, das sich schon beim Erwärmen mit 10-n. KOH in das Diketon vom F. 227° umlagerte. — *Monoketon* $C_{26}H_{40}O_3$, Blättchen aus der Mutterlauge des Diketons, F. 204—205°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 205—210. 1925. Göttingen, Univ.) GU-

Ch. Gränacher, Über die alkoholische Eiweißspaltung. I. (Vorl. Mitt.). Die von FISCHER begründete Anschauung, daß die Proteine sich aus polypeptidartig verbundenen Aminosäuren aufbauen, ist durch die neueren Forschungen zweifelhaft geworden, u. man diskutiert die Möglichkeit, daß labile heterocycl. Ringssysteme im Eiweiß vorkommen können (TROENSEGAARD). Von dem Gedanken ausgehend, daß nur in möglichst neutralem Medium verlaufende Abbaumethoden neues Licht auf die Konst. der Proteine werfen könnten, hat Vf. die Wrkg. von organ. Stoffen auf darin suspendierte Eiweißkörper untersucht u. gefunden, daß *Äthylalkohol* für sich allein ein auffallendes Lösungs- u. Spaltungsvermögen für Eiweißstoffe besitzt. Werden 200 g Gänsefedern mit 1 l gewöhnlichem A. im Autoklav 2 Stdn. auf 170—175° erhitzt, so zeigt sich nach dem Abkühlen fast kein Druck, u. die Federn sind bis auf Verunreinigungen gel. Die braune Lsg. reagiert schwach alkal. u. riecht nach NH_3 , H_2S u. organ. S-Verbb. Beim Abdest. des A. in verd. HCl hinein schlägt sich im Kühler NH_4 -Carbonat oder -Carbamat nieder; die abgespaltene NH_3 -Menge beträgt 1,5—1,8% der Federn. Der Rückstand bildet nach Erhitzen im Vakuum auf dem Wasserbad eine hellbraune, spröde, blasige, in A. wieder völlig l., hygroskop., leicht verschmierende M. mit ca. 15% Gesamt-N u. nur 0,7% Amino-N (nach VAN SLYKE). Sie ist zu ca. $\frac{2}{3}$ in sd. W. mit braungelber Farbe l., die Lsg. gibt mit Ninhydrin keine Rk., mit CuSO_4 u. NaOH undeutliche Braunrotfärbung. Extrahiert man die Lsg. erschöpfend mit Ä., so erhält man aus letzterem wenig krystallin. Prodd., Gemisch von *Diketopiperazinen* (Hauptprod. F. 280—282°), u. viel sirupöse Substanzen. Letztere sind im Vakuum destillier- u. fraktionierbar. Fraktion 130—140° (5 mm) ist ein dickes Öl mit 11,5% N, in W. l., daraus mit K_2CO_3 fallbar, gibt weder mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ noch mit Ninhydrin typ. Färbung, mit äth. Pikrinsäure wenig öliges Pikrat; nach Kochen mit HCl u. Entfernen der Säure Ninhydrinrk. stark positiv, Färbung mit CuCO_3 tiefblau. Fraktion 180—200° ist halbfest, enthält 12,5% Gesamt-N u. 0,5% Amino-N; es können also keine Aminosäureester vorliegen.

Weiter wurde untersucht, ob bei der Alkohololyse unter obigen Bedingungen Polypeptidbindungen leicht gel. werden. Das ist nicht der Fall. *Benzoylglycyl-leucinäthylamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, F. 209°, bleibt mit A. im Rohr 10 Stdn. auf 170—180° erhitzt, unverändert. — *Benzoyldiglycylglycin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot[\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}]_2\cdot\text{OH}$, F. 218—219°, liefert mit 1% ig. alkoh. NH_3 (Rohr, 175—185°, 4 Stdn.) hauptsächlich den *Äthylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3$, aus W., F. 175 bis 176°. — *Diglycylglycin* gibt unter denselben Bedingungen neben viel amorphen, in A. unl., schwer filtrierbaren Prodd. etwas *Glycinanhydrid* (vgl. dazu FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2501 [1904]). (Helv. chim. Acta 8. 784—91. 1925. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

Shoyo Sakaguchi, Über die Bindungsweise und quantitative Bestimmung des Arginins im Proteinmoleküle. (Vgl. Journ. Biochemistry 5. 13. 25; C. 1925. II. 1547.) Vf. beschreibt die Fabrkr. auf Proteine mit Hypochlorit u. α -Naphthol als colorimetr. Bestimmungsmethode für Arginin. Da die Rk. nur Arginin mit freidendem Guanidinrest anzeigt, u. das so gefundene Arginin mit dem nach VAN SLYKE bestimmten übereinstimmt, so folgt, daß der Guanidinrest des im Eiweiß vorhandenen Arginins sich im allgemeinen im freien Zustande befindet. Die Rk. wird wie folgt ausgeführt: 5 ccm 1% Proteinlsg., 2 ccm 15% NaOH , 5 ccm 0,15% α -Naphthollsg. u. eine, nach der Eiweißart gewählte Menge 0,3-n. Hypochlorit werden gemischt u. 40 Min. bei 2—4° gehalten. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Inhalt des Glases auf 250 ccm aufgefüllt u. die Farbintensität colorimetr. bestimmt. Vf. gibt eine Tabelle für die geeignetesten Hypochloritmengen bei verschiedenen Proteinen an. (Das Hypochlorit muß individuell nach dem Arginingehalt dosiert werden, weil bei einem größeren Überschuß leicht Oxydation des zu bestimmenden

Farbstoffes eintritt.) Als Vergleichslsg. dient nicht eine reine Argininlsg., sondern eine 1% Edestinlsg., welche als 100 angenommen wird. Die so ermittelten relativen Werte werden dann für gleiche Eiweiß-N-Mengen umgerechnet, um mit dem Prozentsatz des Arginin-N gegen Gesamtprotein-N direkt vergleichbar gemacht zu werden. *Gliadin* u. *Zein* geben nach der beschriebenen Methode einen zu hohen Argininwert. (Journ. Biochemistry 5. 133—42. 1925.) TAUBE.

Shoyo Sakaguchi, *Über Dearginoprotein*. (Vgl. vorst. Ref.) Werden *Proteine* in stark alkal. Lsg. so lange mit NaOCl oder NaOBr behandelt, bis die oben (vgl. vorst. Ref.) erwähnte Farbrk. ausbleibt, so wird der Argininanteil des Proteins desamidiert u. es entstehen Verbb., die Vf. *Dearginoproteine* nennt. Dearginoproteine aus *Casein*, *Ovalbumin* u. *Edestin* hergestellt zeigen analoges Verh. Sie sind in angesäuertem W. unl. u. zeigen die Proteinfarbrk. nur noch äußerst schwach. Durch Pepsin werden sie schwer, etwas leichter durch Trypsin verdaut. 1 g Dearginocasein verbraucht 21,08 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)₂ (Phenolphthalein), 1 g Dearginoedestin 24,48 ccm u. 1 g Dearginoalbumin 21,91 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)₂. Die Hydrolyse des Dearginocaseins liefert *Alanin*, *Valin*, *Leucin*, *Prolin*, *Phenylalanin*, *Asparaginsäure*, *Glutaminsäure* u. *Lysin*. 50 g Casein werden mit wenig Alkali in 500 ccm W. gel. u. unter Eiskühlung mit 200 ccm 30% NaOH u. portionsweise mit 6% NaOCl-Lsg. bis zum Verschwinden der α -Naphtholrk. versetzt (ca. 600 ccm NaOCl). Die Lsg. wird zuerst gallertartig, zum Schluß wieder fl., A. oder Ä. verhindert Schaumbildung durch den entweichenden N₂. Man fügt Na-Bisulfit hinzu u. macht mit 30% Eg. schwach alkal. oder neutral u. dialysiert einige Tage gegen Leitungswasser. Das Dialysat wird stark verd. u. mit verd. H₂SO₄ angesäuert, der Nd. in Alkali oder NH₃ gel. u. die Umfällung noch zweimal wiederholt. Der resultierende Nd. wird mit W. bis zum Verschwinden der Sulfatrk. gewaschen, mit Ä. vermischt, abgesaugt u. getrocknet. Ausbeute 6—7% des angewandten Caseins. Weitere Behandlung dieses Präparates mit Hypochlorit ändert seine Eigenschaften nicht mehr. Die Einw. von NaOBr führt zu einem ähnlichen Prod., in dem lediglich der Cl-Gehalt durch Br ersetzt ist. Die Proteinrkk. fallen wie folgt aus. Biuretrk. positiv, doch verfärbt; Millons Reagens gibt einen weißlichen Nd., welcher beim Kochen schwach bräunlich wird; Xanthoproteinrk.: beim Kochen mit HNO₃ schwach gelb, mit NH₃ jedoch nicht orange; Adamkiewiczische u. Hopkin-Colesche Rkk. völlig negativ. Paulysche Diazork. positiv, PbS-Rk. negativ; Molische Rk. negativ; α -Naphtholrk. negativ. (Journ. Biochemistry 5. 143—57. 1925.) TAUBE.

Shoyo Sakaguchi, *Über die Spaltung des Proteinkörpers durch Alkali*. (Vgl. vorst. Ref.) Unterss. der Zers.-Geschwindigkeit verschiedener *Proteine* durch $\frac{1}{6}$ -n. NaOH bei 100° mit der α -Naphtholrk. (vgl. Journ. Biochemistry 5. 13. 25; C. 1925. II. 1547) verfolgt, zeigen, daß das *Arginin* der *Gelatine* schneller abgespalten wird als das der übrigen Eiweißstoffe. Um die schädliche Wrkg. des entstehenden H₂S auf die Farbrk. zu vermeiden, wurde die zu untersuchende Lsg. mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Nd. ausgewaschen u. in verd. NaOH gel. Bei Gelatine verschwindet die Farbrk. nach 5 Stdn., bei den übrigen Proteinen erst nach 7, dagegen beim freien Arginin schon nach 3 Stdn., somit wird der Guanidinrest des freien Arginins leichter von Alkali angegriffen als das im Proteinmol. gebundene. Die Spaltungsprodd. zeigen bei der Unters. des Amino-N u. des durch Phosphorwolframsäure fällbaren N, daß bei Gelatine der Wert für den Amino-N des Spaltungsprod. größer sowie der des durch Phosphorwolframsäure fällbaren N kleiner ist als bei den übrigen Proteinen. Das *Salmin*, ein dem Clupein nahestehendes Protein verhält sich der Gelatine analog. Unterss. der Zers.-Geschwindigkeit unter obigen Bedingungen von Proteinabbauprodd. zeigen, daß Prodd. der Säurespaltung am schnellsten, darauf folgend solche der Trypsin- u. Pepsinverdauung die Fähigkeit zur α -Naphtholrk. verlieren. Bei geeigneter Behandlung kann

man den Guanidinrest des Arginins in einigen Proteinen durch Alkali vollständig abspalten, ohne daß die Peptidbindungen zerstört werden. 1 kg Casein wird mit 5 l n. NaOH bis zum Verschwinden der α -Naphtholrk. erhitzt (20 Stdn.) u. mit verd. H₂SO₄ angesäuert. Man reinigt den Nd. durch Umfällen. Ausbeute 10%. Biuretrk., Millonsche, Paulysehe, Adamkiewicz-Hopkinssche u. PbS-Rk. positiv, α -Naphtholrk. negativ. Das Deguanidocasein zeigt nach der Fischerschen Methode untersucht: 1,5% Alanin, 4,0% Aminovaleriansäure, 10,7% Leucin, 3,6% Prolin, 1,0% Asparaginsäure, 12,1% Glutaminsäure, 4,6% Tyrosin, 2,6% Lysin, 3,2% Phenylalanin. (Journ. Biochemistry 5. 159—69. 1925. Tokyo, Biochem. Inst. der Univ.) TAUBE.

Emil Aberhalden, *Weitere Ergebnisse auf dem Gebiete der Erforschung der Struktur der Eiweißstoffe*. Zusammenfassende Wiedergabe der Arbeiten des Vfs. u. seiner Mitarbeiter (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 290. 144. 219. 234. 145. 308; C. 1925. II. 39. 922. 923. 1446.) (Naturwissenschaften 13. 999—1000. 1925. Halle.) JOSEPHY.

E. Biochemie.

Ernst Wertheimer, *Über die irreziproke Permeabilität tierischer Membranen für Gase. Versuche an der Froschhaut und Froschlunge*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 208. 669; C. 1925. II. 1282.) Sauerstoff in statu nascendi dringt durch die Froschhautmembran von außen nach innen, dagegen nicht umgekehrt, CO₂-Gas nur von innen nach außen. Bei Membransäcken aus Froschlunge dringt CO₂-Gas nur von außen nach innen ein, Sauerstoff in statu nascendi von außen nach innen auffallend stärker als umgekehrt (wenn so überhaupt); das gleiche gilt für NH₃-Gas. Die auf verschiedene Weise abgetötete Membran (aus Lunge, Froschhaut) zeigt nach wie vor die irreziproke Permeabilität für die erwähnten Gase in voller Schärfe. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 209. 493—98. 1925. Halle, Univ.) WOLFF.

Ernst Wertheimer, *Weitere Untersuchungen an lebenden Membranen*. Die Seiten geschichteter, lebender Membranen sind Orte verschiedener Ionenkonz. So ist an der Froschhautmembran die [H⁺] in der Umgebung der Außenseite größer als die an der Innenseite; bei der Froschlunge ist die Umgebung der Innenseite saurer als die der Außenseite. Entgegengesetzt verhält sich die Cl-Konz. Bei künstlicher Zugabe von Ionen kann man dementsprechende Beobachtungen machen. Die einseitige Konzentrierung (irreziproke Permeabilität) erscheint als polarisator. Ionenkonzentrationsänderung. — Der zu erwartende stärkste Reduktionsort an der „Membrankathode“ befindet sich bei der Froschhaut an der Außenseite, bei der Froschlunge an der Innenseite; für den Oxydationsort an der entgegengesetzten Seite fehlt noch der sichere Nachweis. Nach Abtötung der Membran ist keine Reduktion mehr nachweisbar. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 210. 527—44. 1925. Halle, Univ.) WOLFF.

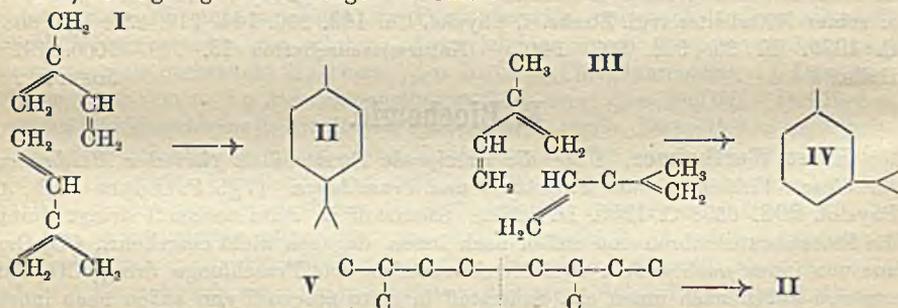
Josef Spek, *Über den heutigen Stand der Probleme der Plasmastrukturen*. (Naturwissenschaften 13. 893—900. 1925. Heidelberg.) JOSEPHY.

E₂. Pflanzenchemie.

C. Sauvageau, *Über die Lokalisation des Broms bei einer Florideenalg* (*Antithamnionella sarniensis* Lyle). (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 263; C. 1925. II. 2212.) Diese Meeresalge enthält in ihren Zellen, welche aus zwei Abteilungen bestehen, Brom. Dasselbe ist nicht als Bromid vorhanden, sondern, wie durch die rasche Färbung von ammoniakal. Fluorescein wahrscheinlich gemacht wird, in äußerst labiler Bindung, die es leicht als Br₂ frei werden läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 841—43. 1925.) ENSZLIN.

B. Sanjiva Rao und **John Lionel Simonsen**, *Vorkommen von Silvestren*. Unterss. des schwed. Fichtennadelöles von Pinus sylvestris zeigten, daß dasselbe

kein *Silvestren*, wie früher angenommen, enthält, sondern daß sich dieses aus dem ursprünglich vorhandenen *d*- Δ^3 -Caren durch die zur Isolierung verwandte HCl bildet. *Silvestren* gibt in Essigsäureanhydrid mit einem Tropfen H_2SO_4 eine tiefblaue Farbe, welche jedoch von der in Frage kommenden Fraktion des Rohöles nicht gegeben wird. Das untersuchte Öl enthielt reichliche Mengen *d*- Δ^3 -Caren als *Nitrosat*, F. 147,5° (Zers.), isoliert, jedoch keine Spur *Silvestren*. Da Δ^3 - u. Δ^4 -Caren mit HCl leicht ein Gemisch von *Silvestrendihydrochlorid* u. *Dipentendihydrochlorid* liefern (vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 2294; C. 1923. III. 375), so erscheint es wahrscheinlich, daß *Silvestren* nicht als solches in den Rohölen vorkommt. Eine Unters. an einem Öl von *Pinus pumilio* zeigte ebenfalls die Abwesenheit von *Silvestren*, bei Ggw. größerer Mengen Δ^3 -Caren.



Wenn, wie häufig angenommen, Terpene u. Sesquiterpene sich durch Polymerisation von Isopren bilden (I, II, III u. IV), 'macht das Auftreten von *Silvestren* in der Natur theoret. keine Schwierigkeiten, wohl aber, wenn man die B. desselben über die Geraniolkette (V) (aus 2 Isoprenmoll.) annimmt, welche Annahme die Theorie der Sesquiterpene weitgehend vereinfachen würde. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2494—99. 1925. Bangalore, Ind. Inst. für Wissensch.) TAUBE.

Hubert Bradford Vickery, *Einige stickstoffhaltige Bestandteile des Saftes der Luzerne*. VI. *Asparagin und Aminosäuren in der Luzerne*. (V. vgl. S. 136.) Aus der Asparagin u. freie Aminosäuren enthaltenden Fraktion wurden fernerhin isoliert *Asparaginsäure*, *Tyrosin*, *Phenylalanin*, *Leucin*, *Valin*, *Serin* u. *Alanin*. Die letzten beiden, bisher nach Kenntnis der Vff. in Pflanzensäften nicht nachgewiesen, wurden in Form der α -Naphthylhydantoin-säurederiv. identifiziert. Die nach der Hydrolyse gefundene Asparaginsäure ist wahrscheinlich auf ursprünglich vorhandenes Asparagin zu beziehen, das außerdem mindestens 55% des Amid-N der Aminosäurefraktion bedingt. (Journ. Biol. Chem. 65. 657—64. 1925. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Stat.) SPIEGEL.

D. Satyanarayana Naidu, *Bestandteile der „Tintennuß“: Semecarpus anacardium Linn.* Die Unters. ergab, daß der ätzende Saft des Perikarps der Frucht von *Semecarpus anacardium* Verbb. enthält, die in dem Saft von *Anacardium officinale* nicht vorhanden sind. Es wurden isoliert: *Brenzocatechin*, 0,4%, ein neues Phenol, das *Anacardol*, $C_{18}H_{30}O$, 37,3%, das der Träger der ätzenden Eigenschaften des Saftes ist, zwei *Phenolcarbonsäuren* $C_{17}H_{18}O_5$ u. $C_{15}H_{14}O_5$. Dagegen gleicht das nicht flüchtige Öl der Kerne dem Kernöl von *Anacardium occidentale*.

Experimenteller Teil. Aus dem Perikarp der Nuß wurden durch Ä. oder PAe. ca. 20% eines dicken, dunklen Öles gewonnen. Durch Vakuumdest. daraus 4,5—6% hellgelbes Öl. Kp., 240—243°. Färbt sich an der Luft schwarz, besonders bei Ggw. von Alkali. (Bei Extraktion von Perikarp samt Kern muß durch Behandlung des Extraktes mit A. das darin unl. Kernöl von dem Perikarpöl getrennt werden.) Rasches Arbeiten erhöht die Ausbeute. SZ. 99,3, VZ. 334,2, JZ. 262. Bei

sorgfältiger Fraktionierung des gelben Öles wird *Anacardol*, $C_{18}H_{30}O$, erhalten. $D_{15,6}^{15,6}$ 0,9693, n_D^{25} = 1,5078, Mol.-Gew. in Eg. unter $N = 275$. Addiert kein Brom. Löst sich in allen organ. Lösungsm., unl. in W. Lsg. in A. färbt sich rasch dunkel, gibt mit $FeCl_3$ dunkelgrüne Färbung u. Fällung. Lsg. in trockenem Ä. entwickelt mit NaH_2 . — *Acetylverb.*, $C_{20}H_{32}O_2$; n_D^{25} = 1,4875. — *Pikrat*. Aus verd. A. weiße Nadeln, F. 100—101°. — Das *Brenzocatechin* wurde isoliert aus dem Perikarpöl durch Extraktion mit W. — Der alkoh. Auszug des Rückstandes nach der PAe.-Extraktion enthält die beiden Carbonsäuren, die mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit ihrer Ba-Salze getrennt werden. — *Säure* $C_{17}H_{16}O_5$. Gelbe, kleine Krystalle aus Ä., F. 196—200° (Zers.); l. in Essigester, Aceton, wl. in Bzl. Ba-Salz, unl. in $BaCl_2$ -Lsg. Lsg. in A. färbt sich violett mit $FeCl_3$. Kuppelt mit Diazoverbb. — *Acetylderiv.* (?), F. 126—127°. — *Benzoylderiv.* (?), F. 142—143°. — *Bromderiv.*, $C_{17}H_{11}Br_2O_5$, F. 160—161°. — Mit Dimethylsulfat wurden erhalten ein neutraler Körper, F. 120—121° u. ein saurer Körper, F. 161—163°. — *Säure* $C_{15}H_{14}O_5$, F. 210—215°. Ba-Salz l. in $BaCl_2$ -Lsg. Lsg. in A. färbt sich rotbraun mit $FeCl_3$. — Nach der Extraktion mit PAe. u. A. gibt der Rückstand an W. eine Säure u. einen Zucker ab. Phenylsazon aus A., F. 211—212°. — Die Kerne der Nuß liefern mit Ä. extrahiert 29,2% eines nicht flüchtigen roten Öles. $D_{15,6}^{15,6}$ 0,9277, n_D^{60} = 1,4574, SZ. 23,9, VZ. 216,5, JZ. 101,4. (Journ. of the Indian Inst. of Science 8. 129—41. 1925. Bangalore, Indian Inst. of Science.)

SCHUSTER.

Alexander Kiesel, *Beitrag zur Kenntnis der chemischen Bestandteile der Myxomycetenfrucht wandung*. Die Wandung der Fruchtkörper des Schleimpilzes *Lycogala epidendron*, die 3,63% N, 3,98% äther. Prodd. u. 2,84% Asche enthält, war zu 50,59% aus in W. unl. Polysacchariden zusammengesetzt, von letzteren wurden 13,70% durch 2%ig. Säure, 36,8% erst durch 16—18%ig. H_2SO_4 in *Glucose* verwandelt. 27,63% der Wandsubstanz erwiesen sich auch gegenüber stärkerer H_2SO_4 resistent. Durch Alkalischemelze bei 160—180° gingen 98,1—99,3% in Lsg., im unl. Teil waren weder Cellulose noch Chitin nachweisbar. Die N-haltigen Polysaccharide ließen sich durch 8%ig. NaOH von den unl. N-freien Kohlenhydraten trennen. Der unl. Rückstand repräsentiert 90,5% der gesamten als *Glucose* nachweisbaren Polysaccharide. Längere Einw. von h. 8%ig. u. 1%ig. NaOH zerstört einen Teil der durch Säure leicht hydrolysierbaren Kohlenhydrate. Die durch Säure schwer hydrolysierbaren Kohlenhydrate erwiesen sich gegen Alkali ziemlich resistent. Vorbehandlung mit verd. Säure erhöht die Angreifbarkeit durch Alkali in beträchtlichem Maße. Für das durch Säure schwer hydrolysierbare auch in h. 8%ig. NaOH nur unvollständig gel. Polysaccharid wird die Bezeichnung *Myxoglucosan* vorgeschlagen. Ein Teil des N wird schon durch 1% NaOH als NH_3 in Freiheit gesetzt. Beim Kochen mit 8%ig. NaOH u. bei der Alkalischemelze werden 18,5% des Gesamt-N als NH_3 abgespalten. Säure l. durchschnittlich 66,7% des Gesamt-N. Nach aufeinanderfolgender Einw. von h. 1%ig. NaOH, 2%ig. HCl, u. 1%ig. NaOH blieb noch 0,59% des Gesamt-N ungel. Die Ggw. von Eiweiß ließ sich nicht eindeutig feststellen. Die Biuretprobe war unsicher oder negativ. Pepsin-HCl rief dagegen die Loslösung eines Teils des N hervor, was die Anwesenheit von Protein wahrscheinlich macht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 102 bis 117. 1925.)

GUGGENHEIM.

Alexander Kiesel, *Untersuchungen über Protoplasma. Über die chemischen Bestandteile des Plasmodiums von Reticularia lycoperdon*. Das Plasmodium des Schleimpilzes *Reticularia lycoperdon* enthält : 17,85% Öl, 4,67% *Lecithin*, 0,58% *Cholesterin*, 2,74% reduzierende Kohlenhydrate, 5,32% lösliche Kohlenhydrate ohne Glykogen, 15,24% *Glykogen*, 1,78% schwer hydrolysierbares Polysaccharid, 12,00% N-haltige Extraktivstoffe, 20,65% *Eiweiß*, 8,42% *Plastin*, 3,68% *Nucleinsäure*, 1,20%

der Lecithoproteide, 5,87%, unbekannte Stoffe. (Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 149 bis 176. 1925. Moskau, Timiriaseff-Forschungsinst.) GUGGENHEIM.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

A. Blagowjeschtschenski und A. Beloserski, *Über die Wasserstoffionenkonzentration in wässrigen Auszügen aus den Blättern einiger Bergpflanzen*. Es wurde nach der Indicatorenmethode (Neutralrot) die p_{H} in wss. Auszügen zahlreicher Pflanzen bestimmt. Auf der Höhe von 1400 m beträgt p_{H} durchschnittlich 3,68, auf der Höhe 2400 m durchschnittlich 3,33. (Bull. de l'Univ. de l'Asie centrale (Tachkent) 7. 14—17. 1924. [russ.]) BIKERMAN.

A. Toschtschewikowa, *Über die Umwandlung der Proteine bei der Keimung der Samen*. Die Samen von *Lathyrus sinensis* L. u. *Dolichos melanophthalma* D. C. keimten im dest. W. im Dunkeln. Das Verhältnis des Gesamt-N zum Amino-N nahm zuerst ab, dann zu; es fand also zuerst vorwiegend der Zerfall des Eiweiß statt, dann die Synthese. Im wss. Auszug nimmt der Amino-N während der Keimung ständig zu, die Menge der in W. bzw. in 5%ig. NaCl l. bzw. unl. Proteine änderte sich unregelmäßig. (Bull. de l'Univ. de l'Asie centrale (Tachkent) 7. 43—45. 1924. [russ.]) BIKERMAN.

Siegfried Strucker und Friedl Weber, *Stärkeabbau in Mesophyll- und Schließzellen*. Vff. untersuchen den Einfluß von KCl u. CaCl₂ auf den Stärkegehalt in Schließzellen u. im Mesophyll von *Ranunculus ficaria* L. KCl u. CaCl₂ wirken auf den Stärkeabbau der Schließzellen antagonist., auf den der Mesophyllzellen in verschiedenem Maße. Dadurch wird die Ansicht von SCHMETZ bestätigt, nach der die Stärken der Schließzellen u. des Mesophylls in ihrem Verh. gegen Außenfaktoren sich prinzipiell voneinander unterscheiden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 43. 431—36. 1925.) TRÉNEL.

J. Bodnár, *Biochemie des Phosphorsäurestoffwechsels der höheren Pflanzen*. I. Mitt. *Über die enzymatische Überführung der anorganischen Phosphorsäure in organische Form*. Vf. gibt eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur über die Enzymologie des Phosphorsäurestoffwechsels der höheren Pflanzen u. der Hefe. Seine Unterss. bestätigen, daß wie in der Hefe auch im Erbsenmehl (Viktoriasorte) ein Enzym vorhanden ist, das zugesetztes Na₂HPO₄ in organ. Form, wahrscheinlich in einen Phosphorsäureester, überzuführen vermag. Bei 20—21° waren durch 5 g Erbsenmehl nach 3 Stdn. 5,9, nach 6 Stdn. 13,8 u. nach 24 Stdn. 50,2 mg, bei 30° nach 6 Stdn. 24,9 mg anorgan. gebundenes P₂O₅ in die organ. Form übergeführt. Durch Hitze sowie durch Extraktion mit CH₃OH wird das Mehl inaktiviert. (Biochem. Ztschr. 165. 1—15. 1925. Budapest, Debrecen, Szeged.) LOHMANN.

J. Bodnár und Piroška Hoffner, *Beiträge zur biochemischen Kenntnis der postmortalen Pflanzenatmung*. Die Mehle gut keimender Erbsen- (Viktoriasorte) u. Lupinensamen wurden mit wenig W. durchfeuchtet u. die Atmungsprodd. bestimmt. In Luft wurde unabhängig von der Versuchsdauer (6—20 Stdn.) mehr CO₂ u. A. gebildet als in H₂. Das Verhältnis A.:CO₂ der anaeroben Atmung der Mehle stimmte mit dem der alkoh. Gärung der Hefe überein. A.- u. CO₂-Ausscheidung werden durch KH₂PO₄ stimuliert. — Das thermolabile Enzym der Mehle kann durch Dialyse durch Pergamentpapier von dem thermostabilen Coenzym getrennt werden. Die Atmung des Rückstandes ist fast Null. Wss. aufgekochter Mehlextrakt aktiviert den Rückstand u. stimuliert das native Mehl. — Erbsen-, Lupinen- u. Weizenmehl enthalten wie ihre wss. Extrakte die Carboxylase. Neben der zum Teil gesteigerten Atmung konnte durch Zusatz von Brenztraubensäure u. brenztraubensaurem Na dementsprechend Acetaldehyd nachgewiesen werden. Bei Erbsenmehl gelingt der Nachweis jedoch nur in schwach saurer Lsg., da hier in schwach alkal. die Umwandlung des Acetaldehyds, wahrscheinlich in A. u. Essigsäure,

durch Wrkg. einer Aldehydmutase intensiver ist als bei den anderen Mehlen. — Die Wrkg. von Trockenhefeextrakt auf die Mehle u. ihre Extrakte entspricht der des brenztraubensäuren Na. Neben vermehrtem CO₂ entsteht ebenfalls Acetaldehyd. Das Coenzym der Hefezymase kann das der Samenpflanzenzymase nicht ersetzen. Vff. führen die stimulierende Wrkg. des Trockenhefeextrakts auf die postmortale Pflanzenatmung daher nicht auf ein Enzym, sondern auf einen Gehalt des Extrakts an solchen Substanzen (Brenztraubensäure?) zurück, aus welchen durch die Einw. der Pflanzenmehlearboxylase CO₂ u. Acetaldehyd entstehen können. (Biochem. Ztschr. 165. 145—67. 1925. Budapest, Debrecen, Szeged.) LOHMANN.

Shigeru Komatsu und Choji Tanaka, *Über die Chemie der japanischen Pflanzen*. III. *Chemische Entwicklung im Wachstum von Bambusschößlingen*. (II. vgl. KOMATSU u. UEDA, *Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto*. Serie A. 7. 7; C. 1924. I. 922.) Im Juni gesammelte Bambusschößlinge wurden in je 5 Teile zerschnitten u. analysiert. Nachdem die Feuchtigkeit bestimmt war, wurden im wss. Extrakt bestimmt: reduzierende Zucker (mit Fehlingscher Lsg.), Pentosen (Dest. mit HCl, Best. des Furfurols mit Phloroglucin), Hexosen (Differenz der gesamten reduzierenden Zucker u. Pentosen), l. N (mit konz. H₂SO₄, als NH₃), l. u. unl. Anteile. Im 95%ig.-alkoh. Extrakt des in W. unl. Rückstandes wurden die l. N-Verbb. u. Fettsubstanzen, in dem in W. u. A. unl. Rückstand Cellulose, Lignin, Pentosan, Proteine u. Asche bestimmt. Die oberen (jüngeren) Teile der Schößlinge enthalten am wenigsten Mono- u. Polysaccharide, dagegen die größten Mengen an N- u. Fettverb. Die sich hier vollziehenden chem. Umwandlungen sind dieselben wie bei der Keimung von Samen. In den unteren (älteren) Teilen sind weniger Proteine, l. N-Verbb. u. Fettverb. vorhanden, dagegen mehr Poly- als Monosaccharide (Metabolismus). Die untersten Teile enthalten Chlorophyll (Assimilation der CO₂). Der Pentosegehalt ist in allen Teilen konstant, während der Pentosanhemicellulosegehalt mit dem Alter des betreffenden Teiles ansteigt. Der Aschengehalt schwankt stark, nimmt jedoch mit dem Alter ab; am meisten Asche enthalten die Teile, in welchen die lebenden Zellen am zahlreichsten sind. (*Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto*. Serie A. 9. 1—14. 1925.) ZANDER.

Heinrich Wagner, *Beziehungen des Wachstums der Pflanzen zur physikalischen Chemie*. Darst. des „Wirkungsgesetzes der Wachstumsfaktoren“ von MITSCHERLICH an Beispielen als Sonderfall des Massenwirkungsgesetzes von GULDBERG u. WAAGE mit Polemik gegen RIPPEL. Das Wachstum der Pflanzen beruht auf Lösungserscheinungen der Nährstoffe; da die Nährstoffaufnahme an chem. Rkk. geknüpft ist, so muß sie dem Massenwirkungsgesetz folgen. Die Geschwindigkeit der Zunahme an Masse während der Vegetation ist für jede Pflanzenart spezif. u. konstant. Die mathemat. Formulierung des Gesetzes soll vorläufig nur der wissenschaftlichen Erforschung der Nährstoffaufnahme aus dem Boden dienen. Das Wachstum der Pflanzen in seiner Abhängigkeit von der Zeit wird mathemat. am besten nach BAULE als eine Funktion der Funktion der Zeit $f[\varphi(t)^n]$ ausgedrückt. (Landw. Jahrb. 62. 785—807. 1925.) TRÉNEL.

F. Boas und F. Merckenschlager, *Reizverlust, hervorgerufen durch Eosin*. Noch in Verdünnung von 1 : 640000 hebt Eosin den Geotropismus von Keimwurzeln der Gerste auf, ohne daß das Wachstum selbst gehemmt wird. Zur Auslösung des Phänomens genügt ein 2½ std. Baden in einer Eosinlsg. 1 : 10000. Stärkere Gaben schädigen die Wurzelspitze ersichtlich erst nach einigen Tagen. Das ageotrop. Wachstum tritt am besten im Dunkeln ein u. hat seine Ursache also nicht in photodynam. Wrkgg. des Eosins. *Fluorescein* zeigt dieselbe Erscheinung, jedoch erheblich abgeschwächt. *Methylviolett* ruft Reizverlust u. Wachstumshemmung hervor. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 43. 381—90. 1925. Hochsch. Weihenstephan.) TRÉNEL.

Jacques J. Bronfenbrenner und Charles Korb, *Studien über den d'Herelleschen Bakteriophagen*. IV. *Zur Einheitlichkeit des Bakteriophagen*. (III. vgl. S. 701.) Lyt. Filtrate mit Aktivität gegen Bac. dysenteriae SHIGA, B. coli, Bac. pestis caviae u. Staphylococcus zeigten verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen Änderungen der [H], auch noch dann, wenn sie wiederholten Passagen durch Kulturen anderer Bakterien als derjenigen, gegen die sie zunächst wirkten, unterzogen waren. Dies dürfte für eine Vielheit der Bakteriophagen sprechen. (Journ. Exp. Med. 42. 821 bis 828. 1925. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

F. d'Herelle, *Die Natur des Bakteriophagen*. Zusammenstellung der Erfahrungen, nach denen das bakteriophage Körperchen ein selbständiges, diskontinuierliches Wesen mit Fähigkeit der Assimilation im heterogenen Milieu u. der Anpassung, sowie den daraus folgenden Eigenschaften der Vermehrung u. der Veränderlichkeit ist. Er hat somit das Kriterium der Lebewesen u. dürfte seiner außerordentlichen Kleinheit wegen (Größenverhältnisse nahe denen des Eiweißmol.) wahrscheinlich das einfachste Lebewesen darstellen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., I. Abt. 96. 385—98. 1925. Alexandrien, Ägypt. internat. Sanitätsamt.) SP.

Waldemar Gohs, *Eine neue Theorie der Bakteriophagenwirkung und ihre Beziehung zu Immunität, Anaphylaxie und Verdauung*. II. Mitt. *Theorie der Bakteriophagenwirkung*. (I. vgl. S. 1217.) Es wird folgende Theorie aufgestellt: 1. Das d'Herellesche Phänomen ist eine Dystrophie der Bakterienzelle, die auf die anomale Tätigkeit der Zellfermente (vitale Autolyse der Zelle) zurückzuführen ist u. deren Folge der Zerfall der Zelle in ihre Bausteine (strukturspezif. im Sinne ABDERHALDENS, dem weiteren Abbau widerstehende Gruppen) bzw. partieller Zerfall des Zellplasmas (ulcerierender Prozeß) ist. Diese von außen in die Zelle eingeführten, für ihren Bau spezif. Gruppen („Lysokinase“) verankern sich infolge ihrer Affinität zu entsprechenden Teilen des Protoplasmas an diese, stören die n. Tätigkeit bzw. das Gleichgewicht der Zelle u. gewähren den X-Fermenten der Zelle den Zutritt zu den empfindlichen Gruppen des Eiweißmol., wodurch totaler oder partieller Zerfall des Protoplasmas entsteht. Die strukturspezif. Gruppen werden frei u. werden weiter von den sich vermehrenden Bakterien aufgenommen. Der Bakterienzerfall breitet sich aus, wodurch die Vermehrung des lyt. Agens entsteht. „Lysokinase“ ist ein Begriff für sämtliche aus den zerfallenden Bakterien herrührenden strukturspezif. Gruppen, welche die Affinität zu ihrer Muttersubstanz beibehalten, besteht demnach aus „Partiallysokinasen“, die verschiedenen Teilen des Zellplasmas entsprechen u. qualitativ u. quantitativ verschieden sind. — 2. Die kleinen Mengen der Lysokinasekörper wirken aktivierend auf die X-Fermente der Zelle u. verursachen deren rasche Autolyse, die großen Mengen derselben Körper hingegen hemmen die Fermenttätigkeit der Zelle. (Für diese Verschiedenheit der Wrkg. kleiner u. großer Mengen wird eine mechan. Erklärung versucht.) — 3. Der Zerfall der Bakterienzelle in ihre Bausteine entsteht durch einen fermentativen Prozeß, der bei bestimmter Konz. der Zerfallsprodd. zum Stillstand kommt, so daß die noch am Leben gebliebenen Bakterien nicht mehr weiter aufgelöst werden u. sich zu Sekundärkulturen vermehren. — 4. Lysoresistenz u. lysogene Eigenschaft der Sekundärkulturen sind auf die spezif. Adsorption (in physikal.-chem. Sinne) bzw. Verb. der Lysokinasekörper zurückzuführen. — 5. Der Zerfall der Bakterienzelle unter Wrkg. der Lysokinasekörper geht vor Erreichung der Maximalkonz. in anderer Weise vor sich als nachher. Im ersten Falle ist die Ursache des Zerfalls (mit Entstehung der Lysokinasekörper) die Aktivierung der Fermenttätigkeit, im zweiten gehen die Bakterien (ohne Entstehung jener Körper) infolge Hemmung der Fermenttätigkeit zugrunde. — 6. Die antilyt. Wrkg. der Sera ist auf die im Serum vorhandenen gegen X-Fermente der Bakterienzelle wirkenden Antifermente u. eine

cytotox. Wrg. zurückzuführen. — 7. Die Lysokinasekörper als für das Zellplasma spezif., normalerweise von der Zelle wahrscheinlich synthet. gebildete Gruppen gehören zu dem Bedarf der Zelle u. können gelegentlich (bei gedämpfter Fermenttätigkeit) als Wuchshormone (DOERR) wirken. — 8. Die mit Lysokinase beladenen Zellen gelangen in einen Ruhezustand, der auf die Abschwächung der Fermenttätigkeit zurückzuführen ist. Von einer Schleimkapsel umgeben, die große Mengen von spezif. zu dem Bedarf der Zelle gehörigen, dem weiteren Abbau widerstehenden Gruppen enthält, werden die Zellen wenig akt. u. auch wenig empfindlich gegen äußere schädliche Einflüsse, auch gegen die Angriffsstoffe des tier. Organismus (Zustand „passiver Resistenz“). (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 45. 269—95. 1925.)

SPIEGEL.

Oskar Acklin, *Zur Biochemie des Bacterium pyocyanum. Beitrag zur Frage seines Stoffwechsels und dessen Beziehungen zur intramolekularen Atmung.* NaNO₃ als einzige N-Quelle u. Na-Lactat als einzige C-Quelle ermöglichen relativ rasches u. üppiges Wachstum des B. pyocyanum. Dabei ist jeder Bestandteil der Nährlsg. von BRAUN u. CAHN-BRONNER (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., I. Abt. 86. 1. 196; C. 1921. I. 914. III. 234) lebenswichtig außer NaCl, das anscheinend nur die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung beeinflusst. Die Umsetzung der N-Verbb. erfolgt verhältnismäßig langsam, HNO₃ wird zu ca. 100% in HNO₂ übergeführt, diese anscheinend nur in geringerem Maße abgebaut. Beim Nitratabbau sollen aber auch noch alkal. Prodd., wahrscheinlich NH₃, gebildet werden. Das Alkalisichwerden der Nährlsg. spricht für Abbau der sauren Komponente bei m/10-Phosphatpuffer u. m/10-Phosphat-Carbonatpuffer, wobei die auf verschiedene p_H-Werte eingestellten Nährlsgg. nach gleichen Wachstumszeiten gleichen Endwert erreichen; m/5-Phosphatgemisch kann prakt. als konstanter Puffer angesehen werden. Wachstumsbreite p_H = 5,6—8,1, Optimum 6,4—8,1 u. höher, Optimum für Denitrifikation 7,4—9,0. In der alkal. Phase ist auch die B. des Farbstoffs begünstigt. — Für Wachstum u. Farbstoffbildung ist hauptsächlich die Art der N-Quelle (am günstigsten Pepton) maßgebend. Von C-Quellen vermag *Brenztraubensäure*, die sonst erst spät auftretende Farbstoffbildung bei Nitrat zu beschleunigen. Diese tritt unter den Dissimilationsprodd., besonders im System Nitrat-Milchsäure als Zwischenprod. auf. Von ihr aus setzt auch die assimilator. Phase ein, indem durch Kombination von ihr mit NH₃ *Alanin* gebildet wird. Andererseits erfolgt auch weitere Dissimilation zu CO₂ u. CH₃·CHO, der weiterhin zu Essigsäure oxydiert oder nach der Rk. von CANNIZZARO zu C₂H₅·OH u. CH₃·CO₂H umgelagert wird. — Im System Pepton-Milchsäure werden in 2 Tagen unter B. von viel NH₃ sowohl die biureten N-Verbb. als auch die primär vorhandenen Aminosäuren abgebaut, wobei die Millonsche Rk. liefernden gänzlich eliminiert werden. In diese Phase fällt kräftige Farbstoffbildung. Das weiterhin gebildete Bakterieneiweiß baut sich in erster Linie auf Kosten des NH₃ auf. — Für einige Systeme werden quantitative Bilanzen aufgestellt.

Die Verss. über die intramolekulare Atmung werden auf die Red. von Nitroanthrachinon begründet. Deren Größe ergibt sich nicht proportional der Keimzahl, sondern steht nur in Zusammenhang mit der Vermehrungsgeschwindigkeit. Nur unter bestimmten chem.-physikal. Voraussetzungen kann intramolekulare Atmung auf diesem Wege nachgewiesen werden. Zu diesen Voraussetzungen gehört die Abbaugeschwindigkeit in den verschiedenen Systemen; maximaler Nitroreduktionseffekt wurde in Systemen mit geringer Abbaugeschwindigkeit beobachtet, bei gesteigerter Umsetzung (Pepton) wird diese mittels Luftatmung durchgeführt. Bzgl. der Einzelheiten u. theoret. Erörterungen muß auf das Original verwiesen werden. — Schließlich wird nachgewiesen, daß B. pyocyanum auch in chem. einfachen, von albumot. N freien Kulturfl. die Virulenz u. die Fähigkeit zur B. von tox. Prodd. behält. (Biochem. Ztschr. 164. 312—70. 1925. Zürich, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

G. Mezzadrolì, *Über zuckerinvertierende Bakterien und über ihre technische Verwendung zur Herstellung von Fettsäuren, vor allem von Milch-, Essig- und Butter-säure, Aceton, Äthyl- und Butylalkohol und Mannit.* Auf Grund des Schrifttums u. eigener Verss. bringt Vf. eine Zusammenstellung von Bakterien der Coli-Gruppe, welche Zucker unter B. von Fettsäuren u. spez. Alkoholen zers. (Giorn. di Chim. ind. ed. appl. 7. 563—68. 1925. Bologne.) GRIMME.

R. Pons, *Wirkung des Yersinschen Bacillus auf die hauptsächlichsten Kohlenhydrate.* Unterss. an 16 Stämmen des Yersinschen Pestbacillus, von Menschen in Cochinchina u. Kambodscha isoliert, zeigen übereinstimmend Nichtvergärung von Lactose u. Saccharose, Vergärung von Maltose u. Glucose ohne Gasbildung. Mannit-agar wurde, ebenfalls ohne Gasentw., nur von einem Teil ($\frac{2}{3}$) der Stämme unmittelbar nach der Isolierung angegriffen, von allen nach 6-monatlicher Aufbewahrung in eihaltigem Nährboden. (Ann. Inst. Pasteur 39. 884—87. 1925. Saigon, Inst. Pasteur.) SPIEGEL.

I. Makrinow, *Untersuchungsmethoden der Milchsäureenzyme.* In Anlehnung an die Veröffentlichung von WEIGMANN (Enzykl. d. Milchwirtschaft) unterscheidet Vf. „echte“ u. „fakultative“ Milchsäurebakterien. Am Nährboden aus wss. Gersteauszug, Pepton, Milchezucker, Manganpepton, NH_4MgPO_4 , CaCO_3 , MgPO_4 u. K_2HPO_4 entwickeln die „echten“ Bakterien fast ausschließlich Milchsäure, wobei die Acidität der Lsg. auf ein bleibendes Maximum ansteigt, während die „fakultativen“ aus Eiweiß verschiedene Säuren, Ester u. Alkohole abspalten u. die hohe Acidität der Lsg. nicht lange aufrecht erhalten können. Die „echten“ Bakterien verbrauchen nur Hexosen, aus den Alkoholen nur Mannit, während die „fakultativen“ auch Pentosen, Glycerin, Erythrit usw. vergären. (Archives des Sciences biol. [russ.] 24. 217—30. 1924. St. Petersburg, Inst. f. exper. ed.) BIKERMAN.

Hugo Haehn und **Hans Berentzen**, *Stärkeabbau durch das System: Neutral-salze + Aminosäuren + Pepton. II. Zur Kenntnis der Reaktionen plasmophiler Stoffe, Zymoreaktionen.* (I. vgl. HAEBN, Biochem. Ztschr. 135. 587; C. 1923. III. 565.) Die Rk. wurde, besonders auch in der Herst. der Reagentien, so ausgearbeitet, daß stets positive Ergebnisse erreicht wurden. Die diastat. Kraft nach WOHLGEMUTH ergab sich dann in 45 Stdn. bei 40° zu 0,2. Schütteln mit CO_2 , H_2 , Leuchtgas behindert, solches mit Luft beschleunigt die Hydrolyse. Thynol wirkt etwas hemmend, CHJ_3 bei Erhaltung völliger Sterilität nicht. Die Mitwrkg. etwa in der Stärke noch vorhandener Amylase konnte durch Verss. mit gründlich gereinigten Stärkesorten ausgeschlossen werden. Amylose wurde durch das „Normalsystem“ ziemlich gut abgebaut, Amylopektin dagegen nur in ganz geringem Maße. Es scheint also jenem System die für Amylase charakterist. verflüssigende Kraft für Pektine zu fehlen. Demgemäß wurde Biedermannsche Stärkelsg. bereits in 3 Stdn. bis zum Verschwinden der J-Rk. abgebaut. Eine weitere Aktivierung des „Normalsystems“ gelang nicht durch Zusatz verschiedener organ. Stoffe, weder oberflächenaktiver noch ausgesprochen physiol. wirksamer. Es wurde ferner der katalyt. Charakter des Systems durch den Nachweis, daß eine gewisse Hydrolyse auch ohne dasselbe stattfindet, begründet, u. es wurden Verss. zur quantitativen Best. der Abbauprodd. angestellt. (Chemie d. Zelle u. Gewebe 12. 286—316. 1925. Berlin, Inst. für Gärungsgewerbe.) SPIEGEL.

Otto Meyerhof, *Über den Einfluß des Sauerstoffs auf die alkoholische Gärung der Hefe.* (Naturwissenschaften 13. 980—84. 1925. — C. 1926. I. 702.) JOSEPHY.

Otto Warburg, *Über die Wirkung der Blausäure auf die alkoholische Gärung.* Durch Messung der Adsorption von Acetonitril u. HCN an Mercksche Blutkohle u. Best. der gärungshemmenden Wrkg. der HCN auf lebende Hefe u. Hefesaft nach v. LEBEDEV wurde gefunden, daß die gärungshemmende Wrkg. von $\frac{1}{100}$ -n. HCN etwa 200-mal stärker ist als ihrer Adsorptionskonstante entspricht. Die

Hemmung ist in lebender Hefe (50—90%) geringer als im Preßsaft (90%). HCN wirkt also nicht unspezif. wie die Narkotica auf die Gärung ein, sondern chem. (Biochem. Ztschr. 165. 196—202. 1925. Kaiser WILHELM-Inst. f. Biologie, Berlin-Dahlem.) LOHMANN.

J. Bodnár, Charlotte Szepessy und Johann Ferenczy, *Die Anwendung der Neubergschen Acetaldehydabfangmethode bei der alkoholischen Gärung höherer Pflanzen.* Nach früheren Unterss. der Vf. wird der Befund von NEUBERG u. GOTTSCHALK (Biochem. Ztschr. 160. 256; C. 1925. II. 1452), daß bei der anaeroben Atmung von Erbsensamen *A.* über Acetaldehyd gebildet wird, bestätigt. (Biochem. Ztschr. 165. 16—22. 1925. Budapest, Debrecen, Szeged.) LOHMANN.

Carl Neuberg und Genia Perlmann, *Verlauf der alkoholischen Zuckerspaltung in Gegenwart von Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff.* Für die Verss. wurden frische ober- u. untergärrige Hefen u. Preßsäfte nach v. LEBEDEV verwendet. H₂S u. HCN hemmen deutlich die Wrkg. der Hefezymase, die aber selbst im H₂S-Strom u. bei $\frac{1}{50}$ -n. KCN nicht zum Verschwinden gebracht wird. Die Zeitdauer der völligen Vergärung einer zugesetzten Zuckermenge ist bei Zusatz von H₂S etwa 5mal, bei HCN etwa 10mal größer als ohne Zusatz. Es ist unentschieden, ob die Schädigung am eigentlichen Hauptträger der Fermentwrkg. oder an begleitenden Hilfsstoffen ansetzt. (Biochem. Ztschr. 165. 238—44. 1925. Kaiser WILHELM-Inst. f. Biochemie, Berlin-Dahlem.) LOHMANN.

Erwin Negelein, *Über die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf chemische Vorgänge in Zellen.* 10^{-5} -n. H₂S hemmt die Atmung gärender Hefe völlig, 10^{-6} -n. H₂S ist ohne deutliche Wrkg. Auf die Gärung selbst wirkt erst eine Konz. von $6 \cdot 10^{-3}$ -n. H₂S ein. Es gelingt so, mit Hilfe von H₂S die Atmung der Hefe von ihrer Gärung zu trennen. HCN hebt die Hefeatmung in einer Konz. von 10^{-4} Mol./l auf. — Bei der Chlorella wird die CO₂-Assimilation von 10^{-6} m, die Nitrat-assimilation von 10^{-4} m H₂S vollkommen gehemmt; dagegen wird ihre Atmung, ebenso wie durch HCN, durch 10^{-4} m H₂S beschleunigt. Es besteht also ein weitgehender Parallelismus zwischen der Wrkg. von H₂S u. HCN. (Biochem. Ztschr. 165. 203—13. 1925. Kaiser WILHELM-Inst. f. Biologie, Berlin-Dahlem.) LOHMANN.

N. L. Söhngen und K. T. Wieringa, *Permeabilitätsbestimmung mit Saccharomyces cerevisiae. (Preßhefe der Ned. Gist- en Spiritusfabriek.)* Um den Transport des W. in die Zelle u. aus ihr genau zu messen u. auch das Imbibitionswasser in der Zellwand zu bestimmen, schien der Weg geeignet, der Fl. eine Verb. zuzufügen, die nicht in die Zelle eindringt, den osmot. Druck der Fl. nicht nennenswert beeinflusst u. leicht quantitativ bestimmt werden kann, auch durch die Zelle nicht adsorbiert wird. Nachdem Verss. mit zahlreichen Farbstoffen, die teils adsorbiert wurden, teils ihre Farbe änderten, so daß colorimetr. Best. unmöglich wurde, u. mit Stärke, die an der Oberfläche der Hefezellen adsorbiert wird, gescheitert waren, erwies sich Gelatine als geeigneter Stoff. Verschieden konz. Lagg. von Lactose oder NaCl, zum Teil auch von Harnstoff in 0,5%ig. Gelatinelsg. wurden mit gewogenen Mengen Hefe verrieben u. dann sofort oder nach variierenden Zeiten abzentrifugiert, auf Gehalt an Gelatine u. dem anderen gelösten Stoff untersucht. Pro g Hefe mit einer Oberfläche von 1 qm diffundieren in 48 Stdn. ca. 0.25 mg NaCl u. 3,2 mg Harnstoff, die Diffusionsgeschwindigkeit beträgt für letzteren während der ersten 24 Stdn. 2,2 mg, während der letzten 1 mg pro g Hefe. Das Imbibitionswasser zeigte wechselnde Werte. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 999—1003. 1925. Wageningen, Landbouwhoogeschool.) SPIEGEL.

E₄. Tierchemie.

Hans Fischer, Hans Hilmer, Fritz Lindner und Bruno Pützer, *Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine. XVIII. Mitt. Chemische Befunde bei einem Fall von Porphyrin-*

nurie (PETRY). (XVII. vgl. S. 957). Bei der chem. Unters. der Leiche des Porphyrinurikers PETRY konnten aus den meisten Organen *Porphyrine* in kristallisiertem Zustande isoliert werden. In der mahagonibraunen Haut ließ sich jedoch kein Porphyrin nachweisen. In den Knochen fand sich *Uroporphyrin*, jedoch kein Koproporphyrin. Injiziert man Uroporphyrin einem Kaninchen, so fixiert es sich vorzugsweise an den Knochen, 0,05 g genügen, um die Knochen eines 170 g schweren Meer-schweinchenskelettes zu färben. Mit Koproporphyrin erhält man keine Färbung. Das Knochenmark enthielt Uro- u. *Koproporphyrin*, ca. 0,06% Fe, u. viel Eiweiß. Im Knochenmark, in der Galle u. im Knochen ließ sich spektroskop. ein Streifen bei 644,3 (in Ac; 25% HCl bei 628) feststellen, wahrscheinlich von primär vorhandenem Kämmererporphyrin herrührend. An verschiedenen Stellen fanden sich Cu-Salze der Porphyrine. Die Galle enthielt reichlich Koproporphyrin, neben den n. Gallenfarbstoffen Bilirubin u. Bilicyanin, das Blut n. Häm-in, Koprohäm-in nur unsicher, dagegen Koproporphyrin, kein Uroporphyrin. Koproporphyrin fand sich in fast allen Organen, im Darm zum Teil als Cu-Salz. Die Milz war besonders groß u. enthielt Koproporphyrin, einen bei alkal. Rk. flüchtigen grünen Farbstoff mit Absorptionsstreifen I 578,0, II 559,9, III 533,3, IV 494,5, einen in Ä. unl. braunen Farbstoff. Leber u. Niere enthielten Uroporphyrin, wenig Kopro- u. *Kämmerers Porphyrin*, Cu-Salz aber kein Koprohäm-in. Trotz dem relativ geringen Blutfarbstoffgehalt des frischen Muskels bildeten sich bei der Fäulnis beträchtliche Mengen von Porphyrin, wahrscheinlich Hämatorporphyrin, da Koproporphyrinester nicht isoliert werden konnte. Die früher vertretene Anschauung, daß bei der Porphyri-nurie die Porphyrine allein durch Abbau des Muskelfarbstoffs entstünden, kann nicht in vollem Umfang aufrecht erhalten werden, wahrscheinlich liegt die Haupt-bildungsstätte der Porphyrine im Knochenmark, indem n. Häm-in unter Abspaltung von Fe in Kämmerers Porphyrin übergeht, das dann weiter in Koproporphyrin u. Uroporphyrin übergeführt wird. Bei der Porphyrinurie wäre dann dieser n. Pro-zeß patholog. gesteigert. Gegen diese Auffassung spricht das, wenn auch weniger reichliche V. von ionisiertem Fe in der Milz, Leber, Lymphdrüsen, Pankreasdrüse, Niere u. Muskulatur u. die Unwahrscheinlichkeit eines derartig allgemeinen Hämoglo-binzerfalls. Es scheint daher nabeliegend anzunehmen, daß bei der Porphyri-nurie die n. Hämoglobinsynthese im Knochenmark beim Uro- u. Koproporphyrin stehen bleibt. Ob bei dem analysierten Porphyrinuriker Koprohäm-in anwesend war, wird unentschieden gelassen, da kristall. Koprohäm-in nicht isoliert werden konnte, dagegen sind Anhaltspunkte für dessen V. im Blut, Lunge u. Leber gegeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 44—101. 1925. München, Techn. Hoch-sch.)

GUGGENHEIM.

P. A. Levene, *Die Mucoproteine der Schnecken, Helix aspersa und Helix pomatia*. Die alte Angabe von HAMMARSTEN (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 36. 373 [1885]), daß im Schleim u. Fuß der Schnecke einerseits, im Körpergewebe andererseits 2 verschiedene Typen von kohlenhydrathaltigen Proteinen vorhanden sind, wird im wesentlichen bestätigt. Das *Mucoprotein des Schleims* gehört zu der Gruppe, die sich von *Mucoitinschwefelsäure* ableitet; eine Substanz von deren Eigen-schaften wurde eiweißfrei u. bis auf Verlust eines Teiles ihres H_2SO_4 -Radikals unverändert isoliert, gab bei teilweiser Spaltung ein Disaccharid, *Mucosin*, u. bei völliger Spaltung *Chitosamin* u. eine flüchtige Säure in einer Menge, die $1 C_2H_5O$ auf 1 N entspricht, bei Dest. mit HCl *Furfurol*. Die Ausbeute an diesem aus Mucosin entsprach der Theorie von gleichen Verhältnissen von Glucuronsäure u. Chitosamin, doch ist es zweifelhaft, ob es sich wirklich um Glucuronsäure oder um Galakturon-säure oder eine andere Verb. dieses Typus handelt. Die fräglich Substanz ist gleich allen anderen Mucoitinschwefelsäuren unl. in organ. Lösungsm. mit Ein-schluß von Eg., in W. u. Alkalien, l. in starken Mineralsäuren. Sie ist in diesen

Lsgg. rechtsdrehend. Glucuronsäureprobe mit Naphthoresorcin positiv, Fehlingsche Lsg. erst nach Spaltung reduziert. — Das komplexe Kohlenhydrat, das aus dem *Mucoprotein des Fufes* isoliert wurde, glich demjenigen aus dem Schleime, enthielt aber eine kleine Menge eines anderen Polysaccharids, das reichlicher im *Schneckenkörper* vorhanden ist u. wohl dem *Sinistrin* HAMMARSTENS entspricht, vermutlich nicht so rein wie von diesem erhalten wurde. Es war wl. in W., ll. in starken Mineralsäuren, auch in gewissem Grade in Alkalien. Die Lsgg. waren meist zu opak, um zuverlässige Best. des Drehungsvermögens zu gestatten; so weit eine Ermittlung möglich war, erschien die Substanz rechtsdrehend, einige Male inaktiv. Ggw. kleiner Mengen N u. S zeigte, daß noch etwas Mucoitinschwefelsäure zugegen war. Die Spaltung ergab maximal 60% (als Glucose berechnet) eines Monosaccharides, daß sich als Galaktose erwies, u. 20—30% Essigsäure, die Substanz kann mit Recht als „tier. Gummi“ bezeichnet werden. Sie wurde auch aus dem h. wss. Auszug, aus dem „Glucoprotein“ HAMMARSTENS nach dem Verf. von PFLÜGER u. NERKING gewonnen. Da HAMMARSTEN bei der Spaltung dieses Prod. Glykogen erhielt, hängt dessen Ggw. vielleicht von dem Ernährungszustande der Tiere ab. Möglicherweise ist auch in den Geweben ein zweites Polysaccharid vorhanden (das aus den Spaltprodd. gewonnene Phenylsazon war häufig opt.-inakt. u. vom F. 202°), doch konnte nach Oxydation mit HNO₃ nur Schleimsäure mit Sicherheit isoliert werden. — Die Unterss. wurden hauptsächlich an *Helix aspersa* durchgeführt, die weniger eingehenden an *H. pomatia* zeigten Übereinstimmung. (Journ. Biol. Chem. 65. 683—700. 1925. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.)

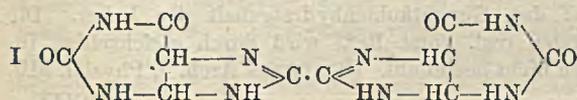
SPIEGEL.

Jean Verne, *Neue Pigmentprobleme*. I. *Die Melanogenese*. Ausgewählte Kapitel über die chem. Einteilung der Pigmente u. die Melaninbildung (Melanogenese) in chem. u. histolog. Beziehung aus einem in Druck befindlichen Buch des Vfs.: Die Pigmente im tier. Organismus: Chemie, Morphologie, Physiologie, Ethologie. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 36. 631—43. 1925.)

LOHMANN.

Heinrich Wieland und Clemens Schöpf, *Über den gelben Flügelfarbstoff des Citronenfalters (Gonepteryx rhamni)*. Für die Pigmente der Schmetterlingsflügel wird der Name *Lepidopterine* oder allgemeiner *Pterine* vorgeschlagen, der Flügelfarbstoff des Citronenfalters als *Xanthopterin* bezeichnet, da die Elementaranalyse auf Xanthin + H, C₈H₈O₂N₄, stimmende Werte ergibt. Die Eigenschaften des

Körpers lassen auf ein Polymeres schließen. Vff. ziehen Formel I in Erwägung. — Der Farbstoff wurde in der Weise iso-



liert, daß die Flügel von 500 *Gonepteryx rhamni* (Gewicht 7,4 g) mittels Ä. von Fetten u. Wachsen befreit, dann mit NH₃-Lsg. extrahiert wurden. Durch Eindunsten über KOH u. H₂SO₄ wird das Xanthopterin neben viel amorpher Substanz erhalten, die mit W. weggele. wird. Durch Lösen in HCl u. Ausfällen mit Na-Acetat wird der Farbstoff gereinigt. Krystallisiert wird er aus dem Ba-Salz gewonnen, das aus der Lsg. des amorphen Xanthopterins in NH₃ u. Ba(OH)₂ dargestellt wird. Man löst das Ba-Salz in HCl u. fällt es mit Na-Acetat aus. — *Xanthopterin*, (C₈H₈O₂N₄)₂. Orangebraune runde Aggregate. Färbt sich von 270° ab langsam dunkler, verliert dann die gelbe Farbe, verkohlt sehr langsam von etwa 360° ab, ist bei 410° noch nicht geschmolzen. Gibt beim Abdampfen mit HNO₃ Murexidrk., ist oxydierbar, reduzierbar, l. in verd. NH₃ u. NaOH, in überschüssiger 2-n. HCl, unl. in k. W., l. in h. W. mit grüner Fluorescenz. — *Ba-Salz*, C₈H₈O₂N₄ · Ba + 3H₂O. Nadeln. (Abbildungen des Xanthopterins u. des Ba-Salzes des Xanthopterins im Original.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2178—83. 1925. Freiburg, Univ.)

SCHUSTER.

Zdenko Stary, *Über die Elementarzusammensetzung des Haares*. Gewaschenes u. entfettetes Haar, sowie gewaschenes u. nach Pepsin- u. Trypsinbehandlung mit A. extrahiertes Haar, ergab nach dem Trocknen bei 110° für C 49,73—50,72%, für H 6,37—6,81%, für N 16,15—16,55%, was nicht übereinstimmt mit den von RUTHERFORD u. HAWK (Journ. Biol. Chem. 3. 459; C. 1908. I. 967) angegebenen Werten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 202—04. 1925. Prag, Univ.) GUGGENHEIM.

Hans Schmalfuß und Hans Werner, *Über das Hautskelett von Insekten*. I. Mit k. u. sd. W. sowie mit sd. A. ließen sich aus Flügeldecken des Maikäfers Extrakte gewinnen, in denen mittels der FeCl₃-Probe sowie mit Fermentprüfstreifen vom Mehlkäfer u. vom Pfauenauge die Ggw. von *o*-Dioxybenzolen nachzuweisen war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2763—64. 1925.) SPIEGEL.

E₆. Tierphysiologie.

Tomio Fukui, *Über den Kohlenhydratverlust der Leber hyperthyreoidisierter Ratten*. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Wertbestimmung von Schilddrüsenpräparaten. Verfütterung von entfetteter Schilddrüsensubstanz, einem daraus durch Alkali einw. gewonnenen in W. l. Präparat, von Jodalbacid, Thyreoglandol (ROCHE, Grenzach), Thyreoidetabletten RICHTER, Thyraden, Jodothyrim, Thyreoidin FREUND u. REDLICH sowie MERCK, Thyreosan an Ratten; es tritt konstant Abnahme des Gesamtkohlenhydratwertes der Leber ein, nur Thyreoglandol Grenzach u. Thyreoidetabletten RICHTER mit auffallend geringem Jodgehalt waren unwirksam. NaJ hat auf den Kohlenhydratgehalt der Leber keinen Einfluß. Auf Grund der Einw. auf die Leber läßt sich eine Wertbestimmungsmethode ausarbeiten. Auf den Gesamtkohlenhydratwert in den Muskeln ist Verfütterung von Schilddrüsensubstanz ohne Einfluß. Zwischen Jodgehalt u. Wirksamkeit der einzelnen Präparate besteht im allgemeinen kein Parallelismus. Auch Jodalbacid, eine jodhaltige Eiweißverb. wirkt wie Schilddrüsenpräparate; allerdings war der Jodgehalt hier ein mehrfacher der anderen Präparate. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 210. 410—26. 1925. Wien, Physiol. Inst.) WOLFF.

Tomio Fukui, *Zur Frage einer Beziehung der Hypophyse zum Kohlenhydratstoffwechsl.* Injektion von Vorder- oder Hinterlappenextrakten (Pituglandol, Hypophysin, Pituitrin, Vorderlappenextrakt Sanabo) hat bei n. gefütterten Kaninchen keinen merklichen Einfluß auf den Gesamtkohlenhydratgehalt der Leber. Die Wrkg. von Schilddrüsenpräparaten (vgl. vorst. Ref.) wird durch gleichzeitige Injektion von Hypophysenextrakten nicht beeinflusst. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 210. 427—31. 1925.) WOLFF.

Wilhelm Weitz und Wilhelm Kissling, *Über die Rolle des Kochsalzes in der Diät der Hyperaziden*. Aus den Verss. der Vf. geht hervor, daß NaCl die Sekretion des Magens herabsetzt u. nur bei stärkerer Konz. in geringerem Grade die Magenentleerung verzögert. Demnach sollte bei Hyperacidität der NaCl-Genuß nicht eingeschränkt werden. (Münch. med. Wehschr. 72. 2177—78. 1925. Tübingen, Univ.) FRANK.

E. Speranskaja-Stepanowa, *Zur Physiologie der Hautdrüsen des Frosches*. III. *Über den Mechanismus der Wirkung von BaCl₂ auf Hautdrüsen bei allgemeiner und lokaler Sekretion*. Die Einspritzung von BaCl₂-Lsg. in die Lymphe eines Frosches ruft eine erhöhte Tätigkeit der Hautdrüsen des ganzen Körpers hervor. Das BaCl₂ wirkt dabei nicht humoral, sondern durch Erregung des Rückenmarks. Die in der Nähe des Impfortes stattfindende „lokale“ Sekretion wird gleichfalls nur zum geringen Teil durch direkte Wrkg. des BaCl₂ auf die Drüsen, hauptsächlich aber auf dem Nervenwege erregt. (Archives des sciences biol. [russ.] 24. 179 bis 192. 1924. St. Petersburg, Inst. f. exper. Med.) BIKERMAN.

H. Beumer und B. Kornhuber, *Über die Wirkung des Dijodtyrosins im Stoffwechsel und bei Myxödem*. Klin. Verss. mit Jodgorgon (Herst. Fa. KATHE), einem 3,5-Dijodtyrosin. Weder im Stoffwechselvers. noch bei klin. Prüfung zeigte das Dijodtyrosin Wrkgg., die denen des Schilddrüsensekrets ähnlich sind. Das Jodgorgon kann daher nicht als Ersatz von Schilddrüsenpräparaten dienen. (Münch. med. Wechschr. 72. 2057. 1925. Königsberg, Univ.) FRANK.

G. Schkawera und B. Ssentjurin, *Über die Wirkung des Adrenalins auf Blutgefäße zu verschiedenen Zeiten seiner Anwesenheit im Gewebe*. Der durch Blutgefäße eines überlebenden isolierten Organs (Ohrmuschel des Kaninchens, Niere des Hundes) strömenden Ringer-Lockeschen Fl. wird Adrenalin zugesetzt u. darauf die Strömungsgeschwindigkeit, die von der lichten Weite der Blutgefäße abhängt, bestimmt. Die stärkste vasomotor. Wrkg. übt das Adrenalin im Anfang aus (Stadium des Eintretens ins Gewebe), bei weiterer Wrkg. des Adrenalins dehnen sich die Gefäße wieder aus (Sättigungsstadium der Gewebe); wird nun eine adrenalinfreie Lsg. durchgeleitet, die das Adrenalin ausspült, so tritt — bei hohen Konz. der vorher benutzten Adrenalinlsg. — eine neue Kontraktion ein (Austretenstadium), die meist lange dauert, was die Trägheit bezeugt, mit der das Gewebe das aufgenommene Adrenalin freigibt. (Archives des Sciences biol. [russ.] 24. 249—57. 1924. St. Petersburg, Inst. f. exper. Med.) BIKERMAN.

Alexander Palladin und Wera Tichwinskaja, *Zur Frage der Wirkung des Adrenalins auf die Stickstoff-, Kreatinin- und Kreatinausscheidung*. Tägliche Adrenalininjektionen in allmählich steigenden Dosen sind bei n. ernährten Kaninchen ohne Einfluß auf die Ausscheidung des Gesamt-N u. Kreatinins; bei 2-mal täglicher Injektion mit rasch erhöhten Einzeldosen werden die genannten Substanzen vermehrt ausgeschieden, außerdem tritt Kreatin im Harn auf. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 210. 436—41. 1925. Charkow, Forschungsanst. f. Biochem.) WOLFF.

H. Zwaardemaker, *Durch l-Adrenalin nach der Alphaseite und durch d-Adrenalin nach der Betaseite verschobener Ausschlag in radiophysiologischen Gleichgewichten*. Die Überschrift gibt den Inhalt gut wieder. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 872—73. 1925.) SPIEGEL.

Emil Aberhalden und Ernst Gellhorn, *Vergleichende Versuche über die Wirkung von l- und d-Adrenalin unter verschiedenen Bedingungen auf den Gaswechsel normaler und thyreopriver Mäuse*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 154; C. 1925. I. 550.) d- u. l-Adrenalin rufen nach subcutaner Injektion qualitativ die gleiche Änderung des Gaswechsels hervor. In kleinen Konz. wird der O₂-Verbrauch gesteigert, in großen unter gleichzeitigem Abfall der Körpertemp. vermindert. Quantitativ bestehen aber große Unterschiede, da l-Adrenalin 10mal so stark wirkt wie d-Adrenalin. Durch häufige Injektionen von d- oder l-Adrenalin tritt Gewöhnung für l-Adrenalin ein, so daß an sich tödliche Gaben nur die sonst für kleine Adrenalinmengen charakterist. Stoffwechselsteigerung hervorrufen. Die Adrenalinresistenz ist nach Schilddrüsenentfernung bedeutend gesteigert. Durch Ermüdung der Tiere wird die Giftigkeit von Adrenalin erheblich gesteigert, wobei wiederum thyreoprive Tiere sich resistenter zeigen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 210. 462 bis 476. 1925. Halle, Physiol. Inst.) WOLFF.

S. van Creveld und E. van Dam, *Der Einfluß, den alkoholische Pankreasextrakte (Insulin) auf die Art ausüben, in der die Nieren auf Traubenzucker reagieren*. Wenn man bei Durchströmung von Froschnieren zu genau äquilibrierten Lsgg. von Salzen alkoh. Extrakt von Froschpankreas (nach Einengung) oder Insulin hinzufügt, läßt die Niere erst bei höheren Zuckerkonz. als n. Zucker hindurchtreten. Das gleiche wurde bei Fröschen gefunden, denen der Extrakt einige Zeit vor dem Tode injiziert worden war. — Die Ursache liegt nicht in einer Bindung des Zuckers an irgend einen Stoff, auch nicht in einer stereometr. Umlagerung des Traubenzucker-

mol., durch die die opt. Drehung vermindert wird u. die Nierenpermeabilität etwa verringert würde. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 10. 323—39. 1925. Groningen.) MÜLLER.

O. Pico-Estrada, V. Morera und E. Althaus, Wirkung von Insulin auf die Glykolyse in vitro. Bei Tierblut war die Glykolyse in vitro bei 37° viel stärker (15%), wenn die Tiere Insulin bekommen hatten, als n. (7% in 5 Stdn.). — Bei Blutzuckerwerten unter 0,5% war die n. Glykolyse 20, unter 0,5%₀₀ 11,5%. (C. r. soc. de biologie 93. 971. 1925. Rosario.) MÜLLER.

N. Piccaluga und S. Cioffari, Wirkung von Insulin auf Tumorentransplantate. Bei mit Tumorgewebe geimpften Mäusen bewirkt Insulin anfangs eine Verzögerung des Tumorenwachstums; doch eignet sich eine chron. Insulintherapie nicht etwa ohne weiteres zur Behandlung von Tumorkranken. Diese Verhältnisse sind noch zu wenig geklärt. (C. r. soc. de biologie 93. 1118—19. 1925. Buenos-Aires.) MÜ.

B. Wernicke, E. Savino und C. Scotti, Wirkung von Insulin auf die Reaktion des Blutes beim Kaninchen. (Vgl. C. r. soc. de biologie 92. 896; C. 1925. II. 477.) Nach Injektion von 3 klin. Einheiten Insulin steigt p_H um etwa 0,20 beim Kaninchenblut. Ursache ist Hyperventilation bei den hypoglykäm. Krämpfen. Wenn durch Traubenzucker die Krämpfe gleichzeitig verhindert werden u. die Hypoglykämie beseitigt wird, tritt doch Steigerung der p_H um 0,17 ein. (C. r. soc. de biologie 93. 1120. 1925. Buenos-Aires.) MÜLLER.

Ernst Laqueur und S. E. de Jongh, Über die individuelle Empfindlichkeit der Kaninchen gegen Insulin. Zugleich ein Beitrag zur Eichung der Präparate. In 543 Einzelinjektionen an 136 Kaninchen wurde festgestellt, daß beim gleichen Individuum die Abweichungen in der Intensität der Blutzuckersenkung u. im Auftreten von Krämpfen nach der gleichen Insulindosis unter genau gleichen äußeren Bedingungen u. bei genau gleicher Ernährung recht bedeutend sein können. Möglicherweise spielen klimat. Einflüsse mit. — Interindividuelle Unterschiede sind bei Verss. am gleichen Tage nicht so groß wie an verschiedenen Tagen. — Die Abweichungen sind bei jedem Insulinpräparat in gleicher Höhe zu finden. — Man sollte also Arbeiten über Insulin, die mit wenigen Kaninchen gemacht sind, überhaupt nicht mehr beachten. (Biochem. Ztschr. 164. 308—37. 1925. Amsterdam.) MÜLLER.

Ernst Laqueur und S. E. de Jongh, Über Bestimmung der Wirkungsstärke von Insulin (Eichung) und die neue klinische Einheit. (Vgl. vorst. Ref.). Eichung eines unbekanntes Präparates: Viele Kaninchen zur gleichen Zeit mit der gleichen Dosis behandeln. Wechseln der Dosen u. Tage. Charakteristicum bleibt die Tiefe der Blutzuckersenkung auf 45 mg-% (0,40—0,49). Krämpfe treten meist bei 30 mg-% ein. Als erledigt kann die Eichung gelten, wenn 15 von 20 Tieren bei der gleichen Dosis bis an die Krampfgrenze kommen u. der Rest auch deutliche Blutzuckersenkung aufweist. Doch verläuft die Eichung selten so glatt. Man wird gelegentlich alle Verss. eines Tages ausschalten müssen. — Nacheichung: Je 6 Tiere an 2 aufeinander folgenden Tagen u. je 3 Tiere mit der Krampfgrenzdosis u. der eines Standardpräparates in 1 cem spritzen. Wiederholung nach 8 Tagen mit den gleichen Tieren, die umgetauscht werden. Die Abweichungen dürfen nicht mehr als 10% betragen. Klinische Einheit: 1/8 mg des internationalen Standardpräparats. Dies ist 1/20 mg. 1 cem enthält dann 20 Einheiten. Man soll angeben, wie viele Tiere zur Eichung benutzt sind u. wie viele die Krampfgrenze erreichten. (Biochem. Ztschr. 164. 338—43. 1925. Amsterdam.) MÜLLER.

Ernst Laqueur und S. E. de Jongh, Verhältnis von Dosis und Blutzuckersenkung (Konzentrationswirkungskurve) und Schwellenwert des Insulins. (Vgl. vorst. Ref.). Es gibt keine Beziehung zwischen Dosis u. Wrkg. schlechthin, sondern nur

zwischen Dosis u. dem Grade einer bestimmten Wirkungsart bei bestimmter Zuführungsform u. der gleichen Tierart. So kann man Blutzuckersenkung nicht mit Beseitigung der Glykosurie eines Diabetikers vergleichen. — Dann kann beim Blutzucker nur der Beginn der Senkung oder die Zeit des Tiefstandes oder die Dauer der Senkung verglichen werden. — Vff. benutzten nur den tiefsten Stand innerhalb von 4 Stdn. als Kriterium. — In 144 Verss. mit $\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ Einheiten an den gleichen 24 Tagen fanden sie einen sehr flachen Verlauf der Blutzuckerkurve. Besondere Abweichungen wurden ausgeschaltet. — Als Schwellenwert des gesunden nüchternen Menschen wird die kleinste Dosis angesehen, die innerhalb 2 Stdn. pro ccm eine Blutzuckersenkung von 0,06—0,15 mg hervorbringt. (9 Personen mit individuellen Differenzen bis 400%). — Auch beim Diabetiker bewirkt die Schwankung im Schwellenwert große Differenzen in der Wirkungsstärke. (Biochem. Ztschr. 164. 344—56. 1925. Amsterdam.) MÜLLER.

A. Grevenstuk, S. E. de Jongh und Ernst Laqueur, *Über den Einfluß von Kohlenhydraten, Fetten und Eiweiß auf die Empfindlichkeit gegen Insulin*. (Vgl. vorst. Ref.) An Ratten wird die Insulinwrkg. beurteilt durch die Größe der Temp.-Senkung. Kohlenhydratkost erhöht die Empfindlichkeit, Fettreichtum kann sie vermindern. Doch ist die Beziehung nicht ganz einfach u. nicht klar zu übersehen. — Die Empfindlichkeit desselben Individuums wechselt stark (vgl. ABDERHALDEN u. WERTHEIMER, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 203. 439. 205. 547; C. 1924. II. 500. 1925. I. 547. GIGON, Ztschr. f. klin. Med. 101. 17; C. 1925. I. 1758.) (Biochem. Ztschr. 164. 357—70. 1925. Amsterdam.) MÜLLER.

B. A. Houssay, P. Mazzocco und C. T. Rietti, *Die Glykämie und das Glykogen bei den Kröten nach Entfernung der Hypophyse oder Verletzung des Gehirns*. Bei *Bufo marinus* sinkt das Blutzuckerniveau von 254 mg^o/₁₀₀ auf 180 nach Entfernung der Hypophyse, auf 230 nach Craniotomie. Die starke Senkung trat auch nach Stich in die Gegend des Infundibulums oder Entfernung des Drüsenteils der Hypophysis ein. — Das Leberglykogen steigt bis 11%, fällt in der ersten Woche nach Entfernung der Hypophyse oder Stich ins Infundibulum oder Exstirpation des Drüsenteils der Hypophyse auf 3,5—4%. — Das Muskelglykogen änderte sich nicht. (C. r. soc. de biologie 93. 967—68. 1925. Buenos-Aires.) MÜLLER.

B. A. Houssay, P. Mazzocco und C. T. Rietti, *Wirkung von Insulin auf Kröten nach Entfernung der Hypophyse oder Verletzung der Infundibulargegend*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Insulin ist die Blutzuckersenkung bei Kröten ohne Hypophyse noch tiefer als n. u. der Anstieg erfolgt langsamer. — Das Leberglykogen zeigte keine anormale Abnahme, gelegentlich blieb es durch Insulin auf n. Höhe. (C. r. soc. de biologie 93. 968—69. 1925. Buenos-Aires.) MÜLLER.

D. de la Paz, *Über zentrale Blutzuckerregulation und ihren Mechanismus*. Wahrscheinlich besteht ein „Blutzuckerregulationszentrum“ im Hirnstamm, das vom Großhirn gehemmt werden kann. Sinkt die Konz. des Blutzuckers unter die Norm, so regt dieses Zentrum die Zuckerproduktion an; es dämpft entsprechend bei Hyperglykämie. Die Nebennieren sind für die Blutzuckerregulation nur insofern von Bedeutung, als sie mit dem Zentrum in Verb. stehen u. von diesem beeinflusst werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 109. 318—31. 1925. Wien, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Hans Häusler, *Über Glucoseaufnahme durch Rinderblutkörperchen*. In dem Glucoseaufnahmevermögen von Rinder- u. Menschenblutkörperchen besteht kein qualitativer Unterschied. Auch Rinderblutkörperchen nehmen Glucose auf, aber ausschließlich bei einer 0,5% nicht überschreitenden Außenkonz. Bei sehr hoher Außenkonz. nehmen auch Menschenblutkörperchen keine Glucose auf. Da aber menschliche Körperchen in den Glucoselsgg., aus denen sie nicht mehr aufnehmen,

schwellen, Rinderkörperchen nicht, so dürfte es sich nicht um die gleiche Art von Hemmung handeln. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 210. 557—60. 1925. Graz, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Hans Häusler, *Über das Vorkommen zweier verschiedener Arten von Glucose-schwund bei Menschenblutkörperchen und ihre wechselseitigen Beziehungen*. Bei einer Glucoseaußenkonz. von 0,2—1,0% wird von Menschenblutkörperchen annähernd ein gleicher $\frac{1}{10}$ ig. Anteil der Glucose adsorbiert; von dieser schwindet ein Teil aus dem Gesamtblut sofort, u. zwar ist dieser „Anfangsschwund“ um so kleiner, je geringer die adsorbierte Glucosemenge ist. Die Glykolyse ist um so geringer, je größer der Anfangsschwund ist u. umgekehrt. Im Gegensatz zur Glykolyse tritt der Anfangsschwund sofort ein u. ist sofort beendet (auch bei Zimmertemp.). Mit der Glykolyse hat er die Empfindlichkeit gegen FNa u. Oxalat gemein. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 210. 561—65. 1925. Graz, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Hans Häusler und Raoul Margarido, *Über Beeinflussung der Glucoseaufnahme von Menschenblutkörperchen durch Narkotica und Lipide*. Ölsäures Na, Thymol, Campher, *i*-Butylurethan, A. u. Äthylurethan hemmen in niedrigen, fördern in höheren Konz. die Glucoseaufnahme in die menschlichen Körperchen. Diese Verb. hemmen u. fördern auch (in gleicher Konz. wie bei der Glucoseaufnahme) den durch Schütteln der Körperchen bedingten Hämoglobinaustritt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 210. 566—75. 1925. Graz, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

James A. Hawkins und James B. Murphy, *Die Wirkung von Äthylurethan-narkose auf das Säurebasengleichgewicht und den Zellgehalt des Bluts*. In der ersten Stde. der Urethannarkose steigt der CO_2 -Gehalt des Blutes u. der p_H -Wert, um sich bis zu 48 Stdn. über der Norm zu halten, u. etwa nach 24 Stdn. ein Maximum zu durchlaufen. Während dieser unkompensierten Alkalosis nehmen die Lymphocyten im Blut ab, die Leukocyten zu. (Kaninchenversuche.) (Journ. Exp. Med. 42. 609—18. 1925. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) OPPENHEIMER.

E. Sluiter, *Weitere Mitteilung über den vermeintlichen Einfluß von Fructose auf die Blutgerinnung*. (Vgl Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 486; C. 1926. I. 152.) Ein chem. reines krystallisiertes Präparat von Fructose (von KAHLBAUM aus Inulin hergestellt) brachte weder in Citrat- noch in Phosphatblut oder -plasma Gerinnung zuwege. Dieser Unterschied gegenüber der aus Rohrzucker hergestellten Handelsfructose könnte beruhen: 1. auf einem verschiedenen Verb. beider auf Grund anderer Atomgruppierung, was unwahrscheinlich ist u. auch mit dem nahezu gleichen Drehungs- u. Reduktionsvermögen beider nicht in Einklang steht; 2. darauf, daß das Handelsprod. außer Ca, dessen Menge zu gering schien, um Gerinnung zu ergeben, noch eine andere die Gerinnung beeinflussende Verunreinigung enthielte. Vf. fand nun in diesem (von der Scheringschen Fabrik) außer der geringen Menge Ca noch 0,64% $MgCl_2$, u. ferner, daß $MgCl_2$ in dieser Menge in Citrat u. Phosphatblut u. -plasma, nicht aber in Oxalatblut Gerinnung ergab. Mg scheint aus der Ca-Citratverb. das Ca frei zu machen. Sr wirkt wie Ca, wird auch durch $MgCl_2$ aus Citrat freigemacht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 949—50. 1925. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

O. Pico-Estrada und V. Morera, *Verteilung des Traubenzuckers zwischen Plasma und Erythrocyten bei normalen Tieren*. Im Oxalat-Plasma von Hunden u. Kaninchen ist in den Erythrocyten 53—57% des Zuckergehalts des Plasmas, bei Fluoridplasma des Kaninchens 85%, in Kälte-Paraffin-Plasma 32%. — Die die Gerinnung hemmenden Mittel beeinflussen also die Permeabilität der Erythrocyten für Traubenzucker. (C. r. soc. de biologie 93. 971—72. 1925. Rosario.) MÜLLER.

Erwin Becher und Elfriede Herrmann, *Die gebundenen und freien Aminosäuren des enteweißten Blutes bei Krankheiten, insbesondere bei Leukämie*. Vorl. Mitt. Im frisch entnommenen Blut machen flüchtige bas. Substanzen bei der

Folinschen Aminosäure-N-Best. so wenig aus, daß sie außer acht gelassen werden können, sowohl unter n. Verhältnissen wie bei Krankheiten. Zunahme der freien Aminosäuren findet sich besonders bei Leukämien mit hohen Leukocytenzahlen, im kurz vor dem Tode entnommenen Blut, manchmal bei akuten Infektionskrankheiten u. bei essentieller Hypertonie. Die beim Stehen des Blutes u. Serums auftretende Zunahme des Amino-N beruht nicht auf der B. flüchtiger bas. Substanzen, sie tritt auch im steril entnommenen u. aufbewahrten Blut auf u. hört nach einigen Tagen auf. Im Blut konnten auch bei Krankheiten keine höheren Eiweißprodd. (Peptone) nachgewiesen werden. Bei Zunahme der freien Aminosäuren des enteiweißten Blutes sind auch die gebundenen in ungefähr demselben Verhältnis vermehrt. Bei Niereninsuffizienz kann man Zunahme des gebundenen ohne Zunahme des freien Aminosäure-N finden, wahrscheinlich ist der Anstieg des gebundenen Aminosäure-N dann auf gepaartes Glykokoll zu beziehen. Die stärksten Steigerungen der gebundenen Aminosäuren sich bei Leukämien, bei fieberhaften Erkrankungen, Leberkrankheiten u. anderen. Vff. weisen auf den Parallelismus im Harnsäure- u. Aminosäuregehalt des enteiweißten Blutes hin u. machen auf einige Fehlerquellen bei der Best. der freien u. gebundenen Aminosäuren des enteiweißten Blutes aufmerksam. (Münch. med. Wechschr. 72. 2178—81. 1925. Halle, Univ.) FRANK.

Donald D. van Slyke, A. Baird Hastings, Cecil D. Murray und Julius Sendroy jr., *Untersuchungen über Gas- und Elektrolytgleichgewichte im Blut*. VIII. *Die Verteilung von Wasserstoff-, Chlorid- und Dicarbonationen in mit Sauerstoff behandeltem und in reduziertem Blute*. (VII. vgl. HASTINGS, SENDROY jr., MURRAY u. HEIDELBERGER, Journ. Biol. Chem. 61. 317; C. 1924. II. 2593.) VAN SLYKE, WU u. MCLEAN (Journ. Biol. Chem. 56. 765; C. 1923. III. 1581) hatten gezeigt, daß, wenn man mit r das Verhältnis der Summen aller einwertigen Ionen in den Körperchen (c) zu denen im Serum (s) bezeichnet, in erster Annäherung gilt

$$r = \frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} = \frac{[Cl]_c}{[Cl]_s} = \frac{[HCO_3]_c}{[HCO_3]_s} = 1 - f[BHb]_c,$$

worin $[BHb]_c$ die Menge der durch das Hämoglobin in den Körperchen gebundenen Base bedeutet. Es wurde jetzt die Verteilung nicht nur in mit O₂ behandeltem, sondern auch in reduziertem Blute bestimmt u. dabei der vorausgesehene Effekt der Red. (r näher an 1 infolge Verminderung der durch Hämoglobin gebundenen Base) in der erwarteten Größe bestätigt gefunden. H⁺-Aktivität in reduzierten Zellen u. Serum wurden direkt bestimmt, ferner p_K , der Hasselbalchschen Gleichung für den Zellinhalt. Durch Benutzung dieses Wertes bei Berechnung der H⁺-Aktivitäten nach HASSELBALCHS Gleichung in oxygeniertem Blut, wo die H₂-Elektrode nicht verwendet werden kann, konnten auch hier die Aktivitäten auf Grundlage gemessener H⁺-Aktivitäten gebracht werden. Es wurde auch versucht, aus dem Verhältnis den Verteilungsquotienten von H⁺-Aktivitäten u. Cl⁻ u. HCO₃⁻-Konz. zwischen Serum u. Zellen die relativen Aktivitätskoeffizienten für Cl⁻ u. HCO₃⁻ in beiden zu bestimmen u. auch die Cl⁻-Aktivitäten direkt elektrometr. zu bestimmen, was aber in Ggw. der Bluteiweißstoffe auf Schwierigkeiten stieß (vgl. WARBURG, Biochem. Ztschr. 16. 153; C. 1923. I. 128). — Bei der Best. der Chloride in den Zellen konnten jetzt mit Hilfe des Verf. von VAN SLYKE (Journ. Biol. Chem. 58. 523; C. 1924. I. 2896) genaue Werte erlangt werden. — Die Verteilungsverhältnisse ergaben sich nun, wie folgt:

$$\frac{[\alpha_{H^+}]_c}{[\alpha_{H^+}]_s} = 0,77 \frac{[Cl]_c}{[Cl]_s} = 0,62 \frac{[HCO_3]_c}{[HCO_3]_s}.$$

Der Aktivitätskoeffizient von HCO₃ im Serum, errechnet aus den ermittelten Werten von [H₂CO₃], [BHCO₃] u. p_H, fand sich in Beziehung zu der Ionenstärke in der Weise, wie sie für Salzlsgg. nach der Theorie von DEBYE u. HÜCKEL (vgl. HÜCKEL,

Physikal. Ztschr. 26. 93; C. 1925. I. 1684) vorausgesagt ist, für die Zellen aber ergab die Berechnung der Ionenstärke weit größere Aktivität als die gefundene, so daß angenommen werden muß, daß in den Zellen unbekannte Faktoren entweder die Aktivitätskoeffizienten oder die mit der H₂-Elektrode bewirkten Ablesungen beeinflussen. (Journ. Biol. Chem. 65. 701—28. 1925. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

George Hunter und Blythe A. Eagles, *Die Isolierung einer bisher unbekanntes Substanz aus Blut und ihre Bedeutung für die gegenwärtigen Methoden zur Bestimmung der Harnsäure*. In Verfolg der Beobachtungen von BULMER, EAGLES u. HUNTER (Journ. Biol. Chem. 63. 17; C. 1925. I. 2102) wurden aus Schweineblut 2 nicht eiweißartige Substanzen isoliert, die beide mit den Harnsäurereagenzien eine Blaufärbung geben, von denen die eine hauptsächlich für die Differenz der „Harnsäurewerte“ bei der direkten Methode gegenüber denen der indirekten verantwortlich sein dürfte. Diese Substanz von der Zus. C₆H₁₁O₃N₂, für ein einfaches Pyrimidin-nucleosid gehalten, findet sich auch im Blute anderer Tierarten u. in dem des Menschen, in diesem gewöhnlich zu 10—12 mg für 100 ccm, u. zwar ausschließlich in den Blutkörperchen. — Verb. C₆H₁₁O₃N₂, mkr. Krystalle (aus konz. h. wss. Lsg. nach Zusatz von viel A.), Bräunung von ca. 250° an, F. 269—270°, [α]_D^{27,5} = —115,0°, sll. in W.; wl. in h. A., entfärbt Br, J, KMnO₄ (nach völliger Sättigung mit Br bleibt die Blaufärbung mit Phosphor- oder Arsenwolframsäure aus), H₂AuCl, füllt dichten braunen Nd., Pikrinsäure erst in verhältnismäßig konz. Lsgg. Das Diazoreagens von KOESSLER u. HANKE gibt Gelbfärbung in äußerst verd. Lsgg. ohne Proportionalität zum Gehalt. Weylsche Probe positiv (blaugrün). Starke Färbung mit Pikrinsäure + NaOH. Mit J + KOH schon in Kälte B. von CHJ₃. Eiweißproben, Reduktionsprobe, Phloroglucin- u. Orcinprobe auf Pentose, Murexidprobe, Proben mit FeCl₃, K₂S₂O₈, Nitroprussid + NH₃ negativ. (Journ. Biol. Chem. 65. 623—42. 1 Tafel. 1925. Toronto [Canada], Univ. of Toronto.) SPIEGEL.

Dana W. Atchley und Emily G. Nichols, *Der Einfluß der Eiweißkonzentration auf die Leitfähigkeit menschlichen Serums*. Nach den Feststellungen von PALMER, ATCHLEY u. LOEB (Journ. Gen. Physiol. 4. 585; C. 1922. III. 798) ist die Veränderung der Leitfähigkeit von Salzsgg. durch Zusatz von wachsenden Mengen Eiweiß wahrscheinlich die Resultante von 2 Wrkgg., der Steigerung der Leitfähigkeit durch die Eiweißionen u. ihrer Verminderung durch unionisiertes Eiweiß. Dieser Gesamteinfluß kann bestimmt werden nach der Formel

$$K = \frac{C_s - C_m}{C_s} \cdot \frac{100}{P}$$

C_s = Leitfähigkeit der Salzsgg., C_m = Leitfähigkeit von Salzsg. + Eiweiß, P = % Eiweiß). Nach ihr errechnet sich aus den Ergebnissen von BUGARSKY u. TANGL (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 72. 531 [1898]) K durchschnittlich zu 1,36 statt 2,50, aus denen von GRAM u. CULLEN (Journ. Biol. Chem. 57. 477; C. 1924. I. 1245) zu 1,57 statt 2,2. Vff. fanden mit 3—4 Tage gegen 0,8%ig. NaCl-Lsg. von p_H = 7,4 dialysiertem menschlichem Blutserum den Wert 1,58. (Journ. Biol. Chem. 65. 729—34. 1925. New York, Columbia Univ.; Presbyterian Hosp.) SPIEGEL.

L. Michaelis und S. Kawai, *Die Aktivität des Natriums im Blutserum*. Mittels derselben Methode wie NEUHAUSEN (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1411; C. 1923. II. 1051) gelangen Vff. zu dem gleichen Resultat (vgl. NEUHAUSEN u. MARSHALL jr., Journ. Biol. Chem. 53. 365; C. 1923. I. 1605), daß nämlich die Aktivität des Na im Serum dieselbe ist wie die einer NaCl-Lsg. von gleicher Na-Konz. Die erwähnten Arbeiten waren ihnen bis zum Abschluß der eigenen entgangen. (Biochem. Ztschr. 163. 1—7. 1925. Nagoya [Japan], Aichi-Medizin. Univ.) SPIEGEL.

S. Schmidt, *Metallsalze und Antikörper*. Gegenüber einzelnen Mißerfolgen, die in der Literatur oder durch private Mitteilungen bekannt wurden, bestätigen die hier angeführten Verss. die Angaben WALBUMS über die stimulierende Wrkg. von $MnCl_2$ auf die Produktion von Antikörpern bei diphtherieimmunisierten Pferden u. Ziegen, bei letzteren allerdings in viel geringerem Grade, als von WALBUM gefunden wurde. Bei diphtherieimmunisierten Schafen haben Ba u. Pb stimulierende Wrkg. auf B. von Antitoxin. Bei diphtherieimmunisierten Pferden sind alle Metalle der Ca- u. Mg-Gruppe außer Sr wirksam. Bedeutsam ist die Rolle der richtigen Dosierung des Metalles, u. es besteht ein gewisses Verhältnis zwischen dem Antikörperbildungsvermögen des Tieres u. seiner Rk. gegenüber dem Metall. Dieses spielt vielleicht hauptsächlich eine Rolle als „Abstoßer“ schon fertig gebildeter Antikörper, nicht oder jedenfalls in geringerem Maße durch Neubildung von Antikörpern. (*Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie* I. 45. 305—22. 1925. Kopenhagen, Statens Seruminst.) SPIEGEL.

D. Wright Wilson, W. L. Long, H. C. Thompson und Sylva Thurlow, *Veränderungen in der Zusammensetzung des Harnes nach Muskelübung*. Nach kurzen Perioden starker Anstrengung wurde der Harn in Zwischenräumen von 10 Min. gesammelt. Es ergab sich Abnahme des Harnvol., Zunahme der $[H^+]$, vermehrte Ausscheidung von Säure u. NH_3 sowie von Phosphaten bei Sinken der Chloride. Alle diese Abweichungen erreichten ihr Maximum innerhalb 20—30 Min., n. Werte folgten nach 40—90 Min., wenn die Arbeit 1—2 Min. gedauert hatte. (*Journ. Biol. Chem.* 65. 755—71. 1925. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) SPIEGEL.

S. H. Liljestrand und D. Wright Wilson, *Die Ausscheidung von Milchsäure im Harn nach Muskelübung*. (Vgl. vorst. Ref.) Kurzes Ref. nach Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. vgl. C. 1925. II. 668. Nach angestrengter Arbeit von 2 bis 3 Min. erreichte die Milchsäureausscheidung ihr Maximum mit 86—630 mg in der zweiten 10 Min.-Periode, n. Werte stellten sich nach 30—50 Min. ein. Die Gesamtmenge der nach einer Arbeitsperiode ausgeschiedenen d-Milchsäure betrug 140 bis 1370 mg. Eine 2. Arbeitsperiode kurz danach lieferte ähnliche Werte. (*Journ. Biol. Chem.* 65. 773—82. 1925. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) SPIEGEL.

W. Archangelski, *Die Konzentration der Wasserstoffionen in einigen Säften des Magendarmkanals des Hundes*. Die $[H^+]$ wurde potentiometr. bestimmt. Im Darmsaft beträgt p_{H^+} 8,5 für den natürlichen, ca. 8,27 für den durch $HgCl$ erregten oder bei Katarrh abgeschiedenen Saft. Der pankreat. Saft hat p_{H^+} von 8,41—8,53. p_{H^+} des Speichels aus Parotis = 8,47. (*Archives des Sciences biol.* [russ.] 24. 163 bis 167. 1924. St. Petersburg, Inst. f. exper. Med.) BIKERMAN.

E. Grafe, H. Reinwein und Singer, *Studien über Gewebsatmung*. II. Mitt. *Die Atmung der überlebenden Warmblüterorgane*. (Vgl. Dtsch. med. Wchschr. 51. 640; C. 1925. II. 202.) Nach den Unterss. der Vff. über die Gewebsatmung, ferner nach denen von WARBURG, WELS, MEYERHOF, WINTERSTEIN u. BASS, BALZER, sinkt der durchschnittliche O_2 -Verbrauch verschiedener überlebender Organe mit zunehmender Größe der Tiere nur wenig: von 0,20 ccm O_2 pro g Trockensubstanz/1 Min. auf 0,12 beim Ochsen. Diese sehr geringe Abnahme der Gewebsatmung mit der Größe der Tiere ist als eine ererbte Protoplasmacigenschaft zu betrachten. Demgegenüber steht die ungleich höhere Abnahme der Atmung des Gesamtorganismus, von ca. 0,20 bei der Maus auf 0,006 beim Ochsen. Das Verhältnis O_2 -Verbrauch der überlebenden Organe: O_2 -Verbrauch des lebenden Tieres steigt also von 1,0 bei der Maus auf 20,0 beim Ochsen an. Die angegebenen Werte sind nur der Größenordnung nach gültig. — Im lebenden Organismus müssen also besondere Einrichtungen vorhanden sein, welche die Eigengewebsatmung dem Energiebedarf des Organismus anpassen. Die mit der Größe der Tiere ansteigenden

Dämpferwrkgg. werden als Arbeitshypothese auf das Zentralnervensystem zurückgeführt. (Biochem. Ztschr. 165. 102—17. 1925. Rostock, Univ.) LOHMANN.

Gladys Annie Hartwell, *Kurze Notiz über eine technische Verbesserung bei dem Gebrauch künstlich hergestellter Nahrungsgemische*. Vf. versucht, den alten Fehler der künstlich hergestellten Nahrungsgemische zu verringern, daß bisher eine zwar konzentrierte, aber schlackenarme Nahrung den Tieren verabreicht wurde. Sie sucht sich hier den natürlichen Nahrungsgemischen — im wesentlichen durch Erwärmen u. durch teilweise Verkleisterung der Stärke — anzupassen u. beweist die Richtigkeit ihrer Auffassung durch eine Reihe von Tierverss. (besseres Wachstum der Tiere als bisher). (Biochemical Journ. 19. 729—32. 1925.) HIRSCH-KAUFFMANN.

George A. Olson und J. L. St. John, *Der Nährwert von Weizen: I. Die Wirkung von verschiedenen Natriummengen im Weizenfutter*. An Fütterungsverss. mit Ratten studieren Vf. den Einfluß von zusätzlichen NaHCO_3 -Gaben. Gewichtszunahme u. Fortpflanzung der Ratten wurden sehr günstig beeinflusst bei einem optimalen Zusatz von 0,53%; 0,78% wirkten bereits ungünstig. (Journ. Agricult. Research 31. 365—74. 1925. Agric. Exp. Stat. State College of Washington.) TRÉNEL.

E. B. Hart, H. Steenbock, C. A. Elvehjem und J. Waddell, *Eisen bei der Ernährung. I. Über alimentäre Anämie bei ausschließlicher Milchdiät und die Verwertung des anorganischen Eisens für die Hämoglobinbestimmung*. Bei Kaninchen, die eine ausschließliche Kuhmilch-Na-Citrat-Nahrung erhielten, entwickelte sich eine alimentäre Anämie (niedriger Hämoglobin- u. Erythrocytengehalt des Blutes). Der Grundnahrung zugegebenes anorgan. Eisen (Fe_2O_3) kann allein diese Anämie nicht heilen. Anorgan. Eisen hingegen gleichzeitig gereicht mit frischem Kohl oder alkoh. Extrakt von gelbem Maismehl kann das Auftreten einer derartigen Anämie verhüten resp. sie heilen. Ebenso kann eisenfreies Chlorophyll in Ggw. von anorgan. Eisen eine solche Anämie ausgleichen. (Journ. Biol. Chem. 65. 67 bis 80. 1925. [Wisconsin, Madison, Univ.]) HIRSCH-KAUFFMANN.

Hermann Ilzhöfer, *Versuche über Ernährung mit vegetabilischer Rohkost bei geistiger und körperlicher Arbeit*. Stoff- u. Gaswechselferss. an einer Person (POTZ), die ihren Calorienbedarf bei leichter, vorwiegend geistiger Beschäftigung, aber auch bei gleichzeitiger mäßiger Muskelarbeit durch eine im wesentlichen aus frischem u. getrocknetem Obst bestehende, statt Brot nur geschrotete Haferkörner enthaltende Kost deckte, zeigten den Calorienverbrauch nicht wesentlich unter dem allgemein gültigen n. Wert, bei 54,5 kg mittlerem Körpergewicht 1800—2100 Reicalorien mit 27,6 g resorbierbarem Eiweiß. (Arch. f. Hyg. 96. 102—21. 1925. München, Univ.) SPIEGEL.

Friedrich Potz, *Bakteriologische Stuhluntersuchungen bei einer Ernährung mit rohen Vegetabilien*. Während der am Vf. durchgeführten Stoffwechselferss. (vgl. vorst. Ref.) angestellte bakteriolog. Unterss. der Stühle ergaben in diesen starke Verminderung des Bakteriengehaltes, säurebildendes *B. coli* u. alkalibildendes *B. alkaligenes* in ungefähr gleichem Mengenverhältnis. *B. coli* verschwand während kurzer Zeit vollständig (nach reichlich aufgenommenem Honig u. dadurch herbeigeführter saurer Gärung). Es wurde ein bisher unbekannter Anaerobier gefunden, der in Blutbouillon u. gewöhnlichem Agar Gas bildet. (Arch. f. Hyg. 96. 122—24. 1925. München, Univ.) SPIEGEL.

Herbert William Southgate, *Notiz über die Wirkung hoher Temperaturen auf den Gehalt an accessorischem Nährstoff von Lebertran*. Die antirachit. u. wachstumsfördernden Faktoren des Lebertrans scheinen vollkommen zerstört zu werden, wenn Lebertran unter Luftabschluß auf 300° erhitzt wird. Bei mehrere Stdn. langem Erhitzen auf 200° verschwinden diese beiden Faktoren nur ganz langsam u. pari passu. Für diese Zerstörung bei hohen Tempp. ist das Hinzutreten von O_2

von außen nicht notwendig. (Biochemical Journ. 19. 733—36. 1925. Sheffield, Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Ralph Hoagland und George G. Snider, Vitamin A in Bind-, Schweine- und Hammelfleisch. An Fütterungsverss. mit Ratten wird gezeigt, daß sowohl Rind-, als auch besonders Schweinefleisch verhältnismäßig arm an Vitamin A sind. Erst bei zusätzlichen Rindfleischgaben von 50—95%, zum vitaminfreien Grundfutter, zeigten die Ratten normales Wachstum. Die Verss. mit Hammelfleisch ergaben wechselvolle Resultate; während drei von 6 Fleischproben noch ärmer an Vitamin A als Schweinefleisch waren, erwiesen sich zwei andere vitaminreicher als Rindfleisch. (Journ. Agricult. Research 31. 201—21. 1925. U. St. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

V. G. Heller, C. H. Mc Elroy und Bertha Garlock, Der Einfluß der Bakterienflora auf den biologischen Nachweis des Vitamins B. Ratten, die unter gewöhnlichen Laboratoriumsbedingungen gehalten werden, reagieren auf vitaminfreie Kost nicht so schnell wie andere Tiere bei gleicher Diät, die aber auf Roste gesetzt wurden. Füttert man im Wachstum stehen gebliebene Tiere mit Fäces, so wird das Wachstum beschleunigt. Die Sporen bildenden Organismen synthetisieren u. speichern anfangs Vitamin B im Intestinaltraktus. Tiere, die auf fester Grundlage gehalten wurden, so daß sie ihre Fäces wieder verzehren können, zeigen ein kontinuierliches Wachstum wahrscheinlich infolge der Zugabe von Vitamin B, das aus den Fäces stammt. Erhalten die Tiere Füllsel in irgend einer Form, so wachsen sie besser als ohne diesen Zusatz; besonders Zusatz von Agar-Agar bestätigt diesen Erfolg. Extrakte aus verschiedensten Formen des Füllsels zeigen, daß die Substanzen trotz ihrer Vitaminfreiheit eine bessere phys. Bedingung für die Tiere schaffen. (Journ. Biol. Chem. 65. 255—64. 1925.) HIRSCH-KAUFFMANN.

E. V. Mc Collum, Nina Simmonds, J. Ernestine Becker und P. G. Shipley, Studien bei experimenteller Rachitis. 26. Eine aus gereinigten Nahrungsstoffen zusammengesetzte Nahrung zur Untersuchung des Vitamins D mit Hilfe der „Linienprobe“. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 64. 161; C. 1925. II. 1462.) Vf. stellten verschiedene Nahrungsgemische zusammen, die experimentell Rachitis erzeugen sollten, um für weitere Unterss. des Vitamins D als Grundlage zu dienen. (Journ. Biol. Chem. 65. 97—100. 1925.) HIRSCH-KAUFFMANN.

N. B. Dhar, Vitaminmangel als Ursache bei Krebs und Augenkrankheiten. (Vgl. Chemie d. Zelle u. Gewebe 12. 225; C. 1925. II. 1999.) Durch Literaturangaben u. Erfahrungen des prakt. Lebens begründet Vf. seine Ansicht, daß auch Krebs, besonders Zungen- u. Magenkrebs mit Verdauungsstörungen in Zusammenhang steht, die vermutlich auf Avitaminose, besonders auf Mangel an Vitamin B u. C zurückzuführen sind. Es würde höchstwahrscheinlich dadurch mangelhafte Oxydation u. Assimilation der Nahrungsmittel herbeigeführt. Nachtblindheit u. andere Augenkrankheiten, die in Indien unter der ärmeren Bevölkerung sehr verbreitet sind, sollen mit dem Mangel an Vitamin A in den zur Verfügung stehenden Nahrungsmitteln in Zusammenhang stehen. (Chemie d. Zelle u. Gewebe 12. 317 bis 322. 1925. Allahabad [Indien], Univ.) SPIEGEL.

Hellmut Marx, Untersuchungen über den Wasserhaushalt. I. Mitt. Die Blutverdünnung nach Flüssigkeitsaufnahme. Durch Trinken auch nur kleiner Flüssigkeitsmengen erleidet der Wasserhaushalt, besonders der Austausch zwischen Blut u. Gewebe, einen Anstoß, der zu komplizierten Vorgängen führt. Nach der Flüssigkeitsaufnahme tritt rasch eine starke initiale Blutverdünnung auf, der nach einer Remission ein erneuter Abfall der Hämoglobinwerte folgt. Nach 5 Stdn. ist der Nüchternwert wieder erreicht. Die Verd. ist nicht allein durch Resorption des getrunkenen W. bedingt, denn noch nach Aufnahme von nur 50 ccm W. wird die Blutmenge um ungefähr 350—400 ccm vermehrt. Die Diurese im Trinkvers. erfolgt nicht in einfacher Abhängigkeit von der Blutverdünnung, sie beginnt zuweilen erst

nach Ablauf der initialen Verd., ihr Verlauf entspricht durchaus nicht dem der Blutverdünnung. Die Aufnahme kleiner Flüssigkeitsmengen führt zwar zu einer Verminderung der Hämoglobinwerte, aber nicht zur Diurese. Die Blutmenge, die Füllung der Gefäßbahn, ist in viel größerem Maße Schwankungen unterworfen, als man sich im allgemeinen vorstellt. (Klin. Wehschr. 4. 2339—42. 1925. Bonn, Univ.)

FRANK.

O. Klein, *Studien über den Wasserwechsel beim Diabetes mellitus, sowie über die Einwirkung des Insulins auf denselben. III. Längerdauernde Beobachtungsperioden und weitere Untersuchungen über die durch das Insulin erzeugten Wasserverschiebungen.* (II. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 43. 665; C. 1925. I. 2319.) Bei schwerem Diabetes u. einer Diät, die viel Kohlenhydrat u. Eiweiß enthält, bei stärkerer Polyurie u. Glykosurie wird NaCl nach einmaliger Zufuhr ohne erhebliche W.-Retention retiniert. — Bei Übergang von NaCl-reicher zu NaCl-ärmer Kost u. umgekehrt reagiert der W.-Wechsel des Diabetikers träger als n. — Unter Insulin verhalten sich Diabetiker dagegen wie Kranke mit latentem Ödem: schnelle Rk. des W.-Wechsels auf NaCl-Änderungen in der Kost. — Bei Herabsetzung der NaCl-Zufuhr geht die erzielte Gewichtszunahme in kurzer Zeit zum Teil verloren. — Bei unter 5—6 g-NaCl-Zufuhr erfolgt der Gleichgewichtsanstieg durch Insulin nur sehr langsam u. in geringem Grade. — Der „Wasserstoß“ nach VOLIARD wirkt beim Diabetiker wie beim Ödemkranken. Dagegen wird bei Insulin u. Kohlenhydratzulage W. eher retiniert nach einmaliger starker W.-Zulage. — Die Diuretika der Puringruppe bewirken beim Diabetiker mit Insulin reichliche W.- u. Salzdiurese, Abfall des Körpergewichts. — Sinken des Blutzuckers u. Förderung des Glykogenansatzes durch Insulin führt zu Abstrom von W. aus dem Blut, erhöhter Speicherung von W. in der Leber. Mobilisierung von Zucker u. Glykogen bewirkt Abgabe von W. aus der Leber in das Blut. — Bei insulinrefraktären Fällen fehlt neben der Glykogenanreicherung auch die Bluteindickung u. der Abstrom des W. aus dem Blute. — Pluriglanduläre Diabetesfälle zeigen nach Insulin einen anderen Mechanismus des W.-Wechsels als pankreatogene Fälle. Doch stehen Hemmung des Glykogenabbaus u. Hemmung der W.-Abgabe immer in Wechselbeziehung. — Bei Lebererkrankungen tritt die Funktion der Leber als Organ des W.-Wechsels klar in Erscheinung. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 47. 309—24. 1925. Prag.) MÜ.

N. Kotschnew, *Zur Kenntnis des intermediären Kohlehydratstoffwechsels.* Es wurde der Zuckergehalt im Blut der Vena hepatica u. der Vena portae lebender Hunde während der Verdauung bestimmt. Im ersten Stadium, dessen Dauer von der Art der Kost abhängt, wird von der Leber nicht der gesamte Zucker der Vena portae festgehalten, im zweiten Stadium ist der Zuckergehalt vor u. hinter der Leber gleich, im dritten wird der überschüssige Zucker des Blutes von der Leber wieder aufgesaugt. (Archives des Sciences biol. [russ.] 24. 231—42. 1924. St. Petersburg, Inst. f. exper. Med.)

BIKERMAN.

N. Heianzan, *Über die Ionenwirkung auf die Leberfunktion und den Zuckerstoffwechsel.* I. Mitt. *Elektrolytenwirkung auf die sekretorische Leberfunktion.* II. Mitt. *Elektrolytenwirkung auf den Zuckerstoffwechsel.* III. Mitt. *Die Wirkung des Ca und Na auf die Leberfunktion in bezug auf den Zuckerstoffwechsel.* I. Durch KCl wird die Gallenmenge erhöht u. die Farbstoffausscheidung (*Indigocarmín*) beschleunigt; CaCl₂ wirkt umgekehrt; NaCl vermindert nur die Gallenmenge, läßt aber die Farbstoffausscheidung unbeeinflusst. KCl u. CaCl₂ wirken also offenbar spezif. auf die sekretor. Leberfunktion ein, während die hemmende Wrkg. der NaCl-Injektion auf die Gallenabsonderung nur eine allgemeine Salzwirkg. ist. — II. Intravenöse CaCl₂- u. NaCl-Injektionen bewirken in bestimmter Dosierung beim n. nüchternen Kaninchen eine Hyperglykämie, KCl u. MgCl₂ dagegen lassen den Blutzucker unbeeinflusst. Bei gleichzeitiger Gabe von Zucker u. CaCl₂ tritt eine Senkung, dann eine Steige-

zung der hyperglykäm. Kurve ein, NaCl, KCl u. MgCl₂ verhalten sich umgekehrt. Werden die Salzlsgg. aber zeitlich vor der Zuckerlsg. gegeben, so wirkt Ca steigernd, Na, Mg u. K senkend auf den Blutzucker. Adrenalinverarmung des Organismus (Nebennierenexstirpation) vermindert die blutzuckersteigernde Ca-Wrkg. — III. Zum Zustandekommen der Ionenwrkgg. auf den Blutzucker ist das Vorhandensein der Leber, aber nicht des Leberglykogens, erforderlich. Auch die Adrenalinhyperglykämie ist an die Leber gebunden. (Biochem. Ztschr. 165. 32—56. 57—80. 81—89. 1925. Berlin, Pathol. Inst. der Charité.) WOLFF.

Richard Prigge, *Experimentelle Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Immunität und Cholesterinstoffwechsel*. Ein Zusammenhang zwischen der Hämolysebildung des Kaninchens gegen Hammelblut u. seinem Cholesterinstoffwechsel ist zwar wahrscheinlich, wird aber durch zahlreiche interferierende physiol. u. pathol. Einflüsse verwischt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 105. 299 bis 306. 1925. Frankfurt a. M., Inst. f. exp. Ther.) WOLFF.

Mortimer Frhr. v. Falkenhausen, *Untersuchungen über den Eiweißstoffwechsel beim experimentellen Pankreasdiabetes*. Die Aminosäureausscheidung im Harn des n. Hundes steht bei gleichmäßiger, N-armer Ernährung in einem konstanten, individuell verschiedenen Verhältnis zum Gesamt-N ($1\frac{1}{2}$ —6%, selten bis 8%). Im Hungerstoffwechsel verändert sich das konstante Verhältnis nicht. Nach vollständiger Pankreasexstirpation tritt trotz hohen Anstiegs des Gesamt-N eine wesentliche Mehrausscheidung von NH₃-N im Hungerzustand nicht auf, sodaß das Verhältnis NH₃-N:Gesamt-N erheblich sinkt. Die übernormal abgebaute Eiweißmenge wird also anscheinend restlos desamidiert im Interesse der B. von Zucker. Offenbar aus analogen Gründen werden künstlich beigebrachte Aminosäuremengen vom diabet. Organismus in größerem Maße verarbeitet als vom n. Bei teilweiser Pankreasexstirpation tritt im Hungerzustande für kurze Zeit eine absol. u. relative Hyperaminoazidurie als Folge verstärkten Eiweißzerfalls bei fehlender bzw. unerheblicher Eiweißzuckerbildung auf. Bei verstärktem Eiweißzerfall infolge anderer Ursachen findet sich ebenfalls absol. u. in mäßigem Grade relative Hyperaminoazidurie. Unterbindung u. Durchtrennung der Pankreasausführungsgänge bewirkt weder sofort noch später nach Atrophie des azinösen Teils der Drüse Störungen im Hunger-Eiweißstoffwechsel. *Insulin* wirkt beim Pankreasdiabetes auf die Störungen im Eiweißstoffwechsel langsamer als auf die im Kohlenhydratstoffwechsel. Die absol. Aminosäureausscheidung ändert sich dabei nicht erheblich. Auf Rest-N u. NH₃-N im Blut wirkt Pankreasexstirpation zeitweilig steigernd, *Insulin* bewirkt, namentlich beim Rest-N, ein Absinken. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 109. 249—75. 1925. Breslau, Med. Poliklinik.) WOLFF.

J. Ellinghaus, Erich Müller und H. Steudel, *Untersuchungen über den Stoffwechsel des Säuglings*. Mikrobestst. des Gesamt-N, des NH₃, Harnsäure-, Kreatin-, Kreatinin-, Aminosäure- u. Harnstoff-N in der Milchnahrung u. im Harn dreier n. Säuglinge, sowie des Kot-N ergaben für den kindlichen Stoffwechsel ungefähr gleiche Verhältnisse wie für den Erwachsenen. Geringe Abweichungen erklären sich durch das starke Wachstum des kindlichen Organismus. (Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 133—48. 1925. Berlin, Waisenhaus Rummelsburg u. physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Kokichi Koizumi, *Über Synthese und Abbau der Phosphatide im Tierkörper*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darstellung der Arbeiten über den *Lecithinstoffwechsel* u. untersucht die Funktion des Darmepithels bei der Lecithinsynthese, sowie das Verhältnis der Lecithinbildung in verschiedenen Organen bei der Fettresorption. Durch direkte Unters. des Chylus nach der Fütterung mit Fett findet Vf. bei Hunden eine Zunahme der Phosphatide. Diese Zunahme beginnt gleichzeitig mit der Fett-

bildung in der Darmschleimhaut, u. zwar 2—3 Stdn. nach der Fütterung. Sie tritt nie später auf als das Fett, zeigt nicht wie das Fett eine besonders steile Kurve, vielmehr hat die Kurve einen langen, flachen Rücken. Daraus folgt, daß die *Phosphatide* sich wahrscheinlich in der Darmschleimhaut bilden. Das gebildete Phosphatid, ein dem Lecithin ähnliches Monoaminomonophosphatid enthält N, P u. Cholin im gleichen Verhältnis wie Lecithin, fällt aber nicht mit alkoh. CdCl_2 -Lsg. oder Aceton. Die Lecithinbildung selbst geht hauptsächlich in der Leber vor sich, in dem die Jodzahl des Leberlecithins besonders hoch ist. 3—5 Stdn. nach der intravenösen Einführung von *Lecithin* findet Vf. in der Leber Zunahme des Lecithins u. der Fette, sowie Zunahme des anorgan. P im Blutserum. Es geht somit eine Fettsynthese aus dem zersetzten Lecithin vor sich — in der Leber besteht ein Gleichgewicht zwischen Fett u. Lecithin. (Journ. Biochemistry 5. 171—84. 1925. Mukden, Med. Chem. Inst.)

TAUBE.

I. M. Rabinowitch, *Harnstoffproben für Niereninsuffizienz*. I. Unter Mitarbeit von **Althea B. Frith**. Wenn Harnstoff per os n. Personen verabreicht wurde, die wenigstens 12 Stdn. vorher keine Fl. erhalten hatten, so ergab sich bei Ausschaltung von Proben mit polyur. Rk. der Variationskoeffizient für den „Faktor“ prakt. ident. mit demjenigen für die „Konstante“ (vgl. AUSTIN, STILLMAN u. VAN SLYKE, Journ. Biol. Chem. 46. 91; C. 1921. III. 377). Dies traf auch bei 40 Fällen von Albuminurie unter gleichen Bedingungen zu. Da das Harnvol. bei Berechnung der Konstante wesentlich ist, bei Berechnung des Faktors aber nicht in Betracht kommt, so kann seine Wrkg. auf die Harnstoffausscheidung unter den geschilderten Bedingungen prakt. vernachlässigt werden. Die Ausscheidungsfähigkeit der Nieren erscheint als beherrschender Faktor für den Wert des Verhältnisses U/B (U = mg Harnstoff in 100 ccm Harn, B desgleichen in 100 ccm Blut), das als Probe auf die Nierenwirksamkeit eine gute Grundlage hat. (Journ. Biol. Chem. 65. 617—22. 1925. Montreal [Canada], Montreal Gen. Hosp.)

SPIEGEL.

Max Baur, *Studien über die Dünndarmperistaltik*. II. Mitt. *Die peristaltischen Vorgänge unter der Einwirkung salinischer Abführmittel*. (I. vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 100. 95. 1923; Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 44. 540; C. 1925. II. 1064.) Untersucht wurden verschiedene konz. Na_2SO_4 -Lsgg. u. hyperton. NaCl -Lsgg. am Meerschweinchen- u. Katzendünndarm. Es entsteht eine starke primäre Erregung u. eine entsprechende Mehrförderung. Dieser „abführenden“ Wrkg. folgt eine Hemmung der Bewegungsvorgänge am Darm mit einer verminderten Förderleistung. Hierbei ist sowohl die spezif. Wrkg. der salin. Salze wie auch die Hypertonie der Salzlsgg. beteiligt. Die Erregung, von der die Darmmuskulatur bei der ersten Berührung mit der hyperton. Salzlsg. betroffen wird, u. der Reiz des eintretenden großen Füllungsvol. werden am ganzen Tier bei geringeren Salzkonz. überwiegen u. einen beschleunigten Transport des Darminhaltes zur Folge haben. Je höher die Salzkonz., desto später tritt die Abführwrkg. ein. Große Gaben eines abführenden Salzes ohne genügende Beigabe von Fl. beschleunigen den Transport des Darminhaltes nicht mehr. Je größer die Salzkonz., desto länger die Hemmungsperiode. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 109. 22—34. 1925. Kiel, Univ.) WOLFF.

Th. Bársony und **L. v. Friedrich**, *Pharmakodynamische Untersuchungen am Magen*. II. Mitt. *Die Papaverinwirkung auf den menschlichen Magen*. (I. vgl. Dtsch. Arch. f. klin. Med. 145. 196; C. 1925. II. 946.) Papaverin übt auf Magentonus, Peristaltik, Schließung oder Öffnung des Pylorus wie auf die Magenentleerung keinen röntgenolog. feststellbaren Einfluß aus, auch nicht in überr. großen Dosen; es ändert auch die Magensaftsekretion nicht wesentlich. (Arch. f. klin. Med. 149. 117—21. 1925. Budapest, Charité-Polikl.)

WOLFF.

J. M. Hayman und **Isaac Starr**, *Versuche über der Verteilung des Blutes auf die Glomeruli bei der Stauetierniere*. Durch intravitale Färbung (Injektion in die

Aorta) gelingt es bei Benutzung von „Janus-Grün B“, die Glomeruli besonders zu kennzeichnen, welche im Injektionsmoment am Kreislauf teilnehmen. Unter n. Bedingungen ist die Zahl innerhalb einer gewissen Größenordnung gleich. (Angaben über die Zählmethode u. mikroskop. Technik.) Nierengefaß erweiternde Stoffe wie *Coffein* vermehren die Zahl der blutreichen Glomeruli, nierengefaßverengernde, wie *Adrenalin* u. CO_2 (Einatmung) vermindern sie. (Journ. Exp. Med. 42. 641—59. 1925. Philadelphia, Labor. of Pharmac. of the Univ. of Pennsylvania.) OPPENHEIMER.

H. Simmel und G. Küntscher, *Die Prüfung der Nierenfunktion durch Bestimmung des Harnstoffs im Speichel*. I. Mitt. Bei N-Retention weist der Harnstoffanteil des Gewebs-RN die relativ stärkste Steigerung auf. Die Best. des Speichelharnstoffs gibt als Indicator der Speicherung harnfähiger Substanzen in den Geweben ein deutlicheres Bild von der Überschwemmung des ganzen Körpers mit Stoffen, welche eigentlich ausgeschieden werden sollten, als es die Blutunters. geben könnte. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1909—10. 1925. Jena. Medizin. Poliklinik.) HÜCKEL.

W. E. Garner, *Der Mechanismus der Muskelkontraktion*. Die Hauptpunkte der Theorie sind diese: Auf den anisotropen Abschnitten der Muskelfibrillen wird auf einen Reiz hin eine monomolekulare feste Schicht einer Fettsäure (*Stearinsäure*), vielleicht auch von Eiweiß, gebildet, die unter dem Einfluß der aus labilen Formen des Glykogens entstandenen *Milchsäure* aus den Fettsäureestern freigemacht wurde. Dieser Übergang in die freie Säure ist mit einer Verkürzung in der Richtung der opt. Achse verbunden; denn je 2 der langgestreckten Kohlenstoffketten der Fettsäureester, deren Carboxylgruppen sich in Juxtaposition befinden, stehen senkrecht zu den Flächen, die ihre Endgruppen enthalten, während dieser Winkel bei den Säuren etwa $55-60^\circ$ ist. Durch Neutralisation der Milchsäure mit dem Alkali der kristallinen Fl. erschlafft der Muskel (vgl. HILL, S. 431). (Proc. Royal Soc. London Serie B 99. 40—56. 1925. London, Univ. Coll.) LOHMANN.

L. N. Katz und C. N. H. Long, *Milchsäure im Herzmuskel der Säugetiere*. I. *Das Reizmaximum*. Die Tätigkeit des Herzmuskels wird schon durch kurzdauernden O_2 -Mangel (ca. 1 Min.) (reversibel) stark geschädigt, während die des Skelettmuskels (*Gastrocnemius*) hierdurch unberührt bleibt. Die zu vergleichenden Myogramme wurden stets an demselben Tiere (Ratten, Kaninchen, Katzen) nach physiolog. Decapitation bei künstlicher Atmung ohne Isolierung der Muskeln aufgenommen. Beim Herzen wurden entweder die Herzschläge selbst aufgezeichnet oder die Reizung erfolgte wie beim *Gastrocnemius* elektr. mit 40—110 Schlägen in der Min. oder auch mit kurzen Tetani. — Das Milchsäuremaximum nach Reizung ist im Herzmuskel geringer als im Skelettmuskel. Die Reizung geschah ebenfalls nach Decapitation im Tiere selbst möglichst isometr., beim *Gastrocnemius* direkt oder indirekt, beim Herzen nach Ermüdung ebenfalls elektr., bis es nicht mehr ansprach. Die Verss. wurden z. T. ohne Asphyxie zu Ende geführt, z. T. wurde der Herzmuskel auch mit KCN bezw. *Adrenalin* versetzt. Das Reizmaximum schwankte beim Skelettmuskel bei direkter Reizung zwischen 0,189 u. 0,314%, bei indirekter zwischen 0,164 u. 0,224%, der Mittelwert von 20 Verss. war 0,252%. Wurden die Pt-Elektroden während der Reizung auf dem Muskel nicht bewegt, so war das Maximum infolge „Blockierung“ geringer. Beim Herzen schwankte das Maximum (im Mittel 0,072%) bei den verschiedenen Tieren stärker, zwischen 0,043 u. 0,130%. Nach Abzug des „Ruhe“-Wertes, beim Herzmuskel ca. 0,028%, beim Skelettmuskel 0,056%, ist die Milchsäurezunahme bei letzterem $4\frac{1}{2}$ mal größer als bei ersterem. — Zur Erklärung dieses bedeutenden Unterschiedes schließen Vff. eine nicht vollständige Ermüdung aller Herzfibrillen aus; sie deuten ihn mit einer größeren Empfindlichkeit des Herzmuskels gegen eine höhere H⁺-Ionenkonz., verbunden mit einer geringeren Pufferkraft. (Proc. Royal Soc. London, Serie B 99. 8—20. 1925.) LOHMANN.

H. J. G. Hines, L. N. Katz und C. N. H. Long, *Milchsäure im Herzmuskel der Säugetiere*. II. *Das Maximum der Totenstarre und der normale Glykogengehalt*. (I. vgl. vorst. Ref.). Nach 3-std. Behandlung von Herz- u. Skelettmuskeln (Katze) bei 37° betrug das Milchsäuremaximum beim Herzen im Mittel (7 Verss.) 0,23%, beim Skelettmuskel 0,52%. Das Verhältnis war also 1:2,3. In Phosphatpuffer ($p_{\text{H}} = 8,0$) mit 0,2% Coffein waren die Werte (5 Verss.) 0,32 u. 0,60%, bezw. 1:1,9. Da nach früheren Unterss. durch Coffein die Gesamtmenge der Milchsäurebildner glykolytisch wird, beträgt das Reizmaximum (s. vorst. Ref.) beim Herzen 22%, beim Skelettmuskel 42% der wirklich verfügbaren Milchsäuremenge. — Zur Best. des Glykogens nach PFLÜGER wurde wie bei der Best. der Milchsäure die Glykogenolyse durch möglichst schnelles Abtöten der Muskeln in unterkühltem A. weitgehend zurückgedrängt. Für das Herz wurden im Mittel (10 Verss.) 0,138%, für den Skelettmuskel 0,554% Glykogen gefunden. Der höhere Milchsäurewert der Coffeinstarre wird durch den Gehalt der Muskeln an niederen Kohlehydraten u. Lactacidogen erklärt, der im Herzmuskel höher ist als im Skelettmuskel. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 99. 20—26. 1925.) LOHMANN.

L. N. Katz, Phyllis Tookey Kerridge und C. N. H. Long, *Milchsäure im Herzmuskel der Säugetiere*. III. *Veränderungen in der Wasserstoffionenkonzentration*. Vorl. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.). Mit der Glaselektrode von KERRIDGE (vgl. S. 443) wurde die H⁺-Ionenkonz. des Herz- u. Skelettmuskels unter normalen Bedingungen, nach der Ermüdung durch Reizung, in der Totenstarre u. nach Zusatz bekannter Mengen Milchsäure zum Muskel gemessen. Nach Ermüdung ist der Skelettmuskel etwa um $p_{\text{H}} = 0,2$ saurer als der Herzmuskel, in der Totenstarre um etwa 0,4. Die Pufferkraft des Herz- zu dem des Skelettmuskels verhält sich maximal bei $p_{\text{H}} = 6,3$ annähernd wie 1:2. — Aus den direkten Milchsäure-Bestst. u. den indirekt aus den p_{H} -Messungen u. den Pufferkurven gefundenen Werten folgt, daß in den Muskeln ausschließlich Milchsäure gebildet wird. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 99. 26—27. 1925. London, Dep. of Physiol., Univ. Coll.) LOHMANN.

Erwin Negelein, *Über die glykolytische Wirkung des embryonalen Gewebes*. Die Tumorzellen sind aus stark glykolytischen normalen Zellen abzuleiten. Da dann die Glykolyse nur durch Befruchtung beschleunigt wird, müssen nach dieser Theorie normale wachsende Zellen existieren, die ähnlich wie Ratten-carcinome u. -sarcome anaerob zu glykolysieren vermögen. Diese Zellen wurden in der äußeren Haut der Fruchtblase von Ratten gefunden. — Über Methodik vgl. Biochem. Ztschr. 158. 121 (C. 1925. II. 476). Bei der anaeroben Glykolyse von Rattenembryonen in glucosehaltiger Ringer-Bicarbonatlg. oder besser in inaktiviertem Pferdeserum war maximal für einen Embryo von 0,47 mg Trockengewicht $Q_M^{\text{N}_2}$ (in N₂ gebildete Milchsäure in cmm : mg Gewebe \times Std.) 32, ein Wert, der dem Mittelwert der Tumorglykolyse entspricht; er war bei einem 10,6 mg schweren Embryo 7,5. Mit steigendem Embryogewicht ist die Abnahme der Glykolyse für einen gleichen Zuwachs an Gewicht um so kleiner, je älter der Embryo ist. — $Q_M^{\text{N}_2}$ war für die äußere Hülle der Fruchtblase maximal bei einem 1,71 mg schweren Embryo 48,9; dieser Wert übertrifft also beträchtlich die Höchstwerte der Tumorglykolyse, 40—42. Auch hier ist die Abnahme der Glykolyse, wenn auch weniger ausgeprägt, um so kleiner, je schwerer der Embryo ist. So war $Q_M^{\text{N}_2}$ der Fruchtblase bei einem 250 mg schweren Embryo noch 28,3. — Hoden, Leber, einige mg schwere Rattenembryonen, sowie die Fruchtblase glykolysieren aerob mehr oder weniger stark in Ringerlg. Diese schädigende Wrkg. hat in Serum nicht statt. Dagegen ist die aerobe Glykolyse von sehr kleinen Embryonen von 1 mg Gewicht u. darunter auch in Serum sehr erheblich; bei einem 0,11 mg schweren Embryo war $Q_M^{\text{O}_2}$ 12,8. Diese Schädigung besteht auch bei Ersatz des

Serums durch Fruchtwasser, jedoch nicht, wenn der Stoffwechsel der Embryonen bei uneröffneter Fruchtblase gemessen wird. Rattenembryonen scheinen also in keinem Stadium der Entwicklung aerob zu glykolyisieren. Dasselbe muß auch für die Retina gelten; bei der anscheinend sehr empfindlichen Retina der Warmblüter (Kaninchen, Meerschweinchen, Hühner, Ratten) war $Q_M^{O_2}$ 45, dagegen bei der weniger empfindlichen Froschetina nur 0,66. Es ist unwahrscheinlich, daß sich die Kalt- u. Warmblütternetzhäute grundsätzlich verschieden verhalten. (Biochem. Ztschr. 165. 122—33. 1925. Kaiser WILHELM-Inst. f. Biologie, Berlin-Dahlem.) LOHMANN.

Shigeshi Ogawa, *Experimentelle Untersuchungen über die Funktion der Epithelkörperchen*. I. Mitt. *Epithelkörperchen und Schilddrüsen in ihren Beziehungen zu Frakturheilung und Knochenkalk*. Nach Exstirpations- wie Verfütterungsvers. wirken das Hormon der Epithelkörperchen u. das der Schilddrüse bezgl. ihrer Wrkkg. beim Ansetzen von Kalk am Knochen einander entgegengesetzt. Das Hormon der Epithelkörperchen beschleunigt den Kalkansatz am Knochen, das der Schilddrüse hemmt ihn. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 109. 83—107. Keijo [Japan], Med. Akad.) WOLFF.

Robert Elman und Philip D. McMaster, *Physiologie und Pathologie des Urobilins*. V. *Die Beziehungen zwischen Urobilin und den Bedingungen, die einen verstärkten Zerfall roter Blutkörperchen hervorrufen*. (IV. vgl. Journ. Exp. Med. 42. 99; C. 1925. II. 1612.) Neue Beweise, daß der Darm die einzige Bildungsstätte des Urobilins ist. So lange die Gallengänge nicht infiziert sind, ist die Anwesenheit von Pigment in Galle u. Urin abhängig von der Passage der Galle durch den Darm. Die Tiere, die durch Gallengangintubation alle Galle abgenommen bekommen u. infolgedessen urobilinfrei sind, bleiben es auch bei starkem Blutzerfall nach intravenöser Injektion von W. oder ihres eigenen, in vitro hämolysierten Blutes, oder nach Einw. von *Na-Oleat*, bzw. *Toluylendiamin*. Entsprechende Resultate werden bei den Beobachtungen, die sich auf den Einfluß von Blutextravasaten auf Bilirubinproduktion u. Urobilinbildung beziehen, gemacht. (Journ. Exp. Med. 42. 619—40. 1925. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) OPPENHEIMER.

Roger Douris, *Die Sauerstofftherapie. Der Sauerstoffentwickler von Agasse-Lafont und Douris zur Verwirklichung dieser Therapie*. Nach Besprechung der O_2 -Therapie u. ihrer Indicationen wird ein App. beschrieben u. abgebildet, in dem der O_2 aus der berechneten Menge H_2O_2 mittels einer Tablette von $K_2Cr_2O_7$ entwickelt u. durch einen als Waschflasche mit $\frac{1}{20}$ -n. NaOH-Lsg. oder W. ausgebildeten eingeschlifenen Stopfen u. ein Röhrchen mit hydrophiler Watte zur Spritze geleitet wird. (Bull. Sciences Pharmacol. 32. 577—85. 1925. Nancy, Fac. de pharm.) SPIEGEL.

E. Keeser und J. Keeser, *Zur Frage der Arsengewöhnung*. Vff. glauben wie JOACHIMOGLU (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 419; C. 1916. I. 625), daß die Gewöhnung an As_2O_3 auf zunehmender Resistenz der Darmschleimhaut gegenüber der entzündungserregenden u. nekrotisierenden Wrkg. des As_2O_3 u. dadurch bedingter relativ geringerer Resorption, wenigstens bei gepulvertem As_2O_3 , beruhe. Jedoch ist diese Gewöhnung nur beschränkt u. gegenüber gel. As_2O_3 unzureichend. Eine Beteiligung der Lunge an der As-Ausscheidung konnte nicht nachgewiesen werden, dagegen wurden in den Haaren zweier an As_2O_3 gewöhnter Hunde so bedeutende Mengen As gefunden, daß die Haare zweifellos eine bedeutende Rolle bei der Ablagerung u. Ausscheidung des As spielen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 109. 370—77. 1925. Berlin, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

W. Denis und Stella Leche, *Über die Verteilung injizierter Sulfate in Geweben*. (Vgl. DENIS, Journ. Biol. Chem. 55. 171. 183; C. 1923. III. 686.) Unterss. an Hunden nach intravenöser Einspritzung von hyperten. Na_2SO_4 -Lsgg. zeigten, daß SO_4 von den Geweben wenig absorbiert wird, während der Sulfatgehalt im

Blute noch nach 2 Stdn. bis 10-mal so hoch wie zu Beginn gefunden wurde. (Journ. Biol. Chem. 65. 565—70. 1925. New Orleans, Tulane Univ.) SPIEGEL.

F. Haffner und R. Simon, *Bestimmung der Calciumionenkonzentration mittels Farbindikatoren, mit einem Beitrag zur Frage des Ionengleichgewichts im Organismus.* Die $[Ca^{++}]$ läßt sich analog der $[H^+]$ mittels Farbstoffsäuren colorimetr. bestimmen, die mit Ca undissoziierte Verb. eingehen. Am besten für biol. Nährsgg. bewährte sich *Dianilbraun MH*. Die überlebende Froschmuskulatur besitzt gegenüber der $[Ca^{++}]$ -Vermehrung in anorgan. Nährsgg. keine mit ihrer Pufferwrkg. für p_{H^+} vergleichbare Pufferungsfähigkeit. Die Ca-Wrkg. auf die Weite der Froschgefäße u. auf das Froschherz wird durch Erhöhung der Alkaleszenz trotz Abnahme der αCa verstärkt, was als Sensibilisierung des Wirkungssubstrates für Ca durch OH-Ionen aufgefaßt wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 109. 129—42. 1925. München, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Herbert William Southgate, *Die Wirkung des Alkohols bei Menschen und Tieren unter verschiedenen Diätbedingungen mit einigen Bemerkungen über das Schicksal des Alkohols im Organismus.* Die stärkere Wrkg. des A. auf nüchternen Magen wird bestätigt. Ferner wird das Schicksal des A. im Anschluß an Nahrungszufuhr untersucht u. festgestellt, daß das Verschwinden des A. aus dem Blute unabhängig von der Konz. ist, wenn einmal die maximalste A.-Konz. im Blute erreicht ist. Über das Verbleiben dieses verschwundenen A. im Organismus kann nichts Sichereres ausgesagt werden. Etwa 1—6 Stdn. nach A.-Aufnahme ist die A.-Konz. des Urins 40—50% höher als im Blute. Von dem zugeführten A. werden etwa 3—5% im Urin ausgeschieden. (Biochemical Journ. 19. 737—45. 1925. Sheffield, Univ.) HL-KA.

Keizo Misaki, *Studien über die teilweise Bromierung des Phlorrhizins.* III. Mitt. (II. vgl. Journ. Biochemistry 5. 1 u. 9; C. 1925. II. 1528.) Vf. untersucht das früher (l. c.) beschriebene *Bromphlorrhizin* auf seine physiolog. Wrkg. hin u. findet, daß bei Kaninchen erst Dosen von 1,0 g bei subkutaner Injektion Glucosurie hervorrufen, während *Phlorrhizin* selber schon in Mengen von 0,025—0,006 g wirkt. Der Zuckergehalt im Blut ist weder vermehrt noch herabgesetzt. Das Dibromphlorrhizin wurde in 5% Sodalg. oder in Suspension in 20 cem Olivenöl subkutan injiziert u. nach 6 Stdn. der Harn untersucht. (Journ. Biochemistry 5. 287—91. 1925. Okayama, Med.-chem. Lab.) TAUBE.

L. Kofler und R. Kaurek, *Über den Einfluß von Saponinen auf die Resorption von Strophanthin und Digitoxin.* Bei Fröschen u. Mäusen wird durch gleichzeitige Verabreichung von Saponinen (*Primulasäure*, *Saponin puriss. alb.*, *Senegin*, *Gypsophilasaponin*) die Wrkg. von stomachal zugeführtem *g-Strophanthin* u. *Digitoxin* wesentlich gesteigert. Bei Kaninchen ist der Einfluß der Saponine auf die Toxizität des Strophanthins zweifelhaft; *Digitoxin*verss. wurden hier nicht angestellt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 109. 362—69. 1925. Wien, Pharmakognost. Inst.) WOLFF.

Alfredo Grossoni, *Die „Bilease Sero“ bei Darmerkrankungen.* Das Mittel, welches alle Bestandteile der Galle enthält, befindet sich in keratinisierten Kapseln, so daß es vom Magensaft nicht angegriffen wird. Die Kasuistik der damit behandelten Fälle bestätigt den Nutzen der Opothérapie mittels Lebersekrets. Es ist angezeigt bei zahlreichen Darmerkrankungen, die auf ungenügender Lebersekretion beruhen. Irgendwelche Intoleranzerscheinungen wurden nicht beobachtet. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 24. 294—97. 1925. Milano, Osp. Maggiore.) SPIEGEL.

Johannes Müller, *Vergleichende Untersuchungen über die narkotische und toxische Wirkung einiger Halogen-Kohlenwasserstoffe.* Nach Verss. mit der Narkoseflasche nach FÜHNER an der weißen Maus (Vergleichssubstanz: Chlf.) war *Methylenchlorid* etwa 3,5 mal weniger wirksam als Chlf. Bzgl. der Narkose wie histolog. stimmen Handels- CH_2Cl_2 u. *Solasthin* nicht miteinander überein; letzteres erregt stärker; beide

haben keine tödlichen Nachwrkgg. Die Organbefunde von Solästhintieren waren wie die n. Mäuse, die nach Handels- CH_2Cl_2 -Narkose näherten sich denen nach Chlf. Die narkot. Wirksamkeit steigt in der Reihenfolge: *Propylchlorid*, *Äthylbromid*, *Methylenchlorid*, *Äthylidenchlorid*, *Propylbromid*, *Dichloräthylen*, *Tetrachlormethan*, *Äthylenchlorid*, *Chlf.*, *Tetrachloräthan*, die Toxizität in der Reihe: *Propylchlorid*, *Dichloräthylen*, *Äthylidenchlorid*, *Methylenchlorid*, *Propylbromid*, *Äthylenchlorid*, *Äthylbromid*, *Chlf.*, *Tetrachlormethan*, *Tetrachloräthan*. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 109. 276—94. 1925. Leipzig, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Wilhelm Wagner, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkungen der Lokalanästhetika Psicain und Tutocain*. In der Infiltrations- wie in der Oberflächenanästhesie (Mensch bezw. Kaninchencornea) ist die wirksame Konz. des Psicains ca. ebenso groß wie die des Cocains, die des Tutocains dagegen viermal kleiner. Die Dosis letalis minima ist beim Tutocain einmal, beim Psicain doppelt so groß wie beim Cocain. Psicain ruft eine verhältnismaßig starke Reizung u. Hyperämie des Gewebes hervor, Tutocain nicht. Die Kombination der Präparate mit *Adrenalin* ergibt eine Verlängerung der Anästhesie ohne daß die Konz. verringert werden können. Zusatz von K_2SO_4 verstärkt bei beiden Verbb. die Infiltrationsanästhesie über das arithmet. Mittel hinaus. Bei der Oberflächenanästhesie bedingt ein geringer *Phenol*zusatz eine Potenzierung der Anästhesie. Bei der Aufbewahrung von Lsgg. tritt nach 1—2 Tagen Zers. u. Unwirksamkeit ein. Im isolierten Froscherzen werden beide Präparate ähnlich schnell zerstört wie Cocain. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 109. 64—73. 1925. Halle, Univ.) WOLFF.

Rudolf Dreikurs und **Otto Sperling**, *Über die Kombination von Schlafmitteln mit Coffein*. Vorl. Mitt. Bei einer Reihe von Schlafmitteln wirkt Zusatz von *Coffein* schlaffördernd, die Wrkg. ist abhängig vom einzelnen Krankheitsfall. (Wien. med. Wchschr. 75. 2725. 1925. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

N. Holtmann, *Über die Bedeutung des Lobelin-Ingelheim in der Chirurgie bei Narkose-Apnöe und Kollapszuständen*. Vf. wendete das *Lobelin-Ingelheim* an bei Atemstillstand während Äthernarkosen, bei Kollaps nach Lumbalanästhesie u. nach Morphin-Atropin-Injektionen. Die Wrkg. trat in allen Fällen schlagartig ein, sie war stets zentral im Sinne einer Anregung. (Klin. Wchschr. 4. 2346—47. 1925. ELISABETH-Krankenh.) FRANK.

Hans Januschke, *Eine besondere Art von Sedativmitteln: Krampfstillung durch Adonis vernalis und Digitalis*. Als krampfstillend bewährte sich eine Kombination von *Adonis vernalis* mit *Digitalis*, besonders, wenn es sich darum handelte, patholog. Nervenfunktionen durch Herz- oder Kreislaufmittel zu regulieren. (Wien. med. Wchschr. 75. 2725. 1925.) FRANK.

Erwin Adler, *Corydalon, ein neues Mittel gegen Neurosis cordis*. Vf. empfiehlt *Corydalon*, ein Kombinationspräparat aus Phenacetin, Coffein, natr. benzoic. u. Extract. belladonnae, als Sedativum u. Analgetikum bei Herzneurose. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 2034. 1925. Berlin.) FRANK.

Heinrich Biberfeld, *Zur Kalktherapie (Helfenberger Calciuminjektion)*. Bericht über *Helfenberger Calcium*, das nach Unterss. von W. HEUBNER eine etwa 20%ig. Lsg. des Ca-Salzes der einfachsten Mannitschwefelsäureverb. sein soll. Es bewährte sich für intravenöse Ca-Injektionen, seine Wrkg. übertrifft die der einfachen CaCl_2 -Injektionen dadurch, daß es zu einer mehrere Stdn. anhaltenden Aufhebung des Schmerzgefühls führt. (Therapie d. Gegenwart 66. 565—68. 1925. Berlin, Krankenh. a. Friedrichshain.) FRANK.

A. T. Todd, *Experimentelle und klinische Untersuchung von „Mercurochrom“*. „*Mercurochrom*“, ein Dinatrium-dibrom-oxymercurifluorescein, erwies sich als ein kräftiges Antiseptikum von geringer Giftigkeit u. schneller u. energ. Tiefenwrkg. Eiweiß wird nicht gefällt, die wss. schwach saure oder alkal. Lsg. hält sich, vor

Licht geschützt, längere Zeit. Ein gewisser Gehalt an Säure erhöht die antisept. Wrkg. des Mercurochrome, neutrale Lsgg. haben nur geringen Desinfektionswert. Seine Hauptverwendung findet es in der Urologie. (Lancet 209. 1017—19. Bristol, Univ.) FRANK.

Josef Schaffler, *Klinische Erfahrungen über neuere, der Anthrachinongruppe angehörende Präparate*. Es werden eine Reihe aus pflanzlichen Prodd., hauptsächlich aus Cascara sagrada u. Cortex frangulae, hergestellter Abführmittel angeführt u. in ihrer klin. Wrkg. besprochen. (Therapie d. Gegenwart 66. 569—72. 1925. Budapest, Univ.) FRANK.

Erich Schäfer, *Klinische Erfahrungen mit dem neuen Arsenpräparat „Albert 102“*. Ein abschließendes Urteil über „Albert 102“ kann noch nicht erfolgen, vor allem müssen erst eine größere Reihe florider Syphilitiker ausschließlich u. ohne Kombination mit andern Mitteln nur mit „Albert 102“ behandelt werden. Es wirkt auf die Spirochäten inkonstant, die Beeinflussung der Serum-Rk. ist unsicher u. unvollkommen. Nebenwrkgg. kommen auch bei „Albert 102“ vor. (Klin. Wchschr. 4. 2347—49. 1925. Göttingen, Univ.) FRANK.

Ostmann, *Klinische Studien über die Wirkungen des Tetrophans*. Mit Tetrophan, einer Dihydronephthacridinmesocarbonsäure, wurden von Vf. bei Behandlung von Tabikern deutlich in Erscheinung tretende Besserungen erzielt. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 2030—31. 1925. Schleswig, Landesheilanstalt.) FRANK.

Behrend Behrens, *Untersuchungen über Aufnahme, Ausscheidung und Verteilung kleinster Bleimengen*. Durch teilweisen oder völligen Ersatz des gewöhnlichen Pb durch seine Isotopen kann die Empfindlichkeit der Pb-Best. so gesteigert werden, daß auch die geringen Mengen bei der chron. Pb-Vergiftung quantitativ erfassbar sind. Unter Verwendung der radioakt. Pb-Isotopen der Thoriumreihe (*Thorium B*) werden Verss. an Mäusen u. Katzen angestellt. Danach wird PbCl₂ peroral sehr langsam resorbiert; Maximum: 10% nach 10 Stdn. Bei Zufuhr kleinster Mengen ist die Resorptionsgröße der zugeführten Menge proportional, bei höheren Gaben nimmt sie relativ ab, wohl weil der Darm in der Zeiteinheit nur eine beschränkte Pb-Menge aufnehmen kann. Die Ausscheidung erfolgt hauptsächlich mit dem Kot, weniger mit dem Harn, nicht mit der Ausatemungsluft. Die Größe der Ausscheidung ist bis zu einem gewissen Grad der Pb-Konz. im Körper proportional; sie ist in den ersten 24 Stdn. hoch u. fällt dann ziemlich jäh ab. Das Pb findet sich namentlich in Leber, Nieren, Knochen, Darm. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 109. 332—57. 1925. Königsberg, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Ernst Lichtenstein, *Erfahrungen mit Nitroskleran*. Vf. sieht auf Grund seiner klin. Erfolge im Nitroskleran, oral, parenteral oder intravenös appliciert, ein wertvolles Mittel zur Bekämpfung der Arteriosklerose u. der genuinen Hypertonie. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 2077—78. 1925. Berlin, Univ.) FRANK.

Gustav Kühl, *Über die pharmakologische Auswertung von Atropin- und Scopolaminlösungen und deren Haltbarkeit*. Das Verf. beruht auf der antagonist. Wrkg. von Atropin u. Scopolamin gegen Vagusreize; es wird hier ein chem. Vagusreiz (*Acetylcholin*) am Blutdruck der Katze beobachtet. Kleinste Mengen der genannten Alkaloide können noch ausgewertet werden. Die Salze der beiden Alkaloide erleiden bei saurer u. alkal. Rk. ($p_{II} = 3,2$ bis $9,2$) während 30 Min. keinen Wirksamkeitsverlust; sie sind also relativ alkaliresistent, (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 109. 295—99. 1925. Freiburg, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Oscar Wyss, *Untersuchungen über Dehnung und Belastung des Skelettmuskels bei der Acetylcholin- und beim Tetanus*. Acetylcholin- und Tetanus- u. submaximaler Tetanus vom gleichen Verkürzungsgrad ergeben etwa gleich große Spannungen. Die Dehnungskurven verlaufen für beide Kontraktionsformen etwa

geradlinig, u. U. parallel. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 210. 586—97. 1925. Zürich, Physiol. Inst.) WOLFF.

E. Navratil, *Über humorale Übertragbarkeit der Herznervenwirkung. IX. Campher und Vagus. Teilweise nach Versuchen mit O. Heesch.* (VIII. vgl. WITANOWSKI, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 208. 694 [1925].) Campher steigert anfangs u. überhaupt bei niedriger Konz. die Erregbarkeit des Vagus für Reize, hebt sie aber bei höherer Konz. auf. Davon unabhängig entfaltet der Campher eine zweite Wrkg., nämlich er setzt die Zugänglichkeit des Herzens für depressor. Giftwrkkgg., also auch für die des Vagusstoffes herab bezw. hebt sie auf. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 210. 550—56. 1925. Graz, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Bause, *Über das neue percutane Campher-Guajacolpräparat „Permeatin“.* Klin. Bericht über *Permeatin* (Herst. CARL W. KLEEMANN, Hannover). Das Präparat dient zur Inunktionskur bei Tuberkulose u. besteht aus Campher u. Guajacol. valer. in Verreibung mit Wollfett. Vf. konnte einen günstigen Einfluß des Medikaments bei 10 Lungentuberkulosen feststellen. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 2035—36. 1925. Hannover.) FRANK.

Charles C. Haskell, *Eine Vergleichung der Wirkung der Pituitrinlösung und des Mutterkorns auf den isolierten menschlichen Uterus.* Die Ergebnisse stimmen mit denen des Vf. auf den Uterus von Katzen u. Hunden überein u. zeigen, daß Pituitrin mehr geneigt ist als Mutterkorn, eine beständige Kontraktion des Uterus zu bewirken. Es konnte keine Grundlage gefunden werden für die Festsetzung, daß niedrige Konz. von Pituitrinlg. n. Kontraktionen des Uterus anregen. Die Wrkg. der Pituitrinlg. auf den isolierten menschlichen Uterus erklärt die ungünstigen Resultate, welche der klin. Anwendung des Mittels folgen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 665—69. 1925. Med. Coll. of Va., Lab. der Pharmakologie.) DIETZE.

Wolfberg, *Dionin in der Augenheilkunde.* Genaue Angaben über die Art der Anwendung, wobei Vf. jetzt hauptsächlich die „Dionin-Augenkompressen MBK“ benutzt, die beobachteten Erscheinungen u. die Indikationen. Es wird besonders hervorgehoben, daß das Mittel auf erkrankte Augen stürmischer wirkt als auf gesunde. Es ist in der Augentherapie ein Mittel, das erhöhte Kraftäußerung der Zellen bewirkt. Das von GRAEFE als unangenehme Nebenwrkg. angegebene heftige Niesen dürfte nur bei Einpulvern mittels Pinsels auftreten; Vf. verwendet ein am Ende mit indifferenten Salbe in Berührung gebrachtes Stäbchen. (E. MERCK'S Jahresber. 38. 3—10. 1925.) SPIEGEL.

Francesco Rovida, *Das „Jodcoleol Sero“ bei den Formen chirurgischer Tuberkulose bei Kindern.* Das Präparat wird angelegentlich empfohlen. Es gelingt damit den Organismus unter ständiger J-Wrkg. zu halten, ohne daß Jodismus auftritt. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 24. 276—80. 1925. Milano, Ospedale dei bambini.) SPIEGEL.

Hermann Kunz-Krause, *Über eine Doppelvergiftung durch arsenhaltige Pottasche aus dem Jahre 1709 und über den Nachweis von Cyan in der Pottasche. Ein Beitrag zur Geschichte der Intoxikationen.* Vf. berichtet über einen Vergiftungsfall nach GMELINS „Allgemeiner Geschichte der tier. u. mineral. Gifte (Erfurt 1806 bei FRIED. AUG. KNICK). Da bei der Herst. von „Kalium carbonicum e tartaro“ bei Ggw. organ. Substanzen leicht Cyanide u. Cyanate entstehen können, empfiehlt Vf. die Prüfung auf beide, wobei die Prüfungsforderung bei Cyanid verschärft werden muß. (Pharm. Zentralhalle 66. 797—800. 1925. Dresden-A.) JUNG.

Gürich, *Herzmuskelveränderungen bei Leuchtgasvergiftung.* Bericht über 4 tödlich verlaufene Leuchtgasvergiftungen. Die charakterist. Veränderungen der Herzmuskulatur werden angeführt u. an Abbildungen erläutert. (Münch. med. Wchschr. 72. 2194—97. 1925. Hamburg, Eppendorfer Krankenh.) FRANK.

Cecil K. Drinker, *Die Wirksamkeit der Sauerstoff-Kohlenstoffdioxydbehandlung bei Kohlenoxydvergiftung*. Die Behandlung durch Einatmung eines Gemisches von 95% O₂ u. 5% CO₂ ist jetzt seit 2 Jahren in Gebrauch. Die auf Grund einer Rundfrage von 180 Organisationen eingegangenen Auskünfte zeigen das Verf. als besonders vorteilhaft bei milder Gasvergiftung zur Behebung oder Verhinderung von Kopfschmerz, Schwindel usw. In ernsteren Fällen, bei denen die Atmung aber noch im Gange ist, erfolgt schnelle u. gründliche Wiederbelebung. Hat die Atmung aufgehört, so erweist sich die Kombination der Einatmungsbehandlung mit künstlicher Atmung als zweckmäßig. — In einem beigefügten Schreiben äußert sich **R. B. Sayers** dahin, daß zwar das obige Gemisch etwas schneller als O₂ für sich CO aus dem Blute (5-mal statt 4-mal so schnell wie Luft) austreibt, daß aber prakt. reiner O₂ ebensogut wie die Mischung wirkt. (Journ. Ind. Hygiene 7. 539—58. 1925. Boston [Mass.], HARVARD School of public health.) SPIEGEL.

J. M. Rogoff und **Jos. De Necker**, *Der Einfluß der Nebennieren auf die Morphingiftigkeit*. Die sich widersprechenden Angaben über die Morphinempfindlichkeit nebennierenloser Tiere in der Literatur, erklärten sich aus der Verschiedenheit des Zeitpunktes, in denen experimentiert wurde. Wartet man die 10 Tage nach Nebennierenentfernung, in denen die Tiere gegen jeden Eingriff hochempfindlich sind, ab, so läßt sich keine höhere Morphintoxizität mehr feststellen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 26. 243. 1925. Cushing Labor. of exp. Med. Western Reserve Univ.) OPPENHEIMER.

Ernst Joël und **Fritz Arndts**, *Beiträge zur Pharmakologie der Körperstellung und der Labyrinthreflexe*. XIX. Mitt. *Morphin*. (XIII. vgl. S. 722.) Auch bei Katzen kann man durch 0,1—0,2 mg/kg Morphin ein leichtes narkot. Stadium hervorrufen; die gewöhnlich beobachtete Erregung ist somit nur ein Ausschnitt aus dem gesamten Vergiftungsbilde. Nach Exstirpation des Großhirns versetzt Morphin Katzen wie Kaninchen in einen Erregungszustand, u. zwar schon in Dosen, die bei unversehrten Tieren die Bewegungskoordination nicht stören; bei Katzen kommt noch eine Morphinstarre hinzu, ähnlich der Enthirnungsstarre. Wird auch das Mittelhirn entfernt, so verursachen die im vorhergehenden Vers. krampf-erregenden Dosen nur eine Neigung zu vermehrten Laufbewegungen. Dekapitierte Katzen reagieren auf Morphin weniger als decerebrierte. Sonach scheint das Großhirn bis zu einer gewissen Dosierungsgrenze die Morphinkrämpfe hemmen zu können. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 210. 280—93. 1925. Utrecht, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

B. Galli-Valerio, *Einige Beobachtungen über giftige Tiere*. Sammelbericht über Vorkommen von giftigen Schlangen, Kröten, Raupen, Milben u. Larven, ihre *physiolog. Wrkg.*, *Gegenmittel* u. *Vorbeugungsmittel*. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 63. 685—87; 701—03. 1925.) GRIMME.

Pietro Biginelli, *Beobachtungen über die Ursachen der Haßkrankheit*. Krit. Bericht über die einschlägigen Veröffentlichungen. Es handelt sich sicher um Vergiftungen durch As-Verbb., wahrscheinlich Arsine u. Sulfarsine, welche mit Abwässern aus chem. Fabriken in das Haßwasser gelangt sind. (Giorn. de chim. ind. ed appl. 7. 568—71. 1925. Rom.) GRIMME.

D. Lieber, *Über die Einwirkung der Röntgenstrahlen auf den Organismus, besonders auf Carcinome*. Vorl. Mitt. Vf. geht von folgenden Überlegungen aus: gewisse Tumoren wachsen nur dann, wenn anormale Durchlässigkeitsverhältnisse an den Zellwänden dies möglich machen; durch Röntgenbestrahlung wird die übermäßige Durchlässigkeit der Zellmembranen zunächst vorübergehend dem n. Maße infolge von Heranziehung von Ca aus dem Blutplasma genähert. Bei dem „Festlegen“ von Ca braucht es sich nicht nur um quantitative Änderung des Ca-Gehaltes des Gesamtblutes zu handeln, sondern die Röntgenbestrahlung ruft eine

Änderung der im ganzen Diffusionssystem vorhandenen elektr. Ladungen hervor, die Änderungen in der lokalen Verteilung des Ca zur Folge haben muß. Diese Ladungs- u. Diffusionsverhältnisse sind bei Tumorträgern in bestimmter Weise gestört u. können durch Röntgenstrahlen dem n. Werte genähert werden. Vf. zieht weiterhin den Antagonismus zwischen K- u. Ca-Ionen heran. Nach WATERMAN (Biochem. Ztschr. 133. 535; C. 1923. III. 322) findet man bei schnell wachsenden, malignen Tumoren hohen K- u. niedrigen Ca-Gehalt, bei verlangsamtem Wachstum u. vor allem bei degenerativen Vorgängen dagegen eine erhebliche Zunahme von Ca. Dies kann erklärt werden durch Änderung des Milieus oder durch Aufnahme u. Verteilung in der Tumorzelle. Die Best. des Polarisationswiderstandes bei Tumorgewebe, die einen Einblick in den Zustand der Grenzflächen gewährt, zeigt, daß CaCl₂-Durchströmung den Polarisationswiderstand gegenüber physiolog. Fl., der auf ein Minimum gesunken ist, bedeutend steigert u. sogar auf das Niveau n. Gewebe bringen kann. Vf. erscheint die Inangriffnahme des Tumorproblems von der Unters. der mikrochem. Verhältnisse aus bei der Kombination: Einführung bekannter Substanzen in den Organismus u. Röntgenstrahleneinwirkung aussichtsvoll. (Ztschr. f. Krebsforschung 21. 11 Seiten. 1925. Innsbruck, Zentralröntgeninstitut. Sep.) HÜCKEL.

D. Lieber, *Physikalisch-chemische Wirkung der Röntgenstrahlen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. vertritt die Anschauung, daß die Röntgenstrahlen an den Membranen u. den Phasengrenzflächen des Organismus einwirken, woraus sich Änderungen in den osmot. Verhältnissen ergeben, deren letzte Folge eine biolog. Wrkg. ist. Es wird in manchen Fällen möglich sein, die durch die Röntgenbestrahlung hervorgerufenen Änderungen in den Elektrolytsgg. des Organismus mit Hilfe mikrochem. Methoden nachzuweisen. Vf. denkt besonders an Änderungen im Gehalte an K u. Ca, welche hinsichtlich der Membrandurchlässigkeit antagonist. wirken, indem Ca verstopfend, K lockernd wirkt. Vf. erblickt in einer geeigneten Kombination von Röntgenbestrahlung mit mikrochem. Unterss. u. eventuell mit Injektion geeigneter Lsgg. unter Rücksichtnahme auf die Lehren des Donnanschen Gleichgewichts die Möglichkeit einer neuen Forschungsmethode. (Strahlentherapie 18. 9 Seiten. 1924. Innsbruck, Zentralröntgeninstitut. Sep.) HÜCKEL.

G. D. Lieber, *Physikalisch-chemische Wirkung der Röntgenstrahlen im Organismus*. III. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. wies durch Verss. an Ratten u. Meerschweinchen nach, daß bei der n. unbestrahlten Haut eine deutliche Ansammlung von K in den Haarbälgen vorhanden ist, während bei der mit Röntgenstrahlen behandelten Haut ein fast vollkommenes Verschwinden des K aus der Umgebung des Haarbalges stattfindet. Die unbestrahlte, behaarte Haut ließ eine netzartige Einlagerung von Ca erkennen, die Haarbälge u. -wurzeln wiesen fast gar kein Ca auf. Nach der Bestrahlung war die geordnete Anordnung des Ca nicht mehr vorhanden, dagegen war es gegen die Haarbälge u. besonders gegen die Epidermis hin verdichtet. Diese Verss. zeigen, daß durch die Einw. der Röntgenstrahlen dort, wo vorher Mangel oder Anhäufung von gewissen Stoffen herrschten, diese verschwinden oder eine Umordnung der Lagerung eintritt. Höchstwahrscheinlich wirken die Röntgenstrahlen an den Membranen, welche die osmot. u. elektr. Gleichgewichtsverhältnisse beherrschen. (Strahlentherapie 20. 10 Seiten. 1925. Innsbruck, Zentralröntgeninstitut. Sep.) HÜCKEL.

G. Analyse. Laboratorium.

J. D. Main Smith, *Fortschritte mit analytischen Tiegeln*. Zur Best. der Alkali- u. Erdalkalimetalle als wasserfreie Sulfate durch Abrauchen eignen sich diese Tiegel, deren Deckel innen aufsitzt u. außerdem am Rand mit Löchern versehen ist, sehr gut. Ein Spritzen durch zu rasches Erhitzen schadet nicht u. doch ist

durch die Löcher die Möglichkeit des Entweichens der Dämpfe gegeben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T 539—40. 1925.) ENSZLIN.

A. R. Pearson und **J. S. G. Thomas**, *Eine einfache Form eines Apparats zur Gaszirkulation*. Die Zirkulation eines abgeschlossenen Gasvol. wird durch die Oscillation einer, in einem U-Rohr befindlichen Hg-Masse herbeigeführt; zum Antrieb dient heiße Luft. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2450—51. 1925. London, South Metropolitan Gas Co.) KRÜGER.

H. C. Stephenson, *Ein Spritzflaschenventil*. Das Ventil besteht aus einer oben verjüngten Glasröhre, welche unten eine Einschnürung besitzt. In der Röhre sitzt eine zweite, enge Röhre, welche unten mit einer Kugel gegen die Einschnürung als Rückschlagventil wirken kann u. oben herausragend einen Gummiring trägt, mit dem man durch Herunterdrücken des Innenrohres luftdichten Verschluss herstellen kann. Das Mundstück ist seitlich an das äußere Rohr angesetzt. Bei gewöhnlichem Gebrauch hält man durch Druck den Gummiverschluss geschlossen; soll jedoch der Luftdruck in der Flasche für kontinuierliches Spritzen ausgenutzt werden, so entfernt man gleichzeitig Mund u. Finger, worauf die Kugel, als Rückschlagventil wirkend, die Flasche nach außen abschließt. (Chemistry and Ind. 44. 1112. 1925.) TAUBE.

F. W. Horst, *Das Lockern von festsitzenden Bürettenhähnen*. Nach dem Behandeln mit verd. HCl oder H_2O_2 u. Übergießen des Hahngehäuses mit h. W. setzt man den Wulst des Hahngehäuses auf eine ausgebohrte Hülse aus Hartholz, u. klopft mittels eines konisch ausgebohrten, über das Ausflußrohr gestülpten Rohres durch leichte Hammerschläge das Kücken aus dem Gehäuse heraus. (Skizze im Original.) (Chem.-Ztg. 49. 1057. 1925.) JUNG.

Sylvester Boyer, *Galliumquarzthermometer mit Einteilung bis 1000°*. Die Eigenschaften des Ga (F. 29,7°, Kp. ca. 1700°) machen es brauchbar zur Füllung weitreichender Thermometer. Das Thermometerrohr muß aus reinem Quarz bestehen, welcher mit polymerisiertem Holzöl transparent gemacht wird. Zur Reinigung des Ga von Oxyden behandelt man mit HCl, bis die Oberfläche glänzend geworden ist, läßt unter der Säure erstarren, trocknet mit Filtrierpapier, erhitzt in geeignetem Vakuumapp. (siehe Original) u. füllt in das Quarzrohr. Die Skaleneinteilung stellt man in Vergleich mit einem Thermolemente her u. färbt die Graduierung mit einer Mischung von Sand u. CuO, welche Temp. bis 1000° ohne Verfärbung aushält. (Ind. and Engin Chem. 17. 1252—53. 1925. West Lyan [Mass.]) GRIMME.

A. G. Peterkin jr. und **S. W. Ferris**, *Die Vakuumdestillationsprobe*. Probedestst. werden mit Vorteil im Vakuum ausgeführt, da man hierbei besser übereinstimmende Resultate erhält. Vf. beschreiben hierfür einen prakt. App. gemäß den Vorschlägen des Bureau of Mines (Bulletin 207). (Ind. and Engin Chem. 17. 1248—49. 1925. Philadelphia [A.]) GRIMME.

E. Belani, *Das Skalenviscosimeter*. (Wchbl. f. Papierfabr. 56. 1220—23. 1925. Villach. — C. 1926. I. 729.) SÜVERN.

E. F. Burton und **B. M. Reid**, *Bestimmung des Absetzens kolloidaler Teilchen mit Hilfe von elektrischen Wechselstromfeldern*. Die Brownsche Bewegung verhindert bei Kolloiden das Absetzen der Teilchen nach dem Gesetz der Schwere. Vf. untersuchen nun *Kupfersollsgg.* im Wechselstromfeld. Dazu verwenden sie einen App. bestehend aus einem großen U-Rohr, dessen Boden durch einen Hahn *T* mit einem Steigrohr *F* in Verb. steht. An den Seiten des U-Rohrs sind kleinere U-förmig gebogene Röhren angebracht, welche in einem Kölbchen mit den Elektroden enden. Das U-Rohr wird bei geschlossenem Hahn mit Leitfähigkeitswasser gefüllt. In *F* kommt die Sollsg. Durch vorsichtiges Öffnen steigt dieselbe in das U-Rohr. Es wird die Spannung angelegt u. das Wandern der Grenzfläche

beobachtet. Für die verschiedenen Teilchengrößen läßt sich so die Brownsche Bewegung (v_B) u. die Sedimentationsgeschwindigkeit (v_S) berechnen. Für die Teilchengröße $1 \cdot 10^{-5}$ ist v_B $20 \cdot 10^{-5}$ u. v_S $1,7 \cdot 10^{-6}$ u. für $1 \cdot 10^{-6}$ ist v_B $60 \cdot 10^{-6}$ u. v_S $0,017 \cdot 10^{-6}$ cm. pro sec. (Philos. Magazine [6.] 50. 1221—26. 1925.) ENSZLIN.

H. J. Wing und **T. J. Thompson**, *Ein Thermoregulator*. Der prakt. App. zeichnet sich dadurch aus, daß im ganzen System keine Luft vorhanden ist, wodurch Oxydation des Hg eintreten könnte. Man erreicht dies durch Zugabe von Toluol bezw. trockenem H_2 vor dem Zuschmelzen des frischgefüllten App. Die Anfertigung gelingt leicht nach der Figur des Originals. (Ind. and Engin Chem. 17. 1242. 1925. Lincoln [Nebr.]) GRIMME.

A. H. W. Aten und **P. J. H. van Ginneken**, *Eine Wasserstoffelektrode für fließende Flüssigkeiten*. Es wird die in Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1925. 260; C. 1925. II. 1101 beschriebene H_2 -Elektrode zur Best. der H^+ - u. OH^- -Ionenkonz. im Laboratorium für Lsgg. von HCl u. $NaOH$, sowie für elektrometr. Titrationsen angewandt. Mit derselben wird die p_H für Mischungen von KH_2PO_4 u. Na_2HPO_4 , die p_{OH} für solche von NH_4OH u. NH_4Cl , sowie für reine Zuckerlsgg. bestimmt. Aus der Kampagne 1924—25 werden Bestst. der p_{OH} für Säfte u. Lsgg. bei der Saturation u. Sulfurierung angegeben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 1012—38. 1925.) ENSZLIN.

A. V. Blom, *Das Polarisationsmikroskop als Laboratoriumsinstrument*. (Vgl. S. 1005.) Das Polarisationsmikroskop eignet sich zum Nachweis krystalliner oder kryptokrystalliner Substanzen neben isotropen Körpern, z. B. Nachweis von Spuren *Bleioxalat* in *Bleisuboxyd*. Bei Anwendung eines Kompensators, der die Interferenzfarbe Himmelblau II. Ordnung hervorruft, leuchten alle anisotropen Teilchen gelb auf u. die Auszählung ist ohne Tischdrehung möglich. Der App. wird von der Firma C. REICHART, Wien, gebaut. (Chem.-Ztg. 49. 1057. 1925.) JUNG.

N. Schoorl, *Ein Lichtfilter für die Polarimetrie*. Das von COEBERGH untersuchte Lichtfilter Nr. 5, Lsg. von $8,8$ g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ u. $9,4$ g $K_2Cr_2O_7$ in 200 ccm W., läßt fast genau Licht von der Wellenlänge des Na-Lichtes hindurch, wenn als Lichtquelle eine gewöhnliche Metalldrahtlampe von 50 Kerzen mit Mattglaskugel dient u. das Licht eine Schicht von 2 cm Dicke jener Lsg. passiert. (Chem. Weekblad 22. 604. 1925. Utrecht, Univ.) SPIEGEL.

S. Valentiner und **M. Rössiger**, *Bemerkungen zur lichtelektrischen Photometrie*. Es werden die theoret. Grundlagen der photoelektr. Meßmethoden zusammengestellt u. einige Kaliumzellen mit Argonfüllung untersucht, von denen eine ausgesprochene Sättigungserscheinungen zeigte. Ihre Ermüdungserscheinungen erfolgten bereits nach etwa einer Minute. Vff. bestimmten die Abhängigkeit der Photostromstärke von der Belichtung u. zeichneten sie graph. auf. Die Sättigungserscheinungen lassen sich durch längere Belichtung, ohne die Belegung unter Spannung zu halten, zum Verschwinden bringen, also durch langes Stehen am Tageslicht. Es tritt dann wieder Proportionalität zwischen Belichtung u. Photostrom ein. Hervorgehoben werden können die Sättigungserscheinungen durch kurze Glimmentladungen, welche man durch die Zelle schießt. Man legt dabei am besten den positiven Pol einer Batterie an die Belegung an. (Die Preuß. Bergakademie zu Clausthal. Festschrift. 1925. 429—44. Sep.) ENSZLIN.

H. B. Dorgelo, *Die photographische Spektralphotometrie*. Es wird eine Übersicht über die Eigenschaften der photograph. Platte u. über einige Methoden zur Messung des Intensitätsverhältnisses von Spektrallinien mit kleinem u. großem Wellenlängenunterschied gegeben. Dann wird die Energieverteilung von Lichtquellen u. die Konstruktion u. Anwendung einiger Mikrophotometer behandelt. Weiterhin werden einige Resultate der photograph. Spektralphotometrie besprochen. Daran knüpfen

sich Bemerkungen über die Schwärzung der photograph. Platte durch Röntgenstrahlen u. ihre Anwendung zu Intensitätsmessungen. Die Arbeit enthält eine Fülle von Literaturzitataten. (Physikal. Ztschr. 26. 756—94. 1925. Eindhoven, Naturkundig Lab. der PHILIPS' Gloeilampenfabr.) HANTKE.

Hans T. Stern, *Die colorimetrische p_H -Prüfung von Wasser oder ungepufferten Lösungen.* Bromthymolblaus verschiedener Herkunft zeigten bei Lsg. im gleichen dest. W. ziemlich abweichende p_H -Werte. Es gelingt eine zur Prüfung ungepuffeter Lsgg. geeignete Lsg. herzustellen, indem man Alkali bis zu rein dunkelgrüner Färbung zufügt. Diese Lsg. ist aber wenig beständig, u. die damit angesetzten Proben zeigen bei einigem Stehen vermehrte Acidität. Verlässlicher ist *p-Nitrophenol* in neutraler Lsg. CO_2 der Luft scheint die Prüfung mit beiden Indicatoren nicht zu beeinflussen. (Journ. Biol. Chem. 65. 677—81. 1925. Bloomfield, PLAUT Res. Lab. of LEHN u. FINK, Inc.) SPIEGEL.

W. Allner, *Über eine neue Methode zur Messung von Staub in Luft- und Industriegasen.* (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1170—71. 1925. — C. 1925. II. 2076.) JUNG.

Francisco España, *Die Analyse von Filtrierpapier.* Es werden Methoden zur Untersuchung von Filtrierpapier auf Aschengehalt, Filtrationsgeschwindigkeit, die Fähigkeit, feinkörnige Ndd. zurückzuhalten, u. die Gleichmäßigkeit des Papiers angegeben. (Quimica e Industria 2. 329. 1925.) HANTKE.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Hans Schmalfuß und Hans Werner, *Qualitativer Nachweis des Sauerstoffs. Ein Beitrag zur Prüfstreifenmethodik.* Um in sauren Gasen während einer Rk. Auftreten, Verschwinden oder Abwesendsein von O_2 zu erkennen, wird seine Eigenschaft benutzt, sich mit NO zu verbinden. Vff. konnten noch 0,01 Vol.-% O_2 nachweisen. — An die Wand eines mit 1 ccm W. beschickten Gefäßes wird ein mit Diphenylaminschwefelsäure getränkter Filtrierpapierstreifen geheftet, das Gefäß evakuiert, dann etwas NO eingelassen, das aus Nitrit u. $FeSO_4$ hergestellt u. über Pyrogallalkali aufgefangen u. damit geschüttelt worden war. Darauf läßt man das zu prüfende Gasgemisch ein. Bei Ggw. von O_2 färbt sich der Streifen tiefblau. Zur Entgiftung des App. wird nach dem Vers. 2 Min. lang evakuiert. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 111. 62—64. 1925. Hamburg, Univ.) SCHUSTER.

Leo Pick, *Über ein einfaches Mittel zur Verhinderung des Siedeverzuges bei der Ammoniakdestillation unter Anwendung der Mikro-Kjeldahlmethode.* Es wird die Anwendung einer Messerspitze pulverförmiger Holzkohle, die ein sehr lebhaftes u. regelmäßiges Sieden hervorruft, empfohlen. (Listy Cukrovarnické 43. 557; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 50. 141—42. 1925.) RÜHLE.

L. Wein, *Der Nachweis des Kohlenoxyds in Grubenwettern, Brandgasen und Nachschwadern.* $PdCl_2$ in 5%ig. Lsg. eignet sich zum Nachweis von CO in Grubenwettern usw. Ein Gehalt von 0,02—0,03% wird noch sicher nachgewiesen. Brandgase, welche über 1% H_2 enthalten, lassen sich derart nicht untersuchen, auch müssen die ungesätt. schweren KW-stoffe vorher mit Br entfernt werden. In Sprengstoffnachschwaden muß erst etwa vorhandener H_2S entfernt werden. (Glückauf 61. 1623—25. 1925. Beuthen [O.-S.]) ENSZLIN.

Th. Döring, *Fortschritte auf dem Gebiete der Metallanalyse im Jahre 1924.* (Chem.-Ztg. 49. 1009—12. 1030—33. 1037—40. 1045—48. 1061—64. 1072—73. 1925.) JUNG.

S. Hernández Oliva, *Zusammenstellung von Analysenmethoden zur Bestimmung des Gehalts von Handels-Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$).* (Quimica e Industria 2. 313 bis 316. 1925. San Feliu de Llobregat) HANTKE.

K. A. Hofmann, Fridolin Hartmann und Ulrich Hofmann, *Die Bestimmung von Perchlorat im Chilesalpeter auf Grund der Fällung von Methylenblau.* Die

Methode gestattet, die prakt. wichtigen $KClO_4$ -Gehalte des *Chilesalpeters* (0,4—0,8%) sicher u. schnell zu bestimmen, wobei ihr zugute kommt, daß der große Überschuß an Salpeter die Genauigkeit durch Herabdrückung der Löslichkeit des Farbstoffperchlorats unterstützt. Eine gesätt. Methylenblauerchloratlsg. gestattet sogar die Best. bis zu 0,04% herab. — Als Farbstofflsg. wird eine 0,1%ig. Lsg. von *Methylenblau B extra*, $C_{16}H_{18}N_3SCl$, der Badischen Anilin- u. Sodafabrik (als MB bezeichnet) benutzt; der zu untersuchende Salpeter in 20%ig. bzw. für genauere Unters., besonders in Nähe der 0,5% $KClO_4$ -Grenze, in 10%ig. Lsg. Gemessen wird zur ersten Annäherung die Ausfällungsgeschwindigkeit der Farbstoffperchloratkryställchen. Genauer wird der Vergleich des mit dem Filtrat getränkten u. getrockneten Filterpapiers mit Standardpapieren, bzw. der colorimetr. Vergleich des Filtrats mit Farbstofflsgg. Die Genauigkeit beträgt bei hinreichender Übung in dem für die Technik wichtigen Gebiet um 0,5% $KClO_4$: $\pm 0,05\%$. Chlorate bis zu 1%, Jodate, Perjodate u. Chloride in den Konz., wie sie im techn. krystallisierten Chilesalpeter vorkommen, beeinträchtigen das Ergebnis ebensowenig wie die gewöhnlichen Schwankungen der Zimmertemp. — Die Fällung enthält neben dem Perchlorat des Farbstoffes auch dessen Nitrat, u. zwar bedeutend mehr, als aus $KClO_4$ -freier Salpeterlsg. von gleicher Konz. ausfallen würde. Die Fällung aus $NaNO_3$ -Lsgg. erfolgt bis zu 10% $NaNO_3$ nach dem Löslichkeitsprod. des Farbstoffnitrats. Darüber tritt noch Aussalzung durch W.-Bindung seitens des $NaNO_3$ hinzu. Bei kleinem $KClO_4$ -Gehalt der Salpeterlsg. (0,4% für 10%ig. u. 0,25% für 20%ig. Salpeterlsg.) ist die mitfallende Wrkg. des Nitrats so groß, daß sie die fallende Wrkg. von Perchlorat bis zur Unkenntlichkeit überdeckt. — Andererseits tritt in salpeterfreien $KClO_4$ -Lsgg. bei Konz. noch keine Fällung auf, die in Ggw. von $NaNO_3$ schon viel Farbstoff ausgefällt hätten. Bei steigendem $KClO_4$ -Gehalt wird zwar zunehmend Farbstoff gefällt, aber das Prod. $[KClO_4][MB]$ konvergiert erst bei sehr niederen [MB] zur Konstanz, was auf anormale Dissoziation des Methylenblauerchlorids oder andere Komplikationen schließen läßt u. dieses zur Best. kleiner $KClO_4$ -Konz. ungeeignet macht. Die zur Best. von 0,05—0,2% $KClO_4$ erforderlichen Bedingungen: normale elektrolyt. Dissoziation u. Freiheit des Methylenblauerchloratnd. von anderen Salzen erfüllt am besten eine Lsg. von Methylenblauerchlorat selbst. Es löst sich zu $0,21 \cdot 10^{-4}$ Mol./100 ccm W. bei 17,5—18°. Das Löslichkeitsprod. ist — in W. u. 0,01—0,1%ig. $KClO_4$ -Lsg. — 0,044 u. kann durch Salpeterlsgg. (durch 30%ig. Salpeterlsg. auf 0,005) stark gedrückt werden, so daß das Methylenblauerchlorat zur Best. sehr kleiner $[KClO_4]$ im Salpeter äußerst geeignet ist. Die Methode ist dieselbe wie oben, nur verwendet man 40- bzw. 60%ig. Salpeterlsgg. u. vergleicht die Filtrate mit 0,001%ig. Farbstofflsgg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2748—54. 1925. Berlin, Techn. Hochsch.) HARMES.

H. Noll, *Die Trennung kleiner Mengen Calcium von größeren Mengen Magnesium im Wasser.* (Vgl. RODT u. KINDSCHER, Chem.-Ztg. 48. 964; C. 1925. I. 871.) Für die Trennung kleiner Ca-Mengen von größeren Mengen Mg im W. kann das Oxalatverf. benutzt werden, wenn die Best. in 200 ccm W. ausgeführt wird u. der Gehalt Mg 125 mg nicht übersteigt. Wässer mit höherem Mg-Gehalt müssen entsprechend verd. werden. (Chem.-Ztg. 49. 1071—72. 1925. Hamburg.) JUNG.

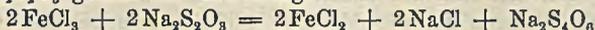
W. Manchot und **F. Oberhauser**, *Über Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von Eisen in salzsaurer Lösung.* (Vgl. Japan. Journ. of Chem. 139. 40; C. 1925. I. 125.) Das neue Verf. beruht darauf, daß man die salzsaurer Lsg. nach Zusatz von KF mit Br oxydiert u. das überschüssige Br mit überschüssiger arseniger Säure versetzt, die mit Br zurücktitriert wird. Statt des KF kann man soviel Phosphorsäure zugeben, daß die Lsg. 2—10% H_3PO_4 enthält. (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 196—97. 1925. München.) GOTTFRIED.

O. Hackl, *Beiträge zur Grundlegung einer genauen Bestimmung des Eisenoxyduls in unlöslichen Silicaten*. In seiner letzten Arbeit (S. 447) hatte Vf. festgestellt, daß bei dem Aufschluß mittels $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$ eine ziemlich konstante Oxydation des Eisenoxyduls eintritt. Diese Oxydation hat Vf. versucht, durch Zugabe von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ unschädlich zu machen. Die bis jetzt angestellten Verss. ergaben, daß Ferriessen auch in Ggw. von HF durch NH_3 quantitativ gefällt wird, daß bei der Fällung des Ferriessens durch NH_3 oder K_2CO_3 in Anwesenheit von Chromat geringe Chromspuren mitgerissen werden, gleichviel ob HF vorhanden ist oder nicht. — Ferner bestimmte Vf. die Empfindlichkeitsgrenze der Rk. mit AgNO_3 auf Chromat in essigsaurer Lsg.; sie liegt bei etwa 0,2 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, bzw. 0,3 mg K-Monochromat in 10 ccm. Ferner stellt Vf. fest, daß weder die Rk. auf Chromat mittels AgNO_3 noch die colorimetr. Chrombest. durch KF gestört wird. (Ztschr. f. anal. Ch. **67**. 197—204. 1925. München.) GOTTFRIED.

G. E. F. Lundell und **H. B. Knowles**, *Die Bestimmung von Uran*. Zur Best. des U benutzen Vff. die üblichen Methoden, Fällung als *Diammoniumuranat*, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, u. Wägung als U_3O_8 u. andererseits Red. mit Zn u. Titration mit KMnO_4 . Vff. zeigen, daß unter Innehaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln diese Methoden quantitative Werte liefern. Die Analysen wurden mit einer schwefelsauren Lsg. von Uranyl-sulfat ausgeführt, das aus U_3O_8 hergestellt war, welches durch Fallen mit Cupferron nach HOLLADAY u. CUNNINGHAM (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 329; C. 1924. II. 1247) erhalten worden war. Bei der volumetr. Best. darf nicht wie üblich bei 60—80° reduziert werden, sondern die Red. soll in verd. schwefelsaurer Lsg. (1:20) bei Zimmertemp. im Jonesreduktor vorgenommen werden. Um das zu weit reduzierte U wieder bis zur 4-wertigen Stufe zu oxydieren, wird die Lsg. an der Luft gerührt, oder es wird einige Min. lang Luft hindurchgeleitet. HF scheint diese Oxydation etwas zu hemmen. Das U (IV) wird mit KMnO_4 titriert. Die Modifikation der gravimetr. Methode besteht darin, daß in die Lsg. vor der Filtration aufgeweichtes Papier getan wird. Der Nd. wird an der Luft geblüht. — Vff. geben ferner noch eine Methode zur Best. des Gehalts an UO_2 im U_3O_8 . Das U_3O_8 wird in $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ im Pt-Tiegel aufgelöst, dann zu einer gesätt. Borsäurelsg. gegeben u. mit KMnO_4 titriert. Der Gesamtgehalt an U kann dann bestimmt werden durch Eindampfen der titrierten Lsg. bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, Verdünnen u. Red. wie bei der beschriebenen volumetr. Methode. Wenn HF vor der Red. nicht entfernt wird, können die Werte etwas zu hoch ausfallen. Al, Zr, V u. Ti stören die Bestst. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2637—44. 1925. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) JOSEPHY.

Karl Jellinek und **Johannes Czerwinski**, *Über die Titration von Quecksilber mit Cyankalium, Blei mit Arseniat und Eisen mit Thiosulfat in Erwiderung auf eine Abhandlung von E. Rupp mit W. Wegner und P. Maihs*. (Vgl. RUPP, WEGNER u. MAIHS, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **144**. 313; C. 1925. II. 1298.) In einer eingehenden Besprechung der von RUPP u. seinen Schülern ausgeführten Verss. wird auf den Unterschied hingewiesen, der zwischen der Fällung des HgCl_2 durch KCN in der Siedehitze u. derjenigen bei gewöhnlicher Temp. besteht. In der Siedehitze ist die Rk. zwischen HgCl_2 u. KCN beim Phenolphthaleinumschlagpunkt vollständig. Verunreinigendes KOH u. K_2CO_3 stört die Rkk. nicht, sondern gelangt zur völligen Auswrkg. gegenüber HgCl_2 , wenn man die Versuchsumstände zweckmäßig wählt. Die Titrationen mit Phenolphthalein in der Kälte sind sowohl mit reinem KCN als mit alkalihaltigem unzureichend, weil der CO_2 -Gehalt des W. zu leicht stört. Verss., eine K_2CO_3 -haltige Lsg. von KCN mit HgCl_2 in der Siedehitze auf Verschwinden der Phenolphthaleinrötung zu titrieren, zeigten, daß dies nicht möglich ist, weil die Rötung, die durch Zusatz von etwas überschüssigem HgCl_2 , soeben fortgenommen wurde, nach einigem Kochen wieder auftritt, eine Er-

scheinung, die sich nach abermaligem Zutropfeln von HgCl_2 -Lsg. wiederholt. Wegen der Erklärung vgl. die Abhandlung. Auf die Titrationsen von Zn , Ni , Co durch KCN in ammoniakal. Lsg. kann die Verunreinigung des KCN durch KOH keinen Einfluß ausüben. Die Wiederholung der Verss. über die Titration des Pb mit Na_3AsO_4 ergab, daß dieses Verf. sehr gut brauchbar ist, daß dagegen die Anwendung des K_3AsO_4 an Stelle des Na-Salzes unstatthaft ist, weil die verbrauchte Menge K_3AsO_4 zwar von der Verd. unabhängig ist, sich aber mit der absol. Menge Pb u. der Fällungsgeschwindigkeit ändert. Die erneute Prüfung der Best. des Fe^{++} durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gemäß der Gleichung:



ergab, daß man zum Verschwinden der Ferrithiosulfatfärbung dann äquivalente Mengen FeCl_3 u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht, wenn man zu 20 cem der etwa 0,1-n. FeCl_3 -Lsg. 1 cem 2-n. HCl fügt, bei 60–65° bei dem Endvol. 80 cem bis zum Verschwinden der Rotviolett-färbung titriert u. 0,25 cem Thiosulfatlsg. subtrahiert. Bei der Titration mit Methylenblau ist die Abhängigkeit des Indicatorumschlags von der Konz. der freien $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zu berücksichtigen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 359–76. 1925. Danzig, Techn. Hochsch.) BÖTTGER.

Alexander Smith Russell und Derek Curtis Evans, *Bestimmung von in Quecksilber gelösten Metallen. Schnellmethode zur Reinigung von Quecksilber*. Sämtliche Metalle, die elektropositiver sind als Hg außer Co gehen, ohne von Hg begleitet zu werden, rasch als Sulfate in Lsg., wenn die betreffenden Amalgame mit schwefelsaurer KMnO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - oder UO_2SO_4 -Lsg. geschüttelt werden; der Punkt, bei dem vollständige Reinheit des Hg erreicht ist, gibt sich durch Auflösung seiner Oberfläche in Blasen zu erkennen. Die Reihenfolge, in der die Metalle gel. werden, weicht von der elektrolyt. Spannungsreihe ab u. ist Zn , Mn , Cd , Tl , Sn , Pb , Cu , Cr u. Fe , Bi , Co , Hg , Ni , unabhängig von der Natur u. der Temp. des Oxydationsmittels u. der Ggw. anderer Metalle. Im allgemeinen wird eine der Menge des gel. Metalles entsprechende Menge KMnO_4 oder $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ red.; eine Ausnahme machen bei KMnO_4 nur Zn u. Fe , bei $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nur Fe . UO_2SO_4 wird nur durch Zn , Cd , Sn u. Pb quantitativ zur vierwertigen Stufe reduziert, auch bei diesen ist aber das Reduktionsvermögen nicht 100%, d. h. es wird mehr Sulfat gebildet, als Oxydationsmittel verbraucht. Aus Co - u. Ni -Amalgam geht Hg mit in Lsg., schwerer als Co u. leichter als Ni . Cr wird nicht zu Sulfat, sondern zu feinverteiltem CrO oxydiert. Vf. erklären das ungleiche Reduktionsvermögen der Metalle gegenüber KMnO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ u. UO_2SO_4 durch ihre verschiedene Überspannung; Voraussetzung für ein Reduktionsvermögen von 100% ist, daß die Ionen des Oxydationsmittels durch H^+ schnell reduziert werden u. daß das Metall ein schlechter Katalysator für die Rk. $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ ist. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß Pb , Cd , Fe u. Sn das Reduktionsvermögen von Zn wenig oder gar nicht ändern, während W , Mo u. Pt (d. h. Metalle mit kleiner Überspannung) es beträchtlich herabsetzen. Vf. geben im Anschluß an ihre Beobachtungen 1. eine rasche Methode zur analyt. Best. fremder Metalle in Hg , 2. ein Verf. zur schnellen Reinigung von Hg an.

Zur Best. von Bi , Cd , Cu , Pb , Mn u. Sn in Hg wird das Amalgam mit 10-n. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. in Ggw. von 2-n. H_2SO_4 geschüttelt, bis sich die Oberfläche in Blasen auflöst; bei Zn ist 10-n. KMnO_4 -Lsg., die an H_2SO_4 2-n ist, anzuwenden. Bei der Analyse von Fe -Amalgam nimmt man einen Überschuß von KMnO_4 , behandelt die red. Lsg. 1 Min. mit 1% ig. Zn -Amalgam, dekantiert ab, wäscht mit verd. H_2SO_4 nach u. titriert die gesamte Fl. mit 10-n. KMnO_4 . Vf. finden für die Löslichkeit von Sn bzw. Fe in Hg bei 15° die Werte 0,61 bzw. 0,00140%.

Zur Reinigung wird Hg zunächst durch Leder gepreßt, mit einer Mischung gleicher Voll. 9-n. H_2SO_4 u. gesätt. KMnO_4 -Lsg. bis zur B. von Blasen auf der Hg -Oberfläche geschüttelt, mit k. W. gewaschen, mit 10-n. KMnO_4 in Ggw. von

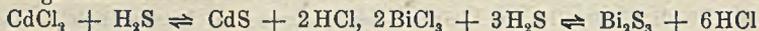
2-n H_2SO_4 bis zu Ende behandelt, nochmals mit k. W. gewaschen u. durch Leder gepreßt. $Fe_2(SO_4)_3$ u. besonders Gemische von $Fe_2(SO_4)_3$ u. $KMnO_4$ wirken noch schneller als $KMnO_4$. Das Verf. ermöglicht die vollständige Entfernung von Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, ohne daß Verluste an Hg eintreten. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2221—30. 1925. Oxford, Lee's Labor.) KRÖGER.

Ernesto Azzalin, *Über die Methode von Feigl zur Bestimmung des Kupfers*. Verss. des Vfs. ergeben, daß die Best. des Cu als *Cu-Benzoinoxim* (vgl. FEIGL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2083; C. 1923. IV. 908) nicht quantitativ ausfällt. Glüht man dagegen den Nd. u. bestimmt das Cu als CuO , so fallen die Resultate quantitativ aus. Dagegen ist die Methode nicht anwendbar bei Ggw. anderer Metalle. Untersucht wurden Gemische von Cu-Fe, Cu-Zn, Cu-Pb u. Cu-Sn. Die Cu-Werte liegen durchweg — oft um Prozente — zu hoch. (Annali Chim. Appl. 15. 373—77. 1925. Padua.) GOTTFRIED.

A. Girard und E. Fourneau, *Über eine neue Methode von großer Empfindlichkeit zur Auffindung, Trennung und Bestimmung des Wismuts*. Die Methode gründet sich darauf, daß BiJ_3 mit organ. Basen schön rot gefärbte Komplexe selbst in größter Verdünnung bildet. Vff. fanden als geeignetste aus einer Reihe von Basen das *Tetracetylammoniumhydroxyd*, dessen Jodwismutat, $(C_{16}H_{33})_4ON, BiJ_3$ am stärksten gefärbt ist. Nach der Zerstörung der organ. Substanz durch H_2SO_4 u. HNO_3 wird der zur Trockne verdampfte Rückstand in W. aufgenommen mit einer Lsg., welche 20% Natriumformiat, 3% KJ, 0,5% Na_2SO_3 u. 0,5% $HCOOH$ enthält, zur Red. etwa vorhandenen Fe, versetzt. Nach der Zugabe der Base wird der Komplex mit Bzl. ausgeschüttelt u. im Colorimeter bestimmt. Etwa vorhandenes Fe, welches J_2 in Freiheit setzen würde, wird durch das Formiat reduziert, so daß eine Störung durch Braunfärbung nicht zu befürchten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 610—11. Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1669—73. 1925.) ENSZLIN.

Jos. Hanuš und Ant. Jilek, *Reduktion der Wismutsalze mit Hydrazinhydrat und Titration von metallischem Wismut*. Bei der Red. von $BiCl_3$ mit Hydrazinhydrat in der Siedehitze bei Ggw. von NH_4Cl erhält man O-freies Bi, das nach dem Durchlaufen der Rk.: $Bi + 3Fe^{III} = Bi^{III} + 3Fe^{II}$ mit $n/10 KMnO_4$ titriert, richtige Resultate liefert. Liegt Bi als $BiOCl$ vor, so wird in HCl (1 : 1) gel., eingedampft u. in Ggw. von NH_4Cl mit Hydrazinhydrat reduziert. Auch in Ggw. von Pb bis zu 5% kann man Bi so direkt bestimmen; ist aber mehr als 5% Pb vorhanden, so muß Bi zuerst als $BiOCl$ abgeschieden werden. (Chemické Listy 18. 8—12. 1925. Prag, Techn. Hochschule.) STOJANOVÁ.

W. Manchot, G. Grassl und A. Schneeberger, *Über das Gleichgewicht Metallchlorid + Schwefelwasserstoff + Metallsulfid + Salzsäure und darauf beruhende Trennungen. Versuche mit Cadmium, Wismut und Blei*. Untersucht werden die Gleichgewichte:



bei verschiedenen HCl -Konz., ferner die Trennung des Cd von Hg, Sb, des Bi vom Hg u. des Pb vom Hg. Die Vers.-Temp. bei den Gleichgewichtsverss. war 20° , der H_2S -Überdruck = 35 cm Wassersäule. Bei dem Gleichgewicht:



ist die Grenze, bei welcher das Cd gerade noch ausfällt, bei etwa 5 Volumprozent HCl , der Punkt, bei welcher prakt. kein Cd mehr ausfällt bei 9,3% HCl . Wird nicht mit H_2S -Überdruck gearbeitet, so ist die H_2S -Konz. etwas niedriger u. dementsprechend die HCl -Wrkg. stärker, was eine Vergrößerung des Gebietes der Nichtfällbarkeit u. eine Verkleinerung des Gebietes der vollständigen Fällbarkeit zur Folge hat. Erhöhung der Vers.-Temp. auf 50° hat eine Verkleinerung des Gebietes der vollständigen Fällbarkeit zur Folge. Bei dem Gleichgewicht:



reicht das Gebiet der vollständigen Fällung bis zu 14% HCl; von etwa 16,4% HCl tritt keine Fällung mehr ein. Bei der Trennung des Cd vom Hg fällt man das Hg bei einer HCl-Konz. von 19%, wäscht mit HCl derselben Konz. den Nd. aus u. bestimmt im Filtrat das Cd. Zur Trennung des Cd vom Sb fällt man das Sb in einer siedendheißen Lsg. mit 8% HCl-Gehalt mittels H_2S , verd. mit h. W. bis zu einem HCl-Gehalt von 4,5%, leitet nochmals H_2S ein, filtriert ab, wäscht mit 4,5% ig. HCl u. bestimmt das Cd im Filtrat. Die Trennung des Bi vom Hg geschieht durch Ausfällen des Hg als Sulfid aus einer Lsg., die 18% HCl enthält, Waschen mit 18% ig. HCl, dann mit h. W. In ebenfalls 18% ig. salzsaurer Lsg. geschieht die Trennung des Pb vom Hg. Das bei dieser Konz. zuerst ausfallende $PbCl_2$ löst sich wieder auf. Mittels H_2S wird das Hg als Sulfid gefällt, während im Filtrat das Pb als Sulfat bestimmt werden kann. (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 177 bis 195. 1925. München.)

GOTTFRIED.

A. Troller, *Die Unterscheidung der echten und der künstlichen Perlen*. Vf. beschreibt ein opt. Verf., welches echte u. künstliche Perlen zu unterscheiden gestattet. Dieses läßt sich nur auf durchbohrte Perlen anwenden u. beruht auf der Verschiedenheit der strukturellen Anordnung der Perlsubstanz. (La Nature 1925. 359—61.)

ENSZLIN.

Organische Substanzen.

I. M. Kolthoff, *Eine einfache Titrationsmethode zur Bestimmung von Nitrobenzol*. In einen Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen gibt man 25 ccm alkoh. Nitrobenzollsg., 5 ccm 4-n. NaOH u. darauf tropfenweise soviel starke $TiCl_3$ -Lsg., bis der schwarze Nd. wenigstens 2 Min. bleibt. Der Kolben bleibt dann geschlossen 5 Min. stehen u. wird darauf geöffnet so lange umgeschwenkt, bis alles schwarze $Ti(OH)_3$ durch Luftyoxidation in weißes $Ti(OH)_4$ übergegangen ist. Dann setzt man 0,5—1 g KBr, 10 ccm 4-n. HCl u. 25 ccm 0,1-n. $KBrO_3$ zu, verschließt u. läßt 5 Min. stehen, darauf wird 1 g KJ zugefügt u. der Jodüberschuß nach 2 Min. mit Thiosulfat zurücktitriert. 1 ccm 0,1-n. $KBrO_3$ = 2,05 mg Nitrobenzol. Ergebnis 99% der Einwage, die wahrscheinlich noch etwas W. u. Nitrotoluol enthält. Hinweis auf die Bedeutung des Verf. für toxikolog. Unters. (Chem. Weekblad 22. 558—59. 1925. Utrecht, Univ.)

GROSZFELD.

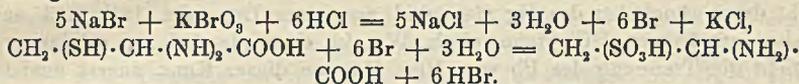
Ernest C. Crocker, *Systematischer Nachweis von Aldehydspuren*. Gefarbte Fll. müssen vor der Prüfung dest. werden, die Rkk. werden dann mit dem Destillate ausgeführt. Ausprobiert wurden die Geruchsprobe, die Rkk. mit Fuchsin, Resorcin, Phloroglucin, Guajacol, Anilin u. die Ag-Red. bei den aliphat. Aldehyden Formaldehyd, Acetaldehyd, Heptaldehyd u. Duodecylaldehyd, sowie bei den aromat. Aldehyden Furfurol, Benzaldehyd, Anisaldehyd, Salicylaldehyd, Vanillin, Piperonal u. Zimtaldehyd. Die erhaltenen Resultate sind in Tabellen mitgeteilt. Hervorgehoben sei, daß die Phloroglucinprobe eine Unterscheidung zwischen aliphat. (weiße Trübung) u. aromat. Aldehyden (Farbrkk.) gestattet. Näheres im Original. (Ind. and Engin. Chem. 17. 1158—59. 1925. Cambridge [Mass.])

GRIMME.

Joel B. Peterson, *Eine qualitative Probe auf die Abwesenheit von Citrat oder Tartrat in Mischungen*. Reagentien: 1. Eine Lsg. von 0,116 g Natriumsalicylat in 1 Liter W. — 2. Verdünnen von 1 ccm $FeCl_3$ -Lsg. mit 50 ccm W., zugeben von NH_3 unter Schütteln, bis der Nd. sich eben wieder löst, zugeben von 1 Tropfen Eg. u. auffüllen auf 100 ccm (muß jeden Tag frisch bereitet werden!). Zur Ausführung der Best. gibt man in 2 Colorimeter je 25 ccm W., 1 ccm A., 1 ccm Salicyllsg. u. 1 ccm Fe-Lsg. Zugeben von Citrat oder Tartrat oder der unbekanntnen Lsg. zu einem Colorimeter, auffüllen auf 50 ccm u. umschütteln. 0,0002 g Citronensäure oder 0,0006 g Kaffeecitrat oder 0,0003 g Kaliumbitartrat geben eine noch eben sichtbare Opalescenz. Höhere Konz. verändern die blaue Farbe der Lsg. in Gelb. (Ind. and Engin. Chem. 17. 1146. 1925. Chicago (Ill.))

GRIMME.

Yuzuru Okuda, *Neue Bestimmungsmethoden des Cysteins*. (Vgl. Journ. Coll. Agric. Tokyo 7. 69; C. 1925. I. 1232.) 10 ccm einer Lsg. von *Cystein* in 10% HCl oder H₂SO₄ werden mit 10 ccm einer 20% NaBr-Lsg. versetzt u. mit $\frac{1}{30}$ -n. KBrO₃ (8,35 g KBrO₃ auf 1000 ccm) auf schwach gelb titriert. Die Farbe muß 5 Min. beständig sein. 1 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KBrO₃ entspricht 0,00606 g Cystein. Die K-Bromatlg. hält sich in dunklen Flaschen gegen 6 Monate. Die Titration beruht auf folgenden Gleichungen:



Die Methode versagt, wenn in der zu untersuchenden Fl. Cystin, Tyrosin, Histidin oder Tryptophan anwesend sind. Mit Jod reagiert dagegen unter geeigneten Bedingungen nur Cystein, während alle übrigen Aminosäuren oder Proteinspaltstücke indifferent sind. Es läßt sich jedoch keine stöchiometr. Gleichung wie oben aufstellen, sondern die Titration muß nach einem empir. Faktor berechnet werden. 20 ccm einer Standardlg. von Cystein in 2% HCl (0,01 g enthaltend) werden mit 5 ccm 5% KJ-Lsg. u. 5 ccm 4% HCl versetzt u. mit $\frac{1}{300}$ -n. KJO₃ (2,14 g KJO₃ auf 1000 ccm) auf schwach gelb titriert u. sofort nach der Titration die Temp. der Lsg. abgelesen. Es ist vorteilhaft, sich eine Temp.-Kurve zu zeichnen, weil die verbrauchte Menge KJO₃ mit der Temp. variiert (s. folgendes Ref.). Die Titration selbst wird wie folgt ausgeführt: Die Substanz, 0,005–0,05 g Cystein enthaltend, wird in 20 ccm reiner, genau 2% HCl gel., mit 5 ccm 5% KJ-Lsg. u. 5 ccm genau 4% HCl versetzt, mit $\frac{1}{300}$ -n. KJO₃ auf schwach gelb titriert u. sofort die Temp.

der Lsg. abgelesen. Bei 17,5° berechnet sich das Resultat $\frac{0,01 \times \text{ccm KJO}_3}{4,65} = \text{g Cystein in 20 ccm.}$ (Journ. Biochemistry 5. 201–14. 1925.)

TAUBE.

Yuzuru Okuda, *Neue Bestimmungsmethode von Cystin in Proteinen*. (Die Jodmethode.) (Vgl. vorst. Ref.) Die Methode beruht darauf, daß das *Cystin* durch nascierenden H₂ zu Cystein reduziert wird, welches wie oben mit KJO₃ titriert wird, während andere Aminosäuren nach der Behandlung mit nascierendem H₂ nicht mit KJO₃ reagieren. Zunächst wird eine Standardlg. von Cystin hergestellt, indem 1,01 g Cystin in 50 ccm ca. 5% HCl gel. u. mit wenigen Dezigrammen Zn-Staub 30 Min. bei Zimmertemp. unter häufigem Umschütteln behandelt werden. Darauf wird filtriert, nachgewaschen u. auf 100 ccm aufgefüllt. 1 ccm der so erhaltenen Lsg. wird mit 19 ccm genau 2% HCl, 5 ccm 5% KJ u. 5 ccm genau 4% HCl versetzt u. mit $\frac{1}{300}$ -n. KJO₃ auf schwach gelb titriert. Nach der Titration wird sofort die Temp. der Lsg. abgelesen. 1 ccm $\frac{1}{300}$ -n. KJO₃ entspricht 0,0101 g Cystin. Vf. gibt eine Kurve der Abhängigkeit der verbrauchten Menge KJO₃ von der Temp. Die Unters. des Proteins gestaltet sich wie folgt: 1–5 g des Proteins werden mit dem dreifachen Gewicht an konz. HCl (1,19) rückfließend 20 Stdn. gekocht. Enthält die Lsg. mehr als 6 g HCl, so wird der Überschuß im Vakuum abdest. Die Lsg. wird mit W. verd., durch Kochen (30 Min.) mit Tierkohle entfärbt, filtriert u. nachgewaschen. Das Filtrat wird bei Zimmertemp. mit wenig Zn-Staub versetzt, 30 Min. unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, filtriert u. auf 100 ccm aufgefüllt. In 1 ccm der Lsg. wird die HCl durch Titration bestimmt u. die Gesamtlg. durch 20% NaOH (oder wenn nötig HCl) genau auf 2% HCl gebracht u. zur Kontrolle noch einmal mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH nachtitriert. 20 ccm dieser Lsg. werden mit 5 ccm 5% KJ u. 5 ccm genau 4% HCl versetzt u. mit $\frac{1}{300}$ -n. KJO₃ auf schwach gelb titriert. Nach der Titration wird sofort die Temp. abgelesen. Bei 17,5° enthalten die 20 ccm Lsg. $\frac{0,0101 \times \text{ccm KJO}_3}{4,65} = \text{g Cystin.}$

Die Methode bestimmt Cystin + Cystein, doch läßt sich die Abwesenheit des letzteren dadurch feststellen, daß man zum salzsauren Hydrolysat wenige cem KJ u. einen Tropfen KJO₃ hinzufügt; bei Abwesenheit von Cystein färbt sich die Lsg. gelb. Die Rk. ist empfindlicher als die Nitroprussidrk. Evtl. kann man durch Titration eines nicht reduzierten Hydrolysates das Cystein allein u. durch die Differenz das Cystin bestimmen. Die Temperaturkurve für die oben erwähnte Standardlg. enthält ungefähr folgende Werte: 15° = 4,55 cem; 17,5° = 4,65; 20° = 4,75; 25° = 5,20; 30° = 6,00 cem. (Journ. Biochemistry 5. 217—27. 1925. Fukuoka, Biochem. Lab. der Univ.)

TAUBE.

Arthur W. Dox, *Barbitursäuren und die Pikrinsäurereaktion*. Während *Barbitur- u. Thiobarbitursäure* die für Diketopiperazine als charakterist. angesehene Farbrk. gibt, ist diese negativ mit Mono- u. Dialkylbarbitursäure u. mit Parabensäure. Versetzt man die tief gefärbte Lsg., welche man bei Einw. von *Pikrinsäure* + Alkali auf Barbitursäure erhält, mit *Sulfanilsäure* + NaNO₂, so kuppelt sich die gebildete Pikraminsäure zu einem gelben Farbstoff, der sich in haarfeinen Nadelchen — unl. in A., Ä., Eg., Pyridin, l. in Alkali, konz. H₂SO₄ — abscheidet; kein F. bis 250°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 118—120. 1925. Beitrag Nr. 35 aus dem Depart. of Chem. Research, PARTE, DAVIS & Co.)

GUGGENHEIM.

Paul Fleury, *Einwirkung von Quecksilbersalzen auf substituierte Barbitursäuren (Veronale) und analytische Anwendungen*. *Diäthyl-, Phenyläthyl-, Butyläthyl-, i-Propyläthyl-* u. *Diallylbarbitursäure* geben in wss. Lsg. auf tropfenweisen Zusatz saurer oder neutraler Mercurisulfatlsg. in der Kälte gelatinöse weiße Ndd., die, — bei den letzten beiden Säuren nur im frisch gefällten Zustand —, schon in Spuren HCl sl. sind. Mit HgCl₂-Lsg. können Ndd. demnach nur bei Verwendung der Na-Salze erhalten werden. Abweichend davon geben jedoch *i-Propyläthyl-* u. *Diallylbarbitursäure*, mit gesätt. HgCl₂-Lsg. auf dem W.-Bad erhitzt, Ndd., von denen der letztere bereits in der Hitze ausfällt. Es besteht die Möglichkeit, Diallyl- neben Diäthylbarbitursäure so nachzuweisen. (1 mg neben 25 mg). Dagegen verhindert Diäthylbarbitursäure (1 mg) völlig die B. des Nd. von 1 mg *i-Propyläthylbarbitursäure* in gesätt. HgCl₂-Lsg.

Versuche. Reagenzien: Saure HgSO₄-Lsg. aus 50 g HgO, 200 cem reine H₂SO₄ (D = 1,84) u. 1 l. dest. W. Neutrale HgSO₄-Lsg.: 70 g kristall. HgSO₄, 45 cem reine H₂SO₄ (D = 1,84), mit dest. W. zu 1 l. aufgefüllt. Letztere Lsg. arbeitet empfindlicher. Die Zahlen in () beziehen sich auf saures Reagenz. *Diäthylbarbitursäure* ist bei 15—20 Min. Wartezeit nachweisbar bis 1:10000 (5000); *i-Propyläthyl-* u. *Phenyläthylbarbitursäure* 1:33000 (33000); *Butyläthylbarbitursäure* 1:50000 (25000); *Diallylbarbitursäure* 1:80000 (25000). Letztere mit HgCl₂ 1:125000; *i-Propyläthylbarbitursäure* mit HgCl₂ 1:16600. Die generelle Zus. der Ndd. ist: n Mole substituierte Barbitursäure (im folgenden mit SB bezeichnet) · m HgO. Aus *Phenyläthylbarbitursäure* wird erhalten: 3 SB·2,5 HgO. Beim Waschen wird 0,5 HgO abgegeben, die durch Berührung mit HgSO₄-Lsg. wieder eingeführt werden können. *Diäthylbarbitursäure* gibt mit neutraler HgSO₄-Lsg.: 3 SB·2,5 HgO; mit saurer 3 SB·2 HgO. Die Zus. der mit *Butyläthylbarbitursäure* erhaltenen Ndd. ist stark von der Konz. abhängig. Gefunden wurde z. B. 3 SB·2,25 HgO. *i-Propyläthyl-* u. *Diallylbarbitursäure* geben Ndd., die wahrscheinlich HgO adsorbiert halten. Bei ersterer wechselt die Zus. zwischen 3 SB·2,5 HgO u. 3 SB·3 HgO; bei letzterer zwischen 3 SB·3 HgO u. 3 SB·6 HgO. Zudem sind sie sulfat- u. wasserhaltig: z. B. 3 SB·5 HgO·0,55 HgSO₄·5 H₂O. Die Ndd. sind außer in HCl — die der allylsubstituierten Säuren nur in konz. — auch in KCN-Lsg. l. In dieser Lsg. läßt sich das Hg mit AgNO₃ titrieren, jedoch erhält man bei den Ndd. der Allylbarbitursäuren um 20—30% zu niedrige Werte, da sie das Hg z. T. komplex enthalten u. erst nach Behandlung mit konz. HCl die richtigen Werte geben. — Die mit HgCl₂ erhaltenen Ndd. sind regelmäßig Adsorptionsverbb., dazu chlor-

u. wasserhaltig', z. B. $3(\text{SB}, 2\text{H}_2\text{O}) 3,5 \text{HgO}, \text{HgCl}_2$, aus Diallylbarbitursäure; l. in h. konz. HCl u. KCN , quantitativ nur durch sehr großen Überschuß HgCl_2 ausfällbar. i-Propylallylbarbitursäure gibt: $3(\text{Sb}\cdot\text{H}_2\text{O})\cdot 4,5 \text{HgO}\cdot 1,5 \text{HgCl}_2$, l. in k. konz. HCl u. KCN . Nicht quantitativ fällbar. (Journ. Pharm. et Chim. [8.] 2. 465 bis 476. 1925.)

HARMS.

René Fabre, Über ein Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung von Lösungen fluoreszierender Körper. (Vgl. BAYLE, FABRE u. GEORGE, Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 98; C. 1925. I. 1565.) Vf. hat bereits früher das Fluoreszenzspektrum einer Reihe krystallisierter Substanzen untersucht. Nunmehr wird versucht, die spektrophotometr. Methode zur quantitativen Best. fluoreszierender Stoffe auszubauen. Bekanntlich ist die Fluoreszenzintensität nicht proportional der Konz. der Lsgg., sondern bei einer optimalen Konz. erreicht die Fluoreszenz die maximale Intensität. Es ist daher erforderlich, mit der zu untersuchenden Lsg. 2 Bestst. auszuführen: eine mit der unverd. Fl., die andere nach einer Verdünnung auf die Hälfte, um aus der Intensitätsänderung zu ersehen, ob man sich diesseits oder jenseits der optimalen Konz. befindet. — *Best. des Hydrastinins*. Fluoreszenz des Hydrastinins in schwefelsaurer Lsg., wahrnehmbar noch bei sehr großer Verdünnung. Vf. gibt verschiedene Kurven an, die die spektrale Verteilung der Fluoreszenzintensität bis zu einer Verdünnung von $\frac{1}{200\,000}$ darstellen. Maximum aller Kurven bei $\lambda = 5,300 \text{ \AA}$. Maximale Intensität der Fluoreszenz für $\lambda = 5,300 \text{ \AA}$ liegt bei der Verdünnung $\frac{1}{2500}$. Ferner stimmen die Fluoreszenzkurven für die Verdünnungen $\frac{1}{2000}$ u. $\frac{1}{5000}$ überein. Verd. man eine Lsg. von $\frac{1}{2000}$ auf die Hälfte, so steigt die Intensität der Fluoreszenz für $\lambda = 5,300 \text{ \AA}$ von 3,75 auf 3,80 Einheiten, entsprechend der Intensität einer Konz. von $\frac{1}{4000}$, während die Intensität einer Lsg. von Konz. $\frac{1}{5000}$ nach ihrer Verdünnung auf die Hälfte von 3,75 auf 3,25 Einheiten fällt. — *Best. des Chinins u. Chinidins*. Für eine schwefelsaure Lsg. des Chinins Maximum der Kurven ebenfalls bei $\lambda = 5,300 \text{ \AA}$, maximale Intensität bei einer Konz. $\frac{1}{300}$. Die spektrophotometr. Bestst. wurden bei einer Verdünnung von $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{40000}$ ausgeführt. Die Kurven gestatten, die Ausscheidung des Chinins durch Harn, Speichel, Milch zu verfolgen. — *Best. des Fluoresceins*. In ammoniakal. Lsg. des Fluoresceins Maximum der Kurven bei $\lambda = 5400 \text{ \AA}$, maximale Intensität bei einer Konz. $\frac{1}{1250}$, die spektrophotometr. Bestst. wurden ausgeführt bei einer Verdünnung von $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{40000}$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1304—10. 1925. Paris, Lab. d'Identité Judiciaire.)

OHLE.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

W. Denis und Stella Leche, Eine Methode zur Bestimmung der Gesamtsulfate in Geweben. Die fein zerkleinerten Gewebe werden mit verd. HCl (annähernd n.) im Autoklaven 1 Std. auf 200° erhitzt (oder 2 Std. auf 150°), aus der zentrifugierten u. filtrierten Lsg. wird SO_4^{2-} als BaSO_4 gefällt. Cystin gab bei dieser Behandlung keine Spur von Ba-Nd. (Journ. Biol. Chem. 65. 561—63. 1925. New Orleans, Tulane Univ.)

SPIEGEL.

N. Schoorl und H. Begemann, Mikrobestimmung von Kupfer auf jodometrischem Wege. Zur Best. des Cu im Blut der Weinbergschnecke wurde folgendes Verf. ausgearbeitet. Die organ. Substanz wurde in 2 ccm Blut durch Erwärmen u. Abrauchen mit je 5 ccm H_2SO_4 u. HNO_3 zerstört. Die beinahe neutrale Asche, welche außer Cu nur Fe , Ca , Na u. K enthält, wurde in ein besonders gebautes, in einer Skizze angegebenes Elektrolysiergefäß gebracht, mit einigen Tropfen H_2SO_4 u. HNO_3 u. 20 mg Harnstoff versetzt, das Cu mit einer Spannung von 3—4 V niedergeschlagen u. gewogen. Das Cu wird von der Elektrode mit HNO_3 abgelöst, die Lsg. verdampft, mit verd. Essigsäure aufgenommen u. unter Zusatz von 0,3 g Na_2HPO_4 oder Na_2F_2 , um eine Nebenwirkung etwa noch vorhandenen Fe auszu-

schließen, u. einiger cem n.-KJ-Lsg. mit 0,001-n.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ als CuJ titimetr. bestimmt. Es lassen sich so Cu-Mengen von 0,05—0,5 mg auf 1% genau bestimmen. Beim Zusatz von Na_2HPO_4 u. Na_2F_2 kann die neutrale Sulfatasche auch direkt ohne Entfernung des Fe titriert werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 1077—86. 1925. Utrecht, Univ.)

ENSZLIN.

I. M. Kolthoff, *Die elektrometrische Titration von Alkaloiden und die Reaktion von Alkaloidsalzen*. Übersicht über die vorhandenen Methoden dieser Bestst., denen Vf. besondere Bedeutung gegenüber den üblichen chem. Titrationsmethoden nur da beimißt, wo es sich nicht um farblose oder wenig gefärbte Lsgg. handelt. In einer Tabelle werden die Dissoziationskonstanten einer Anzahl Alkaloide u. die pH -Werte ihrer Salze in $\frac{1}{100}$ -molaren Lsgg. angegeben u. erläutert. (Pharm. Weekblad 62. 1287—93. 1925. Utrecht, Univ.)

SPIEGEL.

P. Bourcet, *Über die Bestimmung des Atropins*. 100 g pulverisierte Droge, die völlig durch ein 80-Maschensieb geht, werden mit 20 g zu unfühlbarem Pulver verriebenem CaO gleichmäßig verrieben u. im Soxhletapp. mit Ä. erschöpft. Der Ä. wird mit 2% ig. HCl ausgeschüttelt, die filtrierte wss. Lsg. mit NaOH alkal. gemacht u. mit Chlf. ausgeschüttelt, dieses über ein Filter mit wasserfreiem Na_2CO_3 filtriert. Der Auszug wird durch Dest. aus gewogenem Kolben vom Chlf. befreit, der Rückstand bei 100° getrocknet u. gewogen: Gesamtmenge nichtflüchtiger Alkaloide. Dann wird 5 Stdn. auf 120° gehalten, um etwa vorhandenes Hyoseyamin zu isomerisieren, mit absol. Ä. aufgenommen u. das Alkaloid durch eine äth. Lsg. von Oxalsäure gefällt, das filtrierte u. mit Ä. gewaschene Oxalat bei 100° getrocknet u. gewogen. (Bull. Sciences Pharmacol. 32. 585—88. 1925.)

SPIEGEL.

E. Sluiter, *Capillaranalyse von Blut*. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 10. 340—61. 1925. Amsterdam, Univ. — C. 1926. I. 184.)

SPIEGEL.

Ernst Komm, *Eine einfache Mikromethode zur Zucker-, im besonderen Blutzuckerbestimmung*. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1094—96. 39. 56. 1925. Dresden-Weißer Hirsch, LAHMANN'S Sanatorium. — C. 1926. I. 184.)

FRANK.

B. Glassmann, *Über eine neue einfache colorimetrische Mikromethode zur quantitativen Bestimmung des Blutzuckers und Beiträge zur Physiologie des Blutzuckers*. I. Mitt. Läßt man überschüssiges Resorcin auf Glucose bei Ggw. von HCl in der Hitze einwirken, so färbt sich die Lsg. gelb unter B. von Anhydridglucoseresorcin, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ (vgl. E. FISCHER u. JENNINGS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1355). Die Verb. ist II. in A. u. Epichlorhydrin, unl. in k. u. swl. in h. W. Da die Intensität der Gelbfärbung sich proportional dem Glucosegehalt erwies u. da sich noch 0,01 mg damit feststellen ließen, wurde die Rk. zu einer colorimetr. Mikrobest. des Blutzuckers ausgearbeitet. Auch andere Kohlenhydrate, *Fructose, Galaktose, Saccharose, Rhamnose, Xylose, Arabinose, Maltose, Glykogen u. Dextrin*, geben beim Erhitzen mit salzsaurem Resorcin gefärbte Lsgg., zum Teil mit B. von Sediment. Acetessigsäure, Milchsäure u. Aceton geben keine Färbungen. Zur Blutzuckerbest. werden 0,1 cem Blut auf Bangschem Filtrierpapierstreifen aufgesogen, mit A. extrahiert, der A. verjagt, mit 2 cem einer 1% ig. wss. Resorcinlsg. + 4 cem 25% ig. HCl versetzt. 1 Stdn. in sd. W.-Bade erhitzt, u. nach Filtration die gefärbte Fl. mit einer in der gleichen Weise behandelten 0,5% ig. Glucoselsg. colorimetr. verglichen. Techn. Einzelheiten vgl. Original. Da Dextrin u. Glykogen, sowie auch gepaarte Glucuronsäuren in A. unl. sind, erhält man nach dieser Methode den Blutzucker frei von reduzierenden Substanzen. Colorimetr. Blutzuckerbestst. an normalen nüchternen Personen ergaben im Gegensatz zur herrschenden Ansicht, welche auf reduktometr. Bestst. beruht, in 45% der untersuchten Fälle, keine oder nur Spuren von Glucose. Das Sinken des Blutzuckers nach Insulindarreichung beruht nicht auf dem Sinken eines normalen Blutzuckerhaltes unter einen bestimmten Wert,

sondern auf der Wrkg. eines Giftes, welches sich im Blute unter der Einw. des Insulins anhäuft, u. welches Gift durch Glucose oder seine Spaltungsprodd. neutralisiert wird. Als Mittel aus 9 Bestst. von nüchternen zuckerpositiven Blutproben ergab sich 0,077% Glucose u. als Mittel 11 Bestst. nach Mahlzeiten 0,118%. Blut- u. Harnzuckerbestst. bei Diabetikern ergaben, daß zwischen Hyperglykämie u. Glucosurie kein Parallelismus besteht, daß aber eine höhere Hyperglykämie einer höheren Glucosurie zu entsprechen scheint. Bei vergleichenden Blutzuckerbestst. nach der colorimetr. Methode u. nach der Mikromethode von J. BANG bei Diabetikern u. gesunden Personen ergab sich, daß im Diabetikerblut die Bangsche Methode reduzierende Substanzen mitbestimmt, die an Quantität den wirklichen Zuckergehalt übertreffen können, im Blut gesunder Personen jedoch liegen die Differenzen der nach beiden Methoden ermittelten Blutzuckerwerte innerhalb der Fehlergrenzen beider. Beim Huhn wurde als Mittel aus drei Unterss. der Blutzuckerwert zu 0,112% ermittelt. A. extrahiert aus den Erythrocyten des Schafblutes keine Glucose; hämolyisiert man jedoch zunächst die Erythrocyten, so ergeben sich, colorimetr. bestimmt, fast gleiche Zuckerwerte im Serum u. in der korrespondierenden Erythrocytenlsg. Da der Blutzucker mit dem Resorcinreagens rascher reagiert als reine Glucose, wird geschlossen, daß er mit dieser nicht ident. ist, sondern eine besondere reaktionsfähige Form desselben darstellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 16—43. 1925. Odessa, Pathol.-chem. Lab. d. 3. Sowjeten-Hosp. u. chem.-bakteriolog. Lab. d. südwestl. Eisenbahnen.) GUGGENHEIM.

Ben K. Harned, *Der Zuckergehalt des Blutes*. Vff. benutzen das Verf. von FOLIN u. WU nach vorheriger Behandlung des Blutes mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. Die Filtrate von dem dadurch entstandenen Nd. enthalten N nur in Form von Nitrat, sind daher frei von vielen, wenn nicht allen bei der Zuckerbest. störenden Nichtzuckerstoffen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BENEDICT (Journ. Biol. Chem. 64. 207; C. 1925. II. 843) werden die Blutzuckerwerte um durchschnittlich 17—25% niedriger als nach der Originalmethode gefunden. (Journ. Biol. Chem. 65. 555—60. 1925. Memphis, Univ. of Tennessee.) SPIEGEL.

P. J. Teding van Berkhout, *Bestimmung des Traubenzuckers, des Nicht-Erweiß-Stickstoffs, der Harnsäure und des Gesamtphosphors im Blut gesunder Menschen, die in den Tropen leben und des avitaminotischen Vogels*. Nur im etwas höheren Gesamt-P-Gehalt des Blutes weichen die in trop. Gegenden wohnenden Eingeborenen oder Europäer von der Norm ab. — Bei avitaminot. Hähnen fanden sich ganz n. Blutwerte. — Bei den avitaminot. Tauben war meist Hyperglykämie vorhanden. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 10. 303—22. 1925. Batavia.) MÜLLER.

W. Autenrieth und Karl Dorner, *Über die Darstellung von Oxyhämoglobin aus Menschenblut und seine Bestimmung in absoluten Mengen*. Vff. konnten fehlerhafte Eichung der Hämometer dadurch vermeiden, daß sie diese mit reinem, aus Menschenblut hergestellten Oxyhämoglobin eichten. Der Blutfarbstoff wird dann in absol. Werten angegeben, also Gramme Hämoglobin in 100 ccm Blut. Das reine, aus Menschenblut hergestellte Oxyhämoglobin ließ sich jedoch nicht direkt zur Eichung massiver Farbkeile oder solcher Keile, die mit einer haltbaren roten Farblsg. gefüllt sind, verwenden, derart, daß man das Oxyhämoglobin des Blutes als solches colorimetr. bestimmen könnte. Wie bei den bisher gebräuchlichen Hämatinvergleichskeilen mußten die Oxyhämoglobinslgg. mit 0,1 n.-HCl in Lsgg. von salzsaurem Hämatin übergeführt werden. Bzgl. Einzelheiten der Herst. des Oxyhämoglobins u. der Eichung der Vergleichskeile wird auf das Original verwiesen. (Münch. med. Wchschr. 72. 2043—45. 1925. Freiburg i. B., Univ.) FRANK.

W. Archangelski, *Spektrophotometrische Methode zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks im Blut*. Die zu untersuchende Körperfl. wird in einem bequemen

App. mit Soda versetzt u. durch Erwärmung auf 50° u. Zerstäubung von NH₃ befreit, das entwickelte NH₃ in verd. H₂SO₄ eingefangen u. mit Nesslerreagenz vermischt; man vergleicht im verfeinerten Colorimeter die Färbung der Lsg. mit der einer Bezugs-lsg. — Die NH₃-Menge im außerhalb des Organismus aufbewahrten Blut (Hund, 37°, Zusatz von Na-Oxalat) schwankt in ersten 24 Stdn. unregelmäßig, wenn das Tier gesund ist, nimmt zu bei Tieren ohne Parathyroid u. nur mit 1/3 der Schilddrüse. (Archives des Sciences biol. [russ.] 24. 169—78. 1924. St. Petersburg, Inst. f. experim. Med.)

BIKERMANN.

E. Manoilow, *Eine chemische Blutreaktion zur Rassenbestimmung beim Menschen*. Vf. hat eine Methode ausgearbeitet zur chem. Differenzierung des Blutes verschiedener Rassen, die er bisher bei Menschen russ. u. jüd. Abstammung zur Anwendung brachte. Als Reagentien dienen: 1%ig. alkoh. Lsg. von Methylblau, 1%ig. Lsg. von Kresylviolett, 1/2—1%ig. Lsg. von AgNO₃, 40%ig. HCl u. 1%ig. wss. KMnO₄-Lsgg. Die Lsgg. werden in bestimmter Reihenfolge u. Menge nacheinander angewandt. Die Farbe Kresylviolett verschwindet im jüd. Blute vollständig oder fast ganz u. man erhält eine blaßblaue bis schönblaue Färbung, im russ. Blute verschwindet Kresylviolett teilweise oder bleibt sehr oft ganz unverändert, so daß man eine blaurötliche bis rötliche Färbung erhält. Vf. nimmt an, daß die Oxydationsprozesse im jüd. Blute schneller vor sich gehen als im russischen. Mit obiger Rk. kann man in 91,7% der Fälle jüd. Blut von russ. unterscheiden. Bzgl. Einzelheiten des Verf. vgl. Original. (Münch. med. Wchschr. 72. 2186—88. 1925. Petersburg.)

FRANK.

William C. Stadie und **Effe C. Ross**, *Eine Mikromethode zur Bestimmung von Basen in Blut und Serum und anderen biologischen Stoffen*. Das Verf. lehnt sich an dasjenige von FISKE (Journ. Biol. Chem. 47. 59. 51. 55; C. 1921. IV. 773. 1922. II. 1206) an, bestimmt aber das aus den Sulfaten mit Benzidinhydrochlorid gefüllte Benzidinsulfat nicht direkt, sondern indirekt durch Titration eines Teiles des Filtrats u. Vergleich mit dem Titer der benutzten Benzidin-lsg. Das Verf. ist bei Abwesenheit größerer Phosphatmengen bis auf 1% genau. Bei Ggw. größerer Phosphatmengen erfolgt deren Beseitigung in ähnlicher Weise, wie von FISKE angegeben. (Journ. Biol. Chem. 65. 735—54. 1925. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.)

SPIEGEL.

Hans J. Fuchs, *Über eine chemische Diagnose maligner Tumoren*. Bringt man Serum mit arteigenem Fibrin unter sterilen Kautelen zusammen, so verschwindet weder das Fibrin, noch läßt sich eine Anreicherung des Serums an nicht koagulierbarem N nachweisen. Dagegen besitzt das Serum von Trägern maligner Tumoren die Fähigkeit, aus n. menschlichem Blut gewonnenes Fibrin abzubauen. Vf. gibt eine kurze Übersicht seiner Methode. (Klin. Wchschr. 4. 2350. 1925. Breslau, Univ.)

FRANK.

J. Ellinghaus, *Eine einfache Modifikation der Harnstoffbestimmung nach Folin*. Modifikation der von FOLIN u. BELL (Journ. Biol. Chem. 29. 329; C. 1917. II. 771) u. FOLIN u. YOUNGBURG (Journ. Biol. Chem. 38. 111; C. 1920. IV. 462) ausgearbeiteten Verf. zur Best. von NH₃ u. Harnstoff, darin bestehend, daß man zuerst das vorgebildete NH₃ nach FOLIN u. BELL (l. c.) bestimmt, u. dieses in Abzug bringt von der NH₃-Menge, welche man erhält, wenn man 2, 5 oder 10 ccm eines auf das 10-fache verd. Harnes mit NH₃-freier Urease behandelt u. nach der Umlagerung des Harnstoffs die Lsg. nach dem Permutitverf. von FOLIN u. BELL (l. c.) analysiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 211—14. 1925. Berlin, Univ.)

GUGGENHEIM.

Paul Hirsch-Mamroth, *Weitere Magensaftuntersuchungen mit dem Pepsinometer unter Ausschaltung des okkulten Blutes*. Magensaftunterss. mit dem Pepsinometer (vgl. Dtsch. med. Wchschr. 51. 511; C. 1925. I. 2327) bewährten sich weiter als

zuverlässig. Das sich häufig im Mageninhalt findende okkulte Blut ist vor der Unters., am besten mit H₂O₂, auszuschalten. Ein regelmäßig erhöhter Pepsingehalt im Mageninhalt von Ulcuskranken konnte nicht festgestellt werden. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 2078—79. 1925. Berlin.)

FRANK.

F. M. Hildebrandt, *Laboratoriumsreinkulturapparat*. Der App. stellt eine Verb. von Kulturvorratsflasche mit Verteilervorrichtung dar u. gestattet die Entnahme von Reinkulturproben ohne Berührung mit der Außenluft. Alles nähere zeigt die Fig. des Originals. (Ind. and Engin Chem. 17. 1279. 1925. Baltimore [MD].)

GRIMME.

L. Lendle, *Über die Wertbestimmung von per os verabreichten herzygirkenden Glucosiden am Frosch*. Kuraresierte Frösche sind gegen letale *Digitalisdosen* ebenso empfindlich wie n. Frösche. *Strophanthin* u. *Digitalein* verlieren bei peroraler Darreichung am Frosch viel an Wirkungsstärke, während bei *Digitoxin*, *Verodigen* (u. *Scillitoxin*?) die letalen Dosen bei peroraler u. subcutaner Injektion nicht viel unterschieden sind. *Convallamarin* steht nach seinem Wirkungsverlust in der Mitte. *Digitalis* wird als Pulver u. als Infus per os ziemlich in gleicher Stärke ausgenutzt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 109. 35—49. 1925. Kiel, Univ.)

WOLFF.

L. Rosenthaler, *Ein Beitrag zur Untersuchung von Aspirintabletten*. Von den Tabletten wurden die Gewichte bestimmt; 1—2 Tabletten wurden in einem Kölbchen mit 30 g Ae. übergossen, nach mehreren Stdn. wurde die äth. Lsg. durch kleines Filter in eine tarierte Krystallisierschale filtriert u. durch Nachwaschen auf 200 g gebracht. Die Lsg. wird im Vakuumexsiccator zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aspirintabletten enthielten Weizenstärke, gefälschte Kartoffelstärke. Von dem gesamten Schaleninhalt wird der F. bestimmt. — 0,25—0,3 g Tablettenpulver erwärmt man kurz mit 20 g gegen Phenolphthalein neutralisiertem A., fügt 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. KOH zu u. erhitzt mit kleiner Flamme 1 Stde. unter Rückfluß; man titriert nach Zusatz von 100 ccm ausgekochtem W. mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure bis zur Entfärbung, die sich auch nach 10 Min. nicht ändern darf. (Pharm. Zentralhalle 66. 629—31. 1925. Bern.)

DIETZE.

Franz König, *Bestimmung des Adsorptionswertes verschiedener Kohlepulver*. Man prüft den Adsorptionswert für HgCl₂: 0,2 g bei 120° getrocknete, fein gesiebte Kohle schüttelt man mit 200 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HgCl₂-Lsg. (40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HgCl₂ + 160 ccm dest. W.) 5 Min. in Glasstöpselflasche. Die ersten 25 ccm Filtrat werden verworfen; 100 ccm Filtrat mit 1 g KJ u. 15 ccm KOH (15%), geschüttelt bis zur Lsg. des HgJ₂. Zusatz von 4 ccm HCHO, leichtes Umschwenken; Hg + 12 ccm Eg. + 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. J₂-Lsg. Diese wird mit Thiosulfat zurücktitriert; man subtrahiert letztere von 40, multipliziert mit 2. Die erhaltene Zahl ccm $\frac{1}{10}$ -n. J₂ ist zur Bindung des nicht adsorbierten Hg erforderlich. 1 ccm = 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HgCl₂ = 13,57 mg HgCl₂. 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HgCl₂ = 542,8 mg HgCl₂. Der auf 1 g Kohle umgerechnete Wert gibt den Sublimattiter an. Carbo medicinalis Merck hat den Titer 841. (Pharm. Zentralhalle 66. 645—48. 1925. München, Städt. Krankenhaus.)

DIETZE.

H. Angewandte Chemie.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

A. Berge, *Magnesia als keramisches Rohmaterial*. (Kali 19. 241—43. 285—88. — C. 1925. I. 152.)

ULMANN.

—, *Das Ausschleifen von hohlen Glasgegenständen und Löchern*. (Glas u. Apparat 6. 179.)

JUNG.

B. Waeser, *Die Aufspaltung vom Chlornatrium in freies Alkali und Salzsäure im Hinblick auf die Verwendung von Steinsalz in der Glasindustrie.* (Metallbörse 15. 2165. [1925]) BEHRLE.

Oskar Lecher, *Moderne Glasgemenge.* (Vgl. Metallbörse 15. 1662; C. 1925. II. 1888.) Behandelt Farbgläser insbesondere Selenrubin, gelbe u. braune Gläser, gelbe Silberlasur. (Metallbörse 15. 2109—10. 2333—34. 2781—82. [1925.] Cottbus.) BEHRLE.

Otto Bartsch, *Über die Einwirkung von Glasschmelzflüssen auf feuerfeste Baustoffe.* Die Häfen werden von den Rohstoffen des Glassatzes (Carbonate, Nitrate, Bleioxyd, Borsäure usw.) energisch, aber nur für kurze Zeit angegriffen. Der Angriff durch die Schmelze ist milder, aber von langer Dauer u. ein physikal. Lösungsvorgang. Deshalb ist Verglasung der Hafentone u. schnelles Einschmelzen erforderlich. Die glasige Grundmasse des Hafentones (Flußmittel) geht in den Glasfluß über, das krystallin. Mullitgerüst der Wandung reichert sich an. Das Eutektikum des 4-Stoffsystems von der Zus. 65,27 SiO₂, 16,98 Al₂O₃, 5,08 CaO, 12 K₂O schmilzt bei 1180° u. kann in Glasschmelzen auftreten. Es können natürlich noch größere Tonerdemengen gelöst werden. Dem steht die geringe Auflösungsgeschwindigkeit entgegen. An der Grenzschicht zwischen Wand u. Schmelze bilden sich hochtonerdehaltige, viscosc, Mullit enthaltende Massen, zuweilen auch Korund, besonders bei tonerdereichen Tonen. Diese Grenzschicht schützt die Wandungen. Weicht die D. der Grenzschicht von dem der Schmelze ab, so sucht die Grenzschicht sich nach oben oder unten zu verschieben, was zur Freilegung ungeschützter Flächen führt. Bei Übergang der Grenzschicht in die Glasmasse bilden sich hartnäckige Schlieren. Deshalb ist der tonerdearme Großalmeroder Ton für Häfen besonders geeignet. Bindeton u. Schamotte sollten ähnliche Zus. haben. Geringe Porigkeit ist unerlässlich. Hohlräume im Hafen bedingen Angriffsmöglichkeiten. Homogene Häfen sind am ehesten durch Gießverfahren herstellbar. (Glastechn. Ber. 3. 249 bis 265. 1925.) SALMANG.

J. Bronn, *Gegenstände aus geschmolzenem Magnesit.* Vf. behandelt die Herst. von Tiegeln aus geschmolzenem Magnesit (Firma FRITZ HAMM, Düsseldorf) u. die Beeinflussung der Feuerfestigkeit durch Zusätze (vgl. Feuerfest I. 48; C. 1925. II. 1302). Die Haltbarkeit der Tiegel bei geschmolzenem u. überhitztem Pb war gut. Vf. teilt Analysen des Materials durch HELMHOLZ mit. Bei 2000° wirkt C reduzierend; besonders groß ist die Affinität der Tiegel-M. zum S des Kohlengrießes. Bei hohen Temp. muß der Tiegel in Magnesiapulver in einen Kohle- oder Graphittiegel eingebettet werden. (Chem.-Ztg. 49. 1053—54. 1925. Hannover.) JUNG.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H. (Erfinder: **Heinz Nachod**), Berlin, *Herstellung von roten Glasuren und Emailen* mittels chromsaurer Salze, dad. gek., daß einem bas. Grundglas außer den Chromaten, insbesondere Bichromaten, wie K₂Cr₂O₇, noch ein oder mehrere Trübungsmittel zugesetzt werden. — Eine gemäß der Erfindung hergestellte Glasur war selbst bei $\frac{1}{20}$ mm Dicke in der Durchsicht ganz rot gefärbt. Das Verf. ist z. B. für dünnwandige Glaskolben geeignet. (D. R. P. 421424 Kl. 80b vom 27/5. 1924, ausg. 11/11. 1925.) KÜHLING.

Clarke C. Minter, New York, *Ätzen von Glas.* Als Ätzmittel wird Na₂CO₃ oder besser K₂CO₃ verwendet. Die Salze werden entweder in eine h. Flamme geblasen, mittels welcher die zu ätzenden Glasteile erhitzt werden, oder sie werden geschmolzen u. das an den zu ätzenden Stellen hoch erhitzte Glas in die Schmelze getaucht. (A. P. 1556796 vom 27/5. 1921, ausg. 13/10. 1925.) KÜHLING.

„**Métallique**“ **Společnost S. R. O. Podniky Pro Pokovování** und **Soc. „Dural“ Kommand Spol, Epstein & Spol**, Tschechoslovakei, *Schutzschichten für Spiegel und Reflektoren.* Die Silber- bzw. Zinnschichten der Spiegel u. Reflektoren werden

zunächst mit einem Lack überzogen u. dann wird nach dem Spritzverf. eine Metallschicht angebracht. (F. P. 594142 vom 26/2. 1925, ausg. 7/9. 1925. Tschech. Prior. 23/7. 1924.) KÜHLING.

Compagnie des Lampes, Frankreich, *Herstellung schlierenfreien Glases für optische Zwecke*. Die Herst. erfolgt innerhalb eines senkrecht angeordneten zylindrischen Behälters, der entweder vollständig aus Pt-Ir oder aus W mit innerem Schutzüberzug aus Pt-Ir gefertigt ist. Der obere Teil des Zylinders ist trichterförmig erweitert, der untere verengt. Der rein zylindrische Teil ist mit 2 übereinander liegenden Heizdrahtwickelungen, der verengte mit einer dritten Heizdrahtwicklung versehen. Im oberen Teil des zylindr. Rohrs befindet sich eine in senkrechter Richtung bewegliche Rührvorr. Unter der Ausflußöffnung ist eine heb- u. senkbare Schale zur Aufnahme geschmolzenen Guts angeordnet. Die Vorr. wird bis zum oberen Rande mit dem Ansatz gefüllt, die im völlig zylindr. Teil befindliche M. unter Röhren verschmolzen, der untere Teil des Zylinders stärker erhitzt, dann die Ausflußöffnung durch Erhitzen des Inhalts über den F. frei gelegt u. nach Auslauf einer ausreichenden Menge Schmelze durch Abstellen der Heizung wieder geschlossen. (F. P. 594354 vom 23/1. 1925, ausg. 11/9. 1925. A. Prior. 25/1. 1924.) KÜHLING.

G. B. Riley, London, *Glasgegenstände*. 2 Lagen von Glas werden durch ein Bindemittel, wie Pech, Bienenwachs, Celluloid o. dgl. verbunden. Zu diesem Zweck sind die Ränder der Glaslagen umgebogen u. aufgeraut. Das Verf. dient zur Herst. von opt. *Linse*n, Windschirmen u. dgl. (E. P. 237179 vom 13/5. 1924, ausg. 14/8. 1925.) KÜHLING.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Quarzglasstäbe und Röhren*. In der Mitte eines zylindr. Behälters mit feuerfestem Boden u. Seitenwänden befindet sich ein senkrecht angeordneter Heizstab aus Kohle o. dgl. mit Stromanschluß. Der zwischen diesem Stab u. den Wänden befindliche Raum ist mit Quarzpulver gefüllt. Durch eine in der Seitenwand angebrachte Öffnung ragt ein Rohr aus schwer schmelzbarem Stoff in den Ofen, in dem ein Stab aus W, Mo, Kohle o. dgl. beweglich angeordnet ist. Mittels dieses Stabes wird von dem dem Heizwiderstand benachbarten Teil der Quarzfüllung, der nach Einschaltung des Stromes plast. wird, ein Anteil abgezogen u. je nach der Geschwindigkeit des Ziehens als Stab oder Röhre erhalten. (F. P. 595044 vom 7/3. 1925, ausg. 25/9. 1925. A. Prior. 8/3. 1924.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **L. B. Miller**, Lynn, V. St. A., *Quarzglasstäbe*. In einem zylindr. Ofen wird Quarz erweicht u. mittels eines Kolbens aus einer am unteren Ende des Ofens angeordneten Düse in Stabform herausgepreßt. Von diesem Stab werden mittels Schere Stücke passender Länge abgeschnitten, im Augenblick des Schneidens von einem von der Schere bewegten Halter erfaßt u. bis zum Erkalten in hängender Lage gehalten. (E. P. 237264 vom 15/7. 1925. Auszug veröff. 9/9. 1925. Prior. 18/7. 1924.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **P. K. Devers**, Lynn, V. St. A., *Quarzglas*. Die zu schmelzenden Quarzstücke befinden sich in einem zylindr. Tiegel, der innerhalb eines evakuierbaren Behälters auf einem Träger ruht u. von einem elektr. Ofen umgeben ist. Nach dem Erweichen wird durch einen beweglichen Kolben auf die Quarzm. ein starker Druck ausgeübt, der gegebenenfalls die M. durch Bodenöffnungen des Tiegels in Stabform austreibt. Die Erzeugnisse sind frei von Luftblasen. (E. P. 240489 vom 28/9. 1925. Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 27/9. 1924.) KÜHLING.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Quarzgefäße*. Von einem gemäß dem Hauptpatent hergestellten Block

Quarzglas werden Stücke geeigneter Größe abgetrennt. Die Stücke werden bis zum Erweichen erhitzt, in Formen gebracht u. gepreßt. (F. P. 29522 vom 8/10. 1924, ausg. 22/8. 1925. A. Prior. 9/10. 1923. Zus. zu F. P. 549241; C. 1923. IV. 12.)

KÜHLING.

Hermine Morin-Krop, Osnabrück, *Herstellung einer stein- oder porzellanartigen Masse*. (D. R. P. 421422 Kl. 80b vom 13/11. 1923, ausg. 11/11. 1925. Schwz. Prior. 13/11. 1922. — C. 1924. II. 1263.)

KÜHLING.

B. Bell, Halifax, England, *Feuerfeste Gegenstände*. Reiner, wenigstens 50% SiO₂ enthaltender Ton wird bei 35—40° getrocknet, durch ein feines Sieb gerieben, mit W. von etwa 38° verrührt, die Mischung durch Leinen gefiltert u. absetzen gelassen. Der Bodensatz wird unter hohem Druck geformt, sehr langsam bis auf 750° u. dann rascher auf mindestens 1300° erhitzt. (E. P. 236063 vom 13/8. 1924, ausg. 23/7. 1925.)

KÜHLING.

Aimé Savy, Frankreich, *Reinigungsmittel für Glas, Marmor usw.* Man läßt eine Alkalilsg. (Na₂CO₃, K₂CO₃, NH₃) auf reines oder unreines Harz oder ein harzartiges Prod. in der Wärme einwirken u. fügt W. hinzu. (F. P. 596763 vom 22/7. 1924, ausg. 31/10. 1925.)

KAUSCH.

Carl Fiedler, Wien, *Verhüttung von Magnesitsand*, dad. gek., daß der Sand mittels Chlormagnesiumzementes verstückt wird u. die Stücke gemeinsam mit dem natürlichen Magnesit in mit stückigem Material zu beschickenden Öfen gebrannt werden. — Im Rohzustand kann Magnesitsand nicht gebrannt werden, da der Sand den Feuergasen den Durchzug verwehrt. (D. R. P. 421428 Kl. 80b vom 24/7. 1924, ausg. 12/11. 1925. Oe. Prior. 26/7. 1923.)

KÜHLING.

Richard Grün, Düsseldorf, *Herstellung eines salzwasserbeständigen Zementes aus Hochofenschlacke*, dad. gek., daß die Hochofenschlacke mit hochtonerdehaltigem Klinker oder mit geschmolzenem Tonerdezement vermahlen wird in gleichem Mischungsverhältnis wie es bei Hochofen- u. Eisenportlandzement üblich ist. — Die Erzeugnisse haben für alle Bauzwecke genügende Festigkeit, besitzen höhere Salzwasserbeständigkeit als reine Tonerdezemente u. sind billiger als diese. (D. R. P. 421776 Kl. 80b vom 11/3. 1923, ausg. 17/11. 1925.)

KÜHLING.

Charles B. Hillhouse, New York, *Zement*. Eisenerz wird mittels Kohle u. CO in ein schwammförmiges Reduktionserzeugnis verwandelt, letzteres unter Zusatz einer zur Zementbildung nicht ausreichenden Menge CaO geschmolzen, Fe u. Schlacke getrennt u. letztere bei gesteigerter Temp. mit weiteren Mengen von CaO verschmolzen. (A. P. 1555283 vom 5/12. 1921, ausg. 29/9. 1925.)

KÜHLING.

James J. Connelly, Chicago, *Gegenstände aus Zement*. Aus Holz u. Papier wird eine breiförmige M. hergestellt, diese getrocknet, fein gemahlen u. mit einem Mineralfarbstoff innig gemischt. Ferner wird Ton o. dgl. mit einem Mineralfarbstoff gefärbt, gebrannt u. fein gemahlen. Angemessene Teile beider Pulver u. gegebenenfalls Sand o. dgl. werden mit Kalk- oder Magnesiumzement u. der erforderlichen Menge W. gemischt, die Mischung geformt u. abbinden gelassen. (A. P. 1556759 vom 5/9. 1923, ausg. 13/10. 1925.)

KÜHLING.

J. J. Hendrickx und **Établissements Poliet et Chausson**, Paris, *Zement*. Der Brennstoff, der zur Beheizung eines Drehofens dient, in dem Zement gebrannt wird, wird mit so viel CaO oder Kalkstein gemischt, daß die entstehende Asche dieselbe Zus. besitzt wie der erbrannte Zement. (E. P. 237182 vom 23/2. 1925, ausg. 14/8. 1925.)

KÜHLING.

Frédéric Guillaume Goetzmann, Frankreich, *Portlandzement und Schwefelsäure*. Gips oder wasserfreies CaSO₄ wird mit Ton, Sand u. wenig Kohle gemischt, das Gemisch so weit zermahlen, daß höchstens 8% Rückstand auf einem Sieb von 4900 Maschen auf den qcm verbleiben, leicht angefeuchtet u. sodann bei 1400 bis

1500° in einem Drehofen erhitzt. Die in dem Ofen erzeugten SO₂-Gase werden auf H₂SO₄ verarbeitet. (F. P. 596 423 vom 3/4. 1925, ausg. 23/10. 1925. KAUSCH.)

C. H. Carey, Lewes, England, *Wasserfester Zementmörtel*. Mischungen von Harz, Talg, einem pflanzlichen oder tier. Öl, einem Alkalicarbonat oder -hydroxyd u. W. werden gekocht. mit der Lsg. eines Metallsalzes, wie Alaun, vermischt, welche einen Nd. erzeugt, dieser gewaschen u. entweder zu Kugeln geformt oder getrocknet, gemahlen u. mit trockenem gesiebttem Sand vermischt. Die Erzeugnisse, falls geformt nach Erweichen durch kochendes W., werden dem gegen Feuchtigkeit zu dichtendem Mörtel beigemischt. (E. P. 240 386 vom 9/5. 1925, ausg. 22/10. 1925.) KÜHLING.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen a. Rh. (Erfinder: **Hermann von Keler**, Leverkusen, und **Julius Drucker**, Köln-Mülheim), *Herstellung eines Magnesiazementes*, 1. dad. gek., daß ein Chlormagnesiumkristallbrei oder fl. wasserhaltiges MgCl₂ mit MgO im gewünschten Verhältnis gemischt u. das so erhaltliche Pulver auf Temp. über etwa 250° erhitzt wird. — 2. dad. gek., daß fl. wasserhaltiges MgCl₂ u. MgO durch gleichzeitiges Zerstäuben gemischt u. dem Gemisch zwecks Trocknung h. Gase entgegengeführt werden. — Abgebundener Magnesiazement oder aus Magnesiazement hergestellte MM, wie Steinholz, werden durch Erhitzen auf etwas mehr als 250° regeneriert. (D. R. P. 421 987 Kl. 80b vom 21/2. 1924, ausg. 21/11. 1925.) KÜHLING.

Edwin C. Eckel, Washington, *Schmelzzement*. Zementansätze üblicher Art werden vor oder während des Schmelzens mit künstlich hergestellten Verbb. des Ti versetzt. (A. P. 1555 405 vom 13/4. 1925, ausg. 29/9. 1925.) KÜHLING.

Soc. an. des Ciments Français et Bureau d'Organisation Économique, Frankreich, *Schmelzzement*. Die Herst. des Schmelz-(Aluminium-)zements erfolgt im Drehrohrföfen. Die Schmelze läßt man in dünnfl. Zustand, dicht unterhalb der heißesten Zone des Ofens durch die freie Luft hindurch auf eine Fördervorr. fließen, so daß eine Art Abschrecken stattfindet. Das hat zur Folge, daß ein vollkommen gleichförmiges Erzeugnis erhalten wird. (F. P. 592 824 vom 9/4. 1924, ausg. 11/8. 1925.) KÜHLING.

Speranza Seailles, Frankreich, *Metallisieren von Zementflächen*. (F. P. 29 783 vom 31/5. 1924, ausg. 11/7. 1925. Zus. zu F. P. 583 351; C. 1925. I. 2721. — C. 1925. II. 1889 [D. R. P. 415 765].) KÜHLING.

Auguste Dulac, Frankreich, *Überzug zum Dichten und Undurchlässigmachen von Gefäßen zur Aufnahme von Mineralölen oder deren Derivaten*. Man überzieht die armierten Zementgefäße o. dgl. innen mit einer einige Millimeter starken Schicht eines Gemenges aus Zement, Sand, Mennige, gekochtem Leinöl u. W. (F. P. 596 629 vom 15/4. 1925, ausg. 28/10. 1925.) KAUSCH.

Erik Christian Bayer, Kopenhagen, *Herstellung von porösen Baustoffen*. (D. R. P. 421 777 Kl. 80b vom 9/9. 1923, ausg. 17/11. 1925. Dän. Priorr. 11/9. 1922; 8/3. u. 2/5. 1923. — C. 1924. II. 1393.) KÜHLING.

George A. Walkley, Westfield, V. St. A., *Leichte Baustoffe*. Ton wird mit fein verteilter Kohle oder einem anderen brennbaren Stoff u. gegebenenfalls Schwefel oder Borax gemischt, die Mischung getrocknet u. dann rasch auf Temp. von 950 bis 1050° erhitzt, aber nicht so hoch, daß die M. verglast. Sie besitzt dann porige Beschaffenheit. (A. P. 1556 268 vom 23/1. 1920, ausg. 6/10. 1925.) KÜHLING.

Rekord-Cement-Industrie G. m. b. H., Frankfurt a. M., und **Oskar Tetens**, Oerlinghausen, *Herstellung von Kunststeinen*. (D. R. P. 408 577 Kl. 80b vom 7/3. 1923, ausg. 13/11. 1925; Zus. zu D. R. P. 407 534; C. 1925. II. 2291. — C. 1925. II. 1382.) KÜHLING.

Schaffer Poidometer Company, übert. von: **Waller Crow** und **John C. Schaffer**, Pittsburgh, V. St. A., *Feuerfeste Ziegel*. Mischungen von dolomit.

Kalkstein, Ton u. geringen Mengen von Feldspat u. Eisenerz werden naß gemahlen, im feuchten Zustand im Drehrohrofen bis zum Sintern erhitzt, die Erzeugnisse mit Pulver der gleichen Zus. gemischt, geformt u. bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. (A. P. 1553143 vom 14/9. 1920, ausg. 8/9. 1925.) KÜHLING.

B. Schoenhofer, Braunschweig, *Bindemittel*. Asche oder Flugstaub von der Verbrennung von Holz, Torf, Kohle, Schlamm, Ölschiefer u. dgl., Schlacken u. Flugstaub von metallurg. Arbeitsgängen, Laven u. dgl. werden, gegebenenfalls unter Erhitzen u. unter Zusatz geringer Mengen von Atzalkalien, Salzen des Mg, Ca, Al oder Fe, von Fe₂O₃ oder Alkalisilicat feucht vermahlen u. geknetet. Die Erzeugnisse können mit Füllstoffen, wie Kies, Sand, Bimsstein, Asche, Asbest, Holzmehl, Torf o. dgl. vermischt u. zu Kunststeinen u. dgl. verarbeitet werden. (E. P. 235257 vom 12/2. 1924, ausg. 9/7. 1925.) KÜHLING.

National Lime Association, übert. von: **Major E. Holmes** und **Gail J. Fink**, Washington, V. St. A., *Schnell abbindender Mörtel*. Mörtel wird mit Kryolith vermischt. Die Abbindezeit verringert sich entsprechend der Höhe des Zusatzes. Für viele prakt. Zwecke ist ein Zusatz von 5% Kryolith zu einem aus 1 Teil Ca(OH)₂ u. 3 Teilen Sand bestehendem Mörtel geeignet. Während letzterer für sich in etwa 24 Stdn. abbindet, erfolgt das Abbinden bei der kryolithhaltigen Mischung innerhalb 9 Stdn. Mischungen mit 20% Kryolith binden in 25 Min ab. Gegebenenfalls kann die Abbindezeit durch Zusatz von Leim, Casein, getrocknetem Blut u. dgl. verlängert werden. — Ähnliche Wirkungen erzielt man durch Vermischen von Mörtel mit natürlichen oder künstlichen Zeolithen (Alkalialuminiumsilicaten. (A. PP. 1554183 vom 22/5. 1923 u. 1554184 vom 19/7. 1923, ausg. 15/9. 1925.) KÜHLING.

S. T. Nielsen, Nyhuse, Dänemark, *Kältebeständige Bindemittel*. Mörtel u. dgl. wird mit Magnesiumchloridslg. vermischt, z. B. 100 Raumteile Mörtel mit 3 Raumteilen einer 18%ig. Lsg. von MgCl₂. (E. P. 240041 vom 23/12. 1924, ausg. 15/10. 1925.) KÜHLING.

Edward Arthur Sawkins, London, *Kunststeinmasse* aus Steinmehl u. einem soredementartigen Bindemittel, wie gebranntem Magnesit u. NaHCO₃, dem auch andere, die Bindung u. Festigkeit fördernde Salze zugesetzt sein können, dad. gek., daß die M. zu 85% aus Schiefermehl besteht. — Die M. kann unmittelbar auf Fußböden verstrichen oder für verschiedene Zwecke, z. B. zur Herst. von Bausteinen in Formen gebraucht werden. (D. R. P. 421147 Kl. 80b vom 6/10. 1922, ausg. 6/11. 1925.) KÜHLING.

American Plastic Produkts Corporation, übert. von: **Christian Jaeger**, Flushing, New York, *Plastische Massen*. Man vermischt Sägemehl, Strohabfälle, Stärke, Kohlenasche, Harz, Lithopone, Eisenchlorid u. W. u. formt in der Wärme unter Druck; die Mischung dient zur Herst. von *Kunstholz*, Platten, Behältern usw. (A. P. 1553820 vom 28/1. 1922, ausg. 15/9. 1925.) FRANZ.

Din Christopher Lohmann, West Milton, Ohio, *Wärmeisolierende Masse*. Man vermischt 10—12 Teile Weizenmehl mit W. u. erhitzt zum Sieden, hierzu gibt man 50—60 Teile Zellstoff u. 25—75 Teile Ton, die Mischung wird dann zu Blöcken oder Platten geformt, die zum Bekleiden von Gebäuden usw. dienen können. (A. P. 1554358 vom 5/3. 1923, ausg. 22/9. 1925.) FRANZ.

British Chemical Products und **W. Everitt**, Isleworth, England, *Belag für Tennisplätze, Fußwege u. dgl.* Sand, Granitpulver, Kies, Sandstein o. dgl. wird mit einem wasserunl., in einem flüchtigen Lösungsm., wie Solventnaphtha, gel. Bindemittel, wie Harz, u. gegebenenfalls Petroleum, Terpentin u. einem Farbstoff gemischt. Nach dem Aufbringen auf die zu belegenden Plätze oder Wege verdunstet das Lösungsm. u. der Rückstand nimmt porige Beschaffenheit an. (E. P. 236345 vom 24/5. 1924, ausg. 30/7. 1925.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

E. G. Doerell, *Entwicklung des Verbrauches an Phosphorsäuredüngern in der Tschechoslowakei*. Es wird statist. gezeigt, daß in der Tschechoslowakei der Verbrauch an Superphosphat absolut u. auch relativ dem Thomasmehl gegenüber im Steigen begriffen ist. (Ernährung d. Pflanze 21. 208. 1925.) TRÉNEL.

W. H. MacIntire und **W. M. Shaw**, *Der Einfluß der Unterbringungstiefe auf die Zersetzung von gemahlenem Kalkstein und Dolomit in verschiedenen Feinheitsgraden*. Vff. untersuchen die Zers. von gemahlenem Kalkstein, Dolomit — gebrannt u. ungebrannt — nach 4 Jahren in ihrer Abhängigkeit vom Feinheitsgrad u. der Unterbringungstiefe in einem bisher niemals gekalkten, schwach sauren Cumberland-Lehm (p_{II} in wss. Suspension 6,23). Die Kalkgaben wurden im Verhältnis von 2000 Pfd. CaO zu 2 Millionen Pfd. Boden angewendet. Durch ein 10—20-Maschennetz gesiebter Kalkstein wird in der Krume nur sehr wenig zersetzt, im Untergrund ist die Zers. 8mal so groß. Vom „20—40 Maschenmaterial“ werden etwa 85% noch feineres Material wird praktisch völlig zersetzt. Im Untergrund war die Zers. des Carbonats stets größer. Kalkstein wird leichter zersetzt als Dolomit, letzterer erreichte sein Maximum erst bei dem Feinheitsgrad eines 80 bis 200 Maschensiebtes in der Krume sowohl als im Untergrund. (Soil Science 20. 403—15. 1925.) TRÉNEL.

O. Nolte, *Versuche zum System Aereboe-Wrangell*. Aus den Feldverss. geht hervor, daß die Ausnutzung der Bodenphosphorsäure durch hohe N-Gaben nicht gesteigert wird. Da jede Verbesserung eines Minimumfaktors die Ernterträge erhöht, haben Höchsternten die Anwendung ausreichender Mengen aller Pflanzennährstoffe zur Voraussetzung. (BID. Zentralblatt f. Agrik. Ch. 54. 494—95. 1925.) TRÉNEL.

Ray E. Neidig und **H. P. Magnuson**, *Alkali-Untersuchungen*. III. *Ist Gerste gegen Alkalisalze im Idaho-Boden empfindlich?* (II. vgl. Soil Science 19. 115; C. 1925. II. 597.) Vff. untersuchen Keimung, Wachstum u. Ertrag von verschiedenen Gerstensorten in Vegetationsgefäßen unter Zusatz von NaCl, Na₂CO₃ u. Na₂SO₄, allein u. kombiniert in steigenden Konz. angewendet. Die Ergebnisse sind nicht eindeutig; im allgemeinen wirkte Na₂CO₃ giftig, NaCl wachstumfördernd; Na₂SO₄ allein zeigte keine charakterist. Einw. (Soil Science 20. 367—84. 1925. Idaho Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

Earl S. Johnston, *Vergleichende Untersuchungen von sechs Nährlösungen in bezug auf das Kartoffelwachstum in Sandkulturen*. Versuchspflanze: Irish Cobbler Kartoffel in irdenen Gefäßen von 9 kg Quarzsand Inhalt mit 15% Wassergehalt; Best. der Ernte als Gesamt-Trockengewicht. Folgende Nährsalz-Kombinationen ergaben die besten Ernten: Ca(NO₃)₂, KH₂PO₄, MgSO₄ u. Ca(NO₃)₂·K₂SO₄, Mg(H₂PO₄)₂. Die Nährlsgg. mit hohem N-Gehalt zeigten das beste Wachstum, sofern der N nicht an Mg gebunden war; als bester N-Träger erwies sich Ca(NO₃)₂ vor KNO₃ oder Mg(NO₃)₂. (Soil Science 20. 397—401. 1925. Maryland Agric. Exp. Stat.) TRÉN.

Mochinaga Nakagawa und **W. Benade**, *Über einige Fragen zur Keimpflanzenmethode nach Neubauer*. 1. Am 14. u. 15. Tag nach dem Ansetzen der Verss. ist der Höhepunkt der Nährstoffaufnahme erreicht. 2. Bei höherer Temp. u. in stärkerem Licht erscheint zwar das Wachstum der Pflänzchen verstärkt, die Aufnahme von K u. P ist jedoch die gleiche. 3. Beim blinden Vers. sind die Nährstoffverluste bei ein u. derselben Sorte konstant. 4. Verss. mit verschiedenen Weizen-, Gersten- u. Hafersorten zeigen, daß das Ergebnis der Keimpflanzenmethode von der verwendeten Sorte abhängt. (Landw. Jahrb. 62. 809—24. 1925.) JOSEPHY.

P. L. Gile und **J. G. Smith**, *Kolloidale Kieselsäure und die Phosphorsäurewirkung*. An Topfverss. in Sand mit Hirse werden die Unterss. von LEMMERMANN

u. WIESZMANN (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung A 4. 265; C. 1925. II. 229) bestätigt, nach denen zusätzliche SiO_2 -Gaben die Phosphorsäurewrkg. erheblich steigern. Besonders deutlich zeigte sich die Wrkg. der SiO_2 bei Anwendung natürlicher Rohphosphate; sie war erheblich geringer, wenn saure Phosphate benutzt wurden; doch ist die SiO_2 -Wrkg. den angewendeten SiO_2 -Mengen nicht proportional. Ein gemischtes $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 -Gel wirkte nicht günstig. Analyt. wird gezeigt, daß durch die SiO_2 -Gabe die Löslichkeit der Rohphosphate — die der sauren Phosphate jedoch nicht — erhöht wird, was mit dem Ergebnis der Vegetationsverss. in Übereinstimmung ist. Vff. glauben danach, der Auffassung von LEMMERMANN u. WIESZMANN widersprechen zu müssen, daß die SiO_2 „ P_2O_5 -sparend“ wirke. (Journ. Agricult. Research 31. 247—60. 1925. Bur. of Soils. U. St. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

J. E. Greaves und D. H. Nelson, *Der Einfluß der Bewässerung und der Düngung auf die Zusammensetzung des Maiskorns*. Auf einem kalkreichen Boden wurde durch die Bewässerung der Aschengehalt des Maiskorns erhöht u. der N-Gehalt verringert. Durch Stallung wurden alle Bestandteile stark vermehrt. (Journ. Agricult. Research 31. 183—89. 1925. Utah Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

I. Makrinow und M. Stepanowa, *Ausnutzung der stickstoffbindenden und der cellulosezersetzenden Bakterien für die Bodendüngung*. Vegetationsverss. mit Hafer ergaben, daß gleichzeitig wirkende Azotobacter u. cellulosevergärende Bakterien dem künstlichen Boden aus Torf u. Sand genügend N aus der Luft verschaffen können. Der Überschuß an N gegen die nicht geimpften Proben betrug im Boden 2,3 mg pro 1 g, in der Pflanze 3,5 mg pro 1 g, die Ernte wurde um 257% gesteigert. Dem Boden wurden vor dem Vers. übliche Mineralsalze zugeführt, sehr wichtig ist die Ggw. von CaCO_3 , weil die Cellulosebakterien Säuren produzieren, während das Azotobacter säureempfindlich ist. (Archives des Sciences biol. [russ.] 24. 259 bis 270. 1924. St. Petersburg, Inst. f. exper. Med.) BIKERMANN.

N. Rex Hunt, F. G. O'Donnell und Rush P. Marshall, *Desinfektion von Böden mit Dampf und chemischen Mitteln in besonderer Bezugnahme auf den Kartoffelkrebs*. I. Der Erreger des Kartoffelkrebses — *Synchytrium endobioticum* (Schilb.) — wurde in infizierten Böden erfolgreich mit Wasserdampf u. schneller noch durch Chemikalien bekämpft. Sublimat, CaCl_2 , CuSO_4 , Soda, NaF u. S wurden trocken, Rohöle unverdünnt angewendet, da W. in der befallenen Gegend schwer zu beschaffen war. NaF, Schwefelblüte verhinderte das Wachstum der Kartoffel, ebenso CuSO_4 in Krystallen, Kalkschwefel, Soda u. Natriumchromat. Die günstigsten Ergebnisse wurden mit trockenem Sublimat, Bordeaux-Lsg., Öl u. „cleaning solution“ erzielt. II. Vff. untersuchten ferner Temp. u. Eindringungstiefe bei verschiedenen Dampfdrucken u. III. die Durchdringungskraft der angewendeten Salze in ihrer Abhängigkeit von Feuchtigkeitsgehalt u. Art des Bodens, Zusätze von NaCl u. Na_2SO_4 zu Sublimat bzw. CuSO_4 wirkten in dieser Hinsicht günstig. IV. Die Nachwrkgg. der chem. Bodenbehandlung wurden 3 Jahre verfolgt; in vielen Fällen war die tox. Wrkg. der Bekämpfungsmittel meist schon im 2. Jahr nach der Behandlung verschwunden, nur „cleaning solution“ NaF, S u. Kalkschwefel verhinderten noch im 3. Jahr das Kartoffelwachstum. (Journ. Agricult. Research 31. 301—63. 1925. Unit. Stat. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

E. G. Doerell, *Zum Kapitel der Bodenreaktion*. Bericht über eine Gutsaufnahme hinsichtlich der Bodenrk. mit Hilfe des Marckschen Universalindicators. (Ernährung d. Pflanze 21. 221—23. 1925.) TRÉNEL.

Charles F. Shaw, *Zwei kolloidale Böden von ungewöhnlichen Eigenschaften*. Zwei Bodenproben, die eine aus Hawaii u. die andere aus dem trockengelegten Bett des Lower Klamath Lake zeigten ungewöhnlich große Wasserkapazitäten (von

134—540%), ohne daß ablaufendes Wasser auf dem Felde sichtbar gewesen wäre. Die lufttrockenen Proben hatten noch 8—10% W. Der Glühverlust der ersteren Probe war 31,2%, der der letzteren 38—54%; die anorgan. Subst. setzte sich überwiegend aus SiO_2 (fast 40%) u. aus sehr wenig Tonerde u. Basen zusammen. Der trockene Hawaii-Boden war leichter als W. (D. 0,39), der feuchte nur wenig schwerer (D. 1,105). (Soil Science 20. 419—23. 1925. Univ. of California.) TRÉNEL.

L. C. Wheating, *Der Einfluß der Wasserbindung auf die Stabilität kolloidaler Bodenlösungen*. Vf. untersucht die Wasserbindung in Böden unter Zusatz von 0,2 n Na_2CO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bei -4° mit Hilfe der Dilatometermethode nach BOUYOUCOS. Aus dem Vers.-Ergebnis wird gefolgert, daß Dispersion u. Ausflockung negativ geladener Bodenteilchen von der gebundenen Wassermenge abhängig sind. (Soil Science 20. 363—66. 1925. Michigan Agr. Exp. Stat.) TRÉNEL.

H. N. Batham, *Die Nitrifikation in Böden*. Zu je 100 g lufttrockenen, gesiebten Versuchsboden — leichter Lehm mit der Rk.-Zahl pH 6,35 — werden in sterilisierten Gefäßen 0,5 g CaCO_3 u. folgende neutralisierte Aminosäuren gegeben: *Phenylalanin*, *Leucin*, *Tryptophan*, *Tyrosin*, *Cystin*, u. α -*Alanin*. Nach einer Inkubationszeit von 30 u. 40 Tagen — bei optimalem Wassergehalt u. Zimmertemp. — wurden die gebildeten Nitrate im Vergleich zu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nach der Methode von SCHLOESING bestimmt. — Keine der angewendeten Aminosäuren erreicht unter den Vers.-Bedingungen den Nitrifikationsgrad des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; an der Spitze steht das *Tryptophan*, was der Vf. auf die Ggw. des ringförmig gebundenen N zurückführt; dann folgen Phenylalanin, α -Alanin u. Leucin mit etwa gleichem Nützungsgrad; Tyrosin u. schließlich Cystin stehen am Ende der Reihe. Danach scheint die Nitrifikation reiner organ. N-Verbb. vom C-N-Verhältnis unabhängig zu sein. (Soil Science 20. 337—51. 1925. Dep. of Agric., Unit. Prov. India.) TRÉNEL.

G. H. Coons und **L. J. Klotz**, *Die stickstoffhaltigen Bestandteile von Sellerie im gesunden und kranken Zustande*. Vff. untersuchen analyt. die Veränderungen der N-Verbb., die beim Befall der Sellerie mit *Cercospora apii* Fres. u. *Septoria apii* Chester eintreten. In kranken Blättern ist der Gesamtgehalt an N kleiner als in gesunden; in kranken Blättern wurde Nitrit nachgewiesen. Im kranken Material war der Gehalt an Ammoniak-, Humin- u. Eiweiß-N größer als im gesunden; für Aminosäuren, Säureamide u. Nichteiweiß-N gilt das Gegenteil. Ein ähnliches analyt. Bild zeigt „mosaikkranker“ Spinat u. Kohl, der von einer unbekanntes Krankheit (von JODIDI beschrieben) befallen ist, woraus geschlossen wird, daß auch diese Krankheiten parasitärer Natur sind. (Journ. Agricult. Research 31. 287—99. 1925. Univ. of New Hampshire.) TRÉNEL.

Walter Carter, *Die Einwirkung von niederen Temperaturen auf Bruchus objectus, einen Samenschädling*. Erst Temp. unter -10° , bei einer Einwirkungszeit von 12 Stdn., überwinden die Widerstandskraft des Insekts in allen seinen Entw.-Stadien. (Journ. Agricult. Research 31. 165—81. 1925. Univ. of Minnesota.) TRÉNEL.

W. A. Roach und **Wm. B. Brierley**, *Schwefelbehandlung des Bodens gegen die Warzenkrankheit*. Behandlung des Bodens mit S gegen die Warzenkrankheit der Kartoffeln hatte keine guten Erfolge. (Nature 116. 865. 1925. Harpenden, Rothamsted Exp. Station.) JOSEPHY.

R. H. Simon und **C. J. Schollenberger**, *Die Aceton-Methode zur Schwefel-Extraktion in Anwendung auf Böden*. Vf. extrahiert 20 g trockenen u. gesiebten Boden verschiedener Herkunft unter Zusatz von 0,05 g S u. CaSO_4 in einem Extraktionsapp. 4 Std. mit 50 ccm Aceton u. bestimmt den extrahierten S nach der Oxydation mit Permanganat als BaSO_4 , um die Vollständigkeit der Extraktion nachzuweisen. Nach einer Inkubationszeit von 8 Wochen waren 86,8% S oxydiert;

12,3% wurden durch Aceton-Extraktion nachgewiesen; die fehlenden 0,9% werden auf H₂S-Verluste zurückgeführt. (Soil Science 20. 393—96. 1925. Ohio Agric., Exp. Stat.) TRÉNEL.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

B. Osann, *Rückblicke und Ausblicke im Eisnhüttenwesen und im Eisenhüttenhochschulwesen*. Anregungen für die Gestaltung des Unterrichts im Eisenhüttenwesen u. Besprechung der Probleme der Hochofenvorgänge. (Die Preuß. Bergakademie zu Clausthal. Festschrift. 1925. 267—306. Sep.) ENSZLIN.

Col. B. I. Bolling, *Magnetische Trennung*. Beschreibung der Aufbereitung von Erzen durch magnet. Trennung u. des neuesten Standes derselben. (Chem. Trade Journ. 77. 681—82. 1925.) ENSZLIN.

H. Madel, *Zur Frage der rechnerischen Erfassung des Aufbereitungserfolgs*. Kritik der von LUYKEN u. BIERBRAUER (Metall u. Erz 22. 415; C. 1925. II. 2324) gegebenen Formel zur Berechnung des Aufbereitungserfolgs. Erweiterung von W. LUYKEN. (Metall u. Erz 22. 601—02. 1925.) ENSZLIN.

H. Tiedemann, *Aufbereitungsmethoden, insbesondere Schaumswimmverfahren und elektroosmotische Ton- und Kaolinreinigung*. Vf. geht im Anschluß an die Arbeit von WOLF (vgl. S. 1024) näher auf die Erzzerkleinerung ein. In den Vereinigten Staaten erfolgt die Zerkleinerung meistens stufenweise; man unterscheidet ein Grob- u. ein Feinmahlen. Das erstere wird in sieblosen Kugelmöhlen, das letztere in Röhrmühlen ausgeführt, die in geschlossenem Kreislauf mit Dorr-Klassierern arbeiten. Der Dorr-Klassierer läßt sich jedem gewünschten Durchsatz u. Feinheitsgrad anpassen. — Bezüglich der Entwässerung von Kohlenschlämmen, Erzkonzentrate u. -berge wird der Dorr-Eindicker hervorgehoben. Hierbei läuft die Trübe kontinuierlich in der Mitte zu. Die festen Teilchen sinken zu Boden, werden dort durch ein langsam rotierendes Krählwerk nach der Mitte zu einer Austragsöffnung transportiert, durch die sie mittels einer Dorrco-Diaphragmapumpe abgesaugt werden. Der so ausgebrachte Schlamm enthält nur noch etwa 40—60% W. u. kann leicht in Trommelfiltern völlig entwässert werden. (Metall u. Erz 22. 550—52. 1925.) K. WOLF.

E. Bormann, *Der Einfluß des Verschmelzens von Schrott im Hochofen auf den Ofengang und die Wirtschaftlichkeit der Roheisenerzeugung*, Vf. gibt eine krit. Betrachtung über das Verf., Fe-Schrott im Hochofen zu verarbeiten. Die Wirtschaftlichkeit ist durch eine mögliche Ersparnis von 30% Koks u. eine Steigerung der Erzeugung um 60% gegeben. Hiergegen fallen die Nachteile: Schwieriger Transport des Schrotts, höherer Kühlwasserverbrauch, ungleichmäßige Zus. kaum ins Gewicht. (Stahl u. Eisen 45. 2041—49. 2085—91. 1925. Hörde.) LÜDER.

Hanns Hermann, *Neuartiger Schmelzofen zur Erzeugung von Grauguß*. Vf. beschreibt einen Schmelzofen mit Kohlenstaubfeuerung für Grauguß, erörtert die metallurg. Vorgänge u. die Wirtschaftlichkeit. (Gießereiztg. 22. 749—53. 1925. Berlin.) LÜDER.

Heinrich Kreutz von Scheele, *Elektrische Roheisendarstellung in Hämekoski (Finnland)*. Vf. beschreibt eine Anlage kleiner elektr. Lichtbogenöfen zwecks Darst. von Roheisen aus Erzen. Es wird in erster Linie ein graues Eisen mit 3,5% C, 2,5% Si, 0,2—0,3% P erschmolzen. Jahreserzeugung 5000 t. (Stahl u. Eisen 45. 2013. 1925. Düsseldorf.) LÜDER.

Konrad Hofmann, *Die Entwicklung der Roheisenerzeugung innerhalb der letzten Jahrzehnte in technischer und chemischmetallurgischer Hinsicht*. II. *Der Elektrohochofen*. [I. vgl. S. 1026.] (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1085—88. 1925. Breslau.) JUNG.

K. von Kerpely, *Hochwertiges Gußeisen mit erhöhtem Kohlenstoff- und Phosphorgehalt als Elektrohochofenerzeugnis*. Vf. betrachtet den Einfluß des C, P, Si auf

die Eigenschaften des Gußeisens, weist dann aber an Hand von umfangreichen Betriebsergebnissen nach, daß in erster Linie auch die Überhitzungstemp. der Schmelze die Qualität des Gußeisens beeinflußt. (Stahl u. Eisen 45. 2004—08. 1925. Berlin.) LÜDER.

Arthur Jung, *Die Erzeugung von Preßmutterneisen im Konverter*. Die Betrachtungen beziehen sich auf Preßmutterneisen, das durch Abbrechen der Schmelzung während der Entphosphorung gewonnen wird u. zwar bei einem hochphosphor- u. meist auch hochmanganhaltigen Mischereisen. Es werden die Anforderungen an die Eigenschaften der Preßmutterneisen gekennzeichnet in bezug auf Sprödigkeit u. Härte. Es werden alle Möglichkeiten der Beeinflussung des Phosphor- u. Mangangehaltes bei abgebrochenen Schmelzungen klargelegt, das Verh. beider Bestandteile im Konverter u. in der Pflanze wird untersucht. Zahlentafeln enthalten die Durchschnitte der P- u. Mn-Gehalte der Fertigproben. Einhaltung möglichst niedriger Temp. ist wichtig wegen des Stehens des Blockes sofort nach dem beendigten Gießen. (Stahl u. Eisen 45. 1915—17. 1925.) SITTING.

H. Jungbluth, *Die verzögerte Auflösung körnigen Perlits beim Umwandlungspunkt*. Die frühere Ansicht, daß der perlit. Zementit bei konstanter Temp. in Lsg. geht, wird durch folgende neue Ansicht ersetzt: Handelt es sich um körnigen Perlit, dann erleidet das Inlösengehen des Zementits Verzögerungen. Die Tatsache des verzögerten Lösens des körnigen Perlits läßt sich mit dem Doppelgalvanometer auf der Differentialkurve nach SALADIN (Erklärung im Original enthalten) zeigen, indem man als Probekörper ein Stück Stahl mit körnigem, als Vergleichskörper denselben Stahl mit streifigem Perlit nimmt. Das Versuchsmittel war Stahl mit 0,8% C. Die Proben sind so geschaltet, daß ein Wärmeverbrauch der Versuchsprobe auf der Erhitzungskurve einem Ausschlag nach rechts, ein solcher der Vergleichsprobe einem solchen nach links entspricht. Eine Kurve (mit der Temp. als Ordinate u. der Zeit als Abszisse) bestätigt die theoret. Überlegung. (Vgl auch A. LUNDGREEN, Jernk. Ann. 75. 16. [1920].) Die Verss., die B. körnigen Perlits beim Anlassen von Stahl zu erkennen, gestalteten sich schwieriger, da zur genauen Beobachtung des Effektes möglichst grobkörniger Perlit vorliegen muß, was bei nur angelassenem Stahl nicht der Fall ist. (Stahl u. Eisen 45. 1918—19. 1925.) SITTING.

O. Lechner, *Untersuchungen von Gattierungen mit Gußbriketts, verrosteten und unverrosteten Stahlbriketts*. Vf. schmolz im Kupolofen Briketts von Spänen aus Gußeisen, verrostetem u. unverrostetem Stahl u. untersuchte den Einfluß dieser Zusätze auf die chem. Zus. u. die mechan. Eigenschaften des erschmolzenen Metalls. Auch der Einfluß auf das Gefüge wurde festgestellt. (Stahl u. Eisen 45. 1802—09. 1925. Nürnberg.) LÜDER.

Arthur Crowfoot, *Entwicklung der Kupfererzkonzentration in Morenci, Ariz.* Es wird die Entw. der Aufbereitungsanlagen einer Kupferhütte innerhalb von 19 Jahren beschrieben. (Engin. Mining Journ.-Press 120. 884—90. 1925.) ENSZLIN.

O. Bauer und O. Vollenbruck, *Temperaturgrenze der Bildsamkeit von Bronze mit 20% Zinn*. (Naturwissenschaften 13. 1030—31. 1925. — C. 1925. I. 2042.) JOSEPHY.

Richard Mailänder, *Der Einfluß der Probenbreite auf die Kerbzähigkeit von Flußeisen*. Vf. untersucht den Einfluß der Warmbehandlung des Werkstoffs, Versuchsgeschwindigkeit u. Versuchstemp. auf die plötzliche Änderung der Kerbzähigkeit von Flußeisen. Die „Arbeitsschnelligkeit“ (nach MOSER) wächst mit der Temp. u. jede Probeform bedarf eines Mindestbetrages daran, um bei der Kerbbiegeprobe die größtmögliche Formänderung zu erzielen. Übersteigt die Arbeitsschnelligkeit diesen Betrag, so erweist sich das Flußeisen als zäh, unterschreitet sie ihn — sei

es durch Veränderung der Querschnittsform oder Änderung der Versuchstemp. —, so tritt eine plötzliche Abnahme der Kerbzähigkeit ein. Es hängt also nicht nur von der Vorbehandlung, sondern auch von der Probeform ab, bei welcher Temp. das Eisen in der Kälte spröde wird. Je breiter die Probe, desto höher ist diese Temp. (Kruppsche Monatshefte 5. 16—21. 1924.)

BEHRLE.

M. Moser, *Aus dem Anwendungsgebiet des Zweiprobekerb Schlagversuches*. Es wurde die Annahme von MAILANDER (vgl. vorst. Ref.), daß die mit steigender Vers.-Temp. zu- u. wieder abnehmende Schlagarbeit von der Änderung der Arbeitsschnelligkeit des Stoffes abhängt, nachgeprüft u. die Arbeitsschnelligkeit u. Arbeitskonstante abhängig von der Vers.-Temp. untersucht u. bei beiden eine Abhängigkeit in gleicher Richtung festgestellt. Als Anwendung ergibt sich die Möglichkeit, ohne Benutzung metallograph. Hilfsmittel den Zustand eines Werkstoffes festzustellen, die Ursachen seiner Schädigung zu erkennen u. Mittel für Abhilfe zu wählen. (Stahl u. Eisen 45. 1879—81. 1925.)

SITTIG.

Willi Claus, *Zwickauer Gießereikoks*. Vf. gibt eine Übersicht über die Eigenschaften des neuen Zwickauer Gießereikoks, sein Verh. im Fe-Kupolofen u. im Tiegelofen für Nichteisenmetalle. (Gießereiztg. 22. 758—62. 1925. Meerane i. Sa.)

LÜDER.

E. Piwowarsky, *Die thermische Schmelzbehandlung und ihre Anwendung auf den Temperguß*. (Vgl. Stahl u. Eisen 45. 1455; C. 1925. II. 2228.) Vf. stellt den Einfluß der Überhitzung von Tempergußschmelzen auf das Verh. des erstarrten Metalles fest u. fand folgendes: Überhitzt man die Charge auf 1400—1500°, so wird der Carbidgefall beim nachfolgenden Glühen verzögert. Erhitzt man auf Temp. unter 1300° u. über 1500°, so tritt das Gegenteil ein. Je höher die Erhitzung getrieben wird, desto größer wird die Neigung der beim nachfolgenden Glühen ausgeschiedenen Kohle, sich fein auszubilden. Der Arbeit sind eine Reihe Diagramme u. Schlibbilder beigefügt. (Stahl u. Eisen 45. 2001—04. 1925. Aachen.)

LÜDER.

—, *Dauerformen für Gußeisen*. Es wird eine Übersicht über die Möglichkeit, Dauerformen für Gußeisen anzuwenden, gegeben, auch die auftretenden Fehler erörtert. (Gießereiztg. 22. 754—57. 1925. Berlin.)

LÜDER.

W. Krämer, *Verzinnmaschinen für Bandeseisen*. Vf. gibt eine Beschreibung von Verzinnungsmaschinen für Bandeseisen, erörtert den Arbeitsvorgang u. die Wirtschaftlichkeit elektr. Beheizung. (Stahl u. Eisen 45. 2049—52. 1925. Ferdinandsberg [Banat].)

LÜDER.

Hans Engel und **Victor Froboese**, *Untersuchungen zur Klärung der Bleiverflüchtigung beim homogenen Verbleien und Bleilöten unter Verwendung verschiedener Gebläseflammen*. Die Überführung von Pb in die Luft ist am stärksten bei Anwendung einer mit O₂-Überschuß brennenden Knallgasflamme, am schwächsten bei KW-stoffe enthaltenden Flammen, wie bei der schwachweißlich brennenden, nicht rußenden Acetylenflamme, läßt sich auch bei Anwendung der H₂-O₂-Flamme durch Carburieren stark herabdrücken u. ist gegenüber der Knallgasflamme bei der Leuchtgas-O₂-Flamme nur gering. Als Ursache dieser Unterschiede erscheint nach den Erörterungen die B. einer CO-H₂-Zone bei Ggw. von KW-Stoffen. Bleiwasserstoff konnte in den Verbrennungsgasen nicht nachgewiesen werden. Das Pb wird vielmehr hauptsächlich als sehr feiner PbO-Nebel der Luft beigemischt, der sich in dieser lange Zeit schwebend erhält. (Arch. f. Hyg. 96. 69—101. 1925. Reichsgesundheitsamt.)

SPIEGEL.

A. Westerkamp, *Ein neues homogenes Verbleiungsverfahren*. „Dr. SPENGLERS homogene Verbleiungssessenz“ (vertrieben durch Dr. KARNBACH, WEINBERGER & BLUME G. m. b. H., Magdeburg) ermöglicht *homogene Verbleiung ohne Verzinnung*. (Chem.-Ztg. 49. 1056. 1925. Magdeburg.)

JUNG.

K. K. Järvinen, *Löslichkeitsversuche mit Kochkesselmetallen und die Bestimmung der gelösten Metalle*. Die früheren Unterss. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 45. 190; C. 1923. IV. 672) wurden ergänzt; es wurden diesmal die Metallbleche in den Lsgg. erhitzt; an Lsgg. wurden verwendet 5%ig. NaCl-Lsg., 1%ig. HCl u. eine Lsg. von 400 g Zucker u. 15 g Citronensäure in 1 l. Die Best. der gel. Metalle geschah colorimetr., worüber sich Vf. eingehend verbreitet. Die Zuckerlag. wurde dazu zuvor mit H₂SO₄-HNO₃ zu gleichen Teilen verbrannt. Es ist die Löslichkeit von Sn, Ni, Al u. Messing etwa von derselben Größe, wie früher (l. c.) gefunden wurde; gewalztes reineres Fe löst sich viel weniger als Gußeisen. Cu löste sich viel weniger als früher gefunden wurde, wohl infolge anderer Versuchsanstellung. Die Zuckerlag. löst im allgemeinen mehr als die Salzlsg. Die geringste Löslichkeit zeigten einige Sorten Messing u. Cu-, Ni-, Zn-Legierungen, wie Münznickel u. Alpaka. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 50. 221—25. 1925. Helsingfors [Finnland]) RÜHLE.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

John B. Speakman und **A. E. Battye**, *Anomale Adsorption von Farbstoffen durch Wolle und Baumwolle*. Anomale Adsorption (vgl. BILTZ u. STEINER, Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 7. 113; C. 1910. II. 1268) beruht darauf, daß die Adsorption nicht unter solchen Bedingungen durchgeführt wurde, daß nur die Konz. des Farbstoffs abgeändert wurde. Die Acidität der Lsg. wächst ständig mit der Konz. des Farbstoffs, dadurch sinkt die Ladung auf dem Adsorbens, wovon die Adsorption teilweise abhängig ist. Die Adsorption beruht außer auf der Ladung des Adsorbens auf den Kräften, welche für n. Adsorption in Betracht kommen. Anomale Adsorption ist die Summe dieser beiden Wrkgg. (Journ. Textile Inst. 16. T 53—60. 1925.) SÜVERN.

P. Heermann und **H. Sommer**, *Die Wirkung ultravioletter Strahlen auf Farbstoffsysteme*. (Vgl. Chem.-Ztg. 48. 834; C. 1925. I. 442). U-Licht ist ein brauchbares Mittel zur Best. des Lichtechtheitsgrades gefärbter Papiere. In einigen Fällen wurde ein Erholen der mit U-Licht behandelten Färbungen bei längerem Verweilen im Dunkeln beobachtet. Der von KERTESZ beobachtete Wollschwind wurde sowohl an den mit direktem Tageslicht als mit U-Licht bestrahlten Proben bestätigt. Die an sich sehr wasch- u. lichtechte Anthrachinongrünfärbung wurde beim Waschen der belichteten Proben fast vollständig zerstört. (Mitt. Materialprüfungs-Amt Berlin-Dahlem 42. 84—87. 1925.) SÜVERN.

Richard Feibelmann, *Aktivin und Perborat*. Kritik an den Ausführungen WAESERS (S. 1040). (Chem.-Ztg. 49. 1020—21. 1925.) JUNG.

Albert Scheurer, *Alizarinrot und -rosa*. Verfahren zum Entfernen des Eisens. Wäscht man auf der Faser fixiertes AlCl₃, so bildet sich bas. Chlorid, welches die Fixierung überdruckten Alizarinviolts verhindert, man erhält nur Rosa oder Rot. Man löst z. B. Al₂Cl₃(OH)₃ in Essigsäure u. mischt diese Lsg. mit der Al-Acetatbeize. Kleine Mengen Fe, die sich in den Druckfarben finden können, beeinträchtigen die Reinheit des Rot oder Rosa nicht mehr. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 91. 473. 1925.) SÜVERN.

Arthur Scheunert und **Joseph Frossard**, *Verfahren zur Erzielung weißer und bunter Effekte auf Geweben, die mit Schwefelfarbstoffen gefärbt sind*. Die besten Ergebnisse lieferte eine Reserve aus MnCl₂ u. ZnO. Vorschriften für verschiedene Reserven werden mitgeteilt. Von Beizenfarbstoffen, die durch MnCl₂ oder ZnCl₂ nicht gefüllt werden u. sich durch 1—2 Minuten dauernde Passage durch den Mather-Platt fixieren lassen, sind geeignet Alizarinrotgelb, Alizarinblau, Alizarinviridin u. die Phenocyanine. Die Fällung bas. Farbstoffe durch ZnCl₂ läßt sich

durch Zusatz von Eg. u. Phenol oder Resorcin zur Druckfarbe verhindern, als geeignet werden bezeichnet Setocyanin, Thioninblau, Flavophosphin u. Indulin-scharlach. Präparieren des Gewebes mit Na-Naphtholat ergibt bessere Fixierung der Farbstoffe durch Neutralisieren der Acidität des $ZnCl_2$. Lösen des S-Farbstoffes in Na_2S u. Na_2CO_3 gibt tiefere Töne als Lösen in Hydrosulfit. Die Reservien sind auch anwendbar unter vielen Farbstoffen, welche durch alkal. Hydrosulfit in l. Leukoverbb. übergeführt werden. Besonders unter Dianthrenblaufärbungen wurden gute Resultate erzielt. Bas. Farbstoffe lassen sich auch neben Azofarbstoffen durch Na-Wolframat fixieren. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 91. 551—57 1925.) SÜVERN.

Manufacture Emile Zundel und Louis Lantz, *Anwendung von Natriumsilicat zum Drucken von Küpenfarbstoffen*. Na_2SiO_3 -Lsg. von 35° B. ist vorteilhafter als K_2CO_3 . Die Lsg. ist durch Dekantieren oder Filtrieren leicht von festen Teilchen zu befreien, es läßt sich eine beträchtliche Menge Farbstoff in sie einbringen. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 91. 559—60. 1925.) SÜVERN.

William S. Denham und Thomas Lonsdale, *Die Lichtreflexion von glänzenden Stoffen*. Betrachtungen über Lichtreflexion von zylindr. Flächen. Opt. ergibt sich dasselbe, wie wenn Licht von Metalldrähten reflektiert wird. Ähnliche Effekte zeigen sich bei der Reflexion von Gespinnstfasern. (Journ. Textile Inst. 15. T. 453 bis 463. 1924.) SÜVERN.

Scheiber, *Neues über Titanweiß*. Eigenschaften u. Herst. des Titanweiß werden besprochen. Patentliteratur. (Farbe u. Lack 1925. 515—16. 527. Leipzig.) SÜVERN.

Bonus, *Anilinschwarz*. Außer der Verwendung von Anilinschwarz in der Färberei u. der Chemie des Farbstoffs wird die Herst. von Anilinschwarzlacken besprochen. (Farbe u. Lack 1925. 517—18.) SÜVERN.

W. J. Smart, *Die Trübung von Lacken*. Vf. beschreibt die Erscheinung des Trübwerdens von Lacken u. Mittel zu ihrer Verhinderung. (Metal Ind. [New York] 23. 367. 1925. Long Island [New York].) LÜDER.

Alb. Frumentor, *Über Grundierungsmittel*. Die verschiedenen Mittel u. die für sie verwendeten Stoffe werden besprochen. (Farbe u. Lack 1925. 529—30. 543—44.) SÜVERN.

Hans Wolff, *Versuche zur Kurzprüfung von Rostschutzfarben*. Vf. berichtet über Verss., die sich mit der Ribbildung von Lackanstrichen (Rostschutzfarben) befassen. Insbesondere wurden die Einflüsse des Lichtes (ultraviolette Strahlen) u. der Feuchtigkeit untersucht. (Korrosion u. Metallschutz 1. 130—32. 1925. Berlin.) LÜDER.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Giovanni Romeo und Ugo Giuffrè, *Über die ätherischen Öle von Katzenminze, Polei und Dosten*. 1. *Katzenminze*, Calamintha Nepeta var. canescens aus Messina. Das gelbbraune Öl hatte D_{15} 0,9227, $\alpha_D^{30} + 14,33^\circ$, n_D^{25} 1,4792, Löslichkeit in 70% ig. A. 1:3. Es enthält Ester 0,67%, gebundene Alkohole 0,53%, Pulegon 48,94%, andere Ketone 2,38%, freie Alkohole 17,97%. Bei der Red. mit Na + A. absol. findet infolge B. von β -Menthol Umkehrung von α_D in $-14,36^\circ$ statt. — 2. *Polei*, Mentha Pulegium var. hirsuta. Fast farbloses Öl mit D_{15} 0,9392, $\alpha_D^{20} + 26,5^\circ$, nach Red. u. Acetylierung $\alpha_D - 27,30^\circ$, n_D^{25} 1,4802, Löslichkeit in 70% ig. A. 1:2. Es enthält Ester 0,88%, gebundene Alkohole 0,70%, freie Alkohole 9,36%, Pulegon + Piperiton 66,08%, andere Ketone 2,52%. — 3. *Dosten*, Origanum virens aus der Umgegend von Messina. Gelbbraunes Öl D_{15} 0,9226, $\alpha_D^{20} - 2,10^\circ$, n_D^{25} 1,4943. Löslichkeit in 75% ig. A. 1:3, Ester 0,52%, Phenole

44,65%. — Im Original in Tabellen Vergleich mit Ölen anderer Herkunft nach Angaben des Schrifttums. (Annali Chim. Appl. 15. 363—73. 1925. Messina.) GRIMME.

Bijoor Sanjiva Rao und **J. J. Sudborough**, *Kachigrasöl*. Die Blütenköpfe des Kachigrases, *Cymbopogon caesius*, liefern mit W.-Dampf dest. ca. 1,3% Öl. Tabellar. Zusammenstellung der analyt. Daten einer größeren Reihe von Proben, die denen des Ingwergrasöles (*Cymbopogon Martini*) gleichen. Das Öl enthält *Dipenten*, *Limonen*, *Geraniol* u. *Perillaalkohol*. Das Öl reiferer Blüten enthält mehr Alkohole u. weniger Terpene u. ist mehr l. in 70% A. Beim Altern des Öles nimmt der Brechungsindex zu, die Drehung ab, ohne daß sich der Gehalt an Alkoholen ändert. (Journ. of the Indian Inst. of Science 8. 9—27. 1925. Bangalore, Indian Inst. of Science.)

SCHUSTER.

S. Narayana Iyer, **J. J. Sudborough** und **P. Ramaswami Ayyar**, *Argemoneöl*. Die Samen von *Argemone mexicana* Linn. (Stachelmohn) liefern mit P.Ae. extrahiert 29,4% eines hellgelben Öles. D_{25}^{25} 0,9209, $n_D^{20} = 1,4601$. SZ. 190, Jodzahl 121, Acetylzahl 39. Verseifung des Öles mit alkoh. NaOH ergibt 93,0% Fettsäuren; davon sind 13,9% gesätt. u. 86,1% ungesätt. (*Palmitinsäure* 7,95%, *Stearinsäure* 5,95%, *Palmitooleinsäure* 5,87%, *Ölsäure* 21,79%, *Linolsäure* 48,02%, *Linolensäure* 0,58%, *Riciniolsäure* 9,84%.) Das gereinigte Öl wird bei 180° über Ni hydriert. Die n_D /Jodzählkurve gleicht der von Rapsöl. Das vollständig hydrierte Öl wurde verseift, die Fettsäuren in die Methylester übergeführt u. diese fraktioniert. Es enthält nur *Palmityl-* u. *Stearylglyceride*. Das Öl wird gegen Hautkrankheiten verwendet. (Journ. of the Indian Inst. of Science 8. 29—38. 1925.)

SCHUSTER.

Bijoor Sanjiva Rao, **J. J. Sudborough** und **H. E. Watson**, *Angaben über einige indische ätherische Öle*. Es wurden eine Reihe äther. Öle ind. Pflanzen vergleichend untersucht. Die Öle wurden durch Wasserdampfdest. aus den Pflanzenteilen gewonnen. — Familie Pinaceae: *Callitris rhomboidea*, Blätter, 0,17% Öl; D_{15}^{15} 0,8715, $n_D^{25} = 1,4703$, $[\alpha]_D^{25} = -29,1^\circ$, VZ. 47,1, Estergehalt des Öles (fast nur *Geranylacetat*, $C_{10}H_{17}OCOCH_3$), 16,5%, außerdem fast 50% Terpene. — Familie Gramineae. *Inchigras*, Blüten; D_{15}^{15} 0,9200, $n_D^{26} = 1,4849$, $[\alpha]_D^{25} = -40,0^\circ$, VZ. 5,9, enthält 29,2% Alkohol $C_{10}H_{18}O$. — *Bothragras*, Blüten; D_{15}^{15} 0,9038, $n_D^{25} = 1,4748$, $[\alpha]_D^{25} = +39,3^\circ$, VZ. 44,7, Alkohol $C_{10}H_{18}O$ 36,5%. — *Bodegras*, Blüten: D_{15}^{15} 0,9231, $n_D^{25} = 1,4831$, $[\alpha]_D^{25} = -24,7^\circ$, SZ. 1,3, VZ. 45,7, Alkohol $C_{10}H_{18}O$ 34,4%. — *Vetiveria zizanioides*, Wurzeln; 0,2—0,79% Öl. Die folgenden Werte schwanken etwas, je nach Vorbehandlung der Wurzeln. D_{15}^{15} 1,0008—1,0040, $n_D^{26} = 1,5191$ —1,5214, $[\alpha]_D^{25} = +24,2^\circ$ bezw. $-65,0^\circ$, SZ. 21,4 bezw. 41,2, VZ. 29,7 bis 33,8, Alkohol $C_{15}H_{31}O$ 43,4 bezw. 64,8%. — Aroideae. *Acorus Calamus*, Kalmus, Wurzel getrocknet; 1,5—3,5% Öl; D_{15}^{15} 1,0694, $n_D^{25} = 1,5030$, $[\alpha]_D^{25} = +6,2^\circ$, SZ. 1,4, VZ. 5,1. Enthält keine unter 130° 10 mm sd. Anteile. — Zingiberaceae. *Zingiber officinale*, Ingwer, Wurzelstock getrocknet; 2—3% Öl, D_{15}^{15} 0,8822, $n_D^{25} = 1,4898$, $[\alpha]_D^{25} = -39,2^\circ$, SZ. 2,1, EZ. 7,7; das goldgelbe Öl enthält nicht die scharf schmeckenden Stoffe des Ingwer, da diese nicht flüchtig sind. — *Curcuma Zedoaria*, Wurzeln, getrocknet; 1,01% grünlichbraunes Öl; D_{15}^{15} 0,9863, $n_D^{26} = 1,5024$, SZ. 2,1, VZ. 9,8. — *Elettaria Cardamomum*, Früchte; 6% Öl; D_{15}^{15} 0,9326 bezw. 0,9349; $n_D^{25} = 1,4610$, $[\alpha]_D^{25} = +44,0$ bezw. $+31,4^\circ$, SZ. 0,6 bezw. 1,3, VZ. 120,6 bezw. 156,4. Für eine Reihe von Proben, die von unreifen Früchten stammten, wurden etwas abweichende Werte gefunden, namentlich für $[\alpha]_D^{25}$ niedrigere Werte.

Piperaceae. *Cubeba officinalis*. Früchte; 11,85% Öl; D_{15}^{15} 0,9167, $n_D^{25} = 1,4894$, $[\alpha]_D^{25} = -29,9^\circ$, VZ. 0,5. — Lauraceae. *Cinnamomum Camphora*. Öl wurde aus fast allen Pflanzenteilen gewonnen. Wurzeln 6,04% (*Campher* 1,91%), Blätter 1,2% (0,9%), dicke Äste 0,93—2,0% (0,30%), dünne Äste 1,03% (0,06%). Tabellar. Zusammenstellung der analyt. Daten für eine große Reihe von Ölproben.

Die Öle aus Wurzeln, Stamm u. Ästen enthielten wenig *Safrol*. — Rutaceae. *Zanthoxylum Rhetsa*. Früchte (Karpelle), trocken 5,8% Öl; D_{15}^{15} 0,8562, $n_D^{25} = 1,4663$, $\alpha_D^{25} = -32,6^\circ$, SZ. 1,2, VZ. 5,9. Das Öl bestand zu 90% aus *Terpenen* (*Sabinen*). Die Samen gaben kein flüchtiges Öl, dagegen bei Extraktion mit PAe. 29,7% Öl. — *Citrus Bigaradia*. (Bittere Orange.) Das Öl wurde aus dem Preßsaft der Fruchtschalen mit Ä. extrahiert. 0,25–0,32% Öl; $D_{15}^{15,5}$ 0,8629–0,8658, $n_D^{25} = 1,4739$ –1,4749, $\alpha_D^{25} = +84,7$ –86,3°. Aus den Kernen der bitteren Orange wurde durch Ätherextraktion ein Öl gewonnen (30,5%). D_{15}^{15} 0,9243, $n_D^{40} = 1,4650$, SZ. 3,1, VZ. 198,5, JZ. 94,0. — Umbelliferae. *Coriandrum sativum*, Früchte, 0,25% Öl; D_{15}^{15} 0,8721, $n_D^{25} = 1,4576$, $\alpha_D^{25} = +13,7^\circ$, SZ. 0,26, VZ. 31,0. Das ind. Öl enthält mehr *Linaloylacetat* als das europäische. — *Cuminum Cuminum*, Kümmel, Früchte, 2,35% Öl; D_{15}^{15} 0,8945, $n_D^{25} = 1,4910$, $\alpha_D^{25} = +3,6$. Enthält viel Terpene; minderwertig. — *Anethum Sowa*. Dill, Früchte. 3,19% Öl; enthält viel *Dill-Apiol*; nach dessen Entfernung sind die Konstanten nahe gleich denen des europäischen Öles. — *Foeniculum Panmorium*, Fenchel, Früchte; 0,53–0,7% Öl; D_{15}^{15} 0,9744–0,9767, $n_D^{25} = 1,5355$ –1,5383, $\alpha_D^{25} = +11,7$ –16,9°; enthält über 70% *Anethol*. Bei den vier untersuchten Umbelliferen ergaben die ind. Pflanzen niedrigere Ölausbeuten als europäische. (Journ. of the Indian Inst. of Science 8. 143 bis 188. 1925. Bangalore, Inst. of Science.) SCHUSTER.

B. Sanjiva Rao, P. B. Panicker und J. J. Sudborough, *Ätherisches Öl von Cyperus rotundus*. Aus den Knollen von *Cyperus rotundus* wurde das Öl durch Wasserdampfdest. gewonnen (0,53–0,86%). $D_{15}^{15,5}$ 0,9829–0,9907, $n_D^{25} = 1,5126$ bis 1,5156, $\alpha_D^{25} = +20,1$ bis +42,8 (Öl aus dem Sudan ist linksdrehend.) SZ. 2,1 bis 3,4, VZ. 11,7–16,1, VZ nach Acetylierung 66,5–98,1. Fraktionierung unter vermindertem Druck. Die niedrigen Fraktionen enthalten wenigstens 2 *Sesquiterpene*, deren Mol.-Refr. 65,5. Die vorhandenen Alkohole reagieren nicht mit Phthalsäureanhydrid u. sind vermutlich tertiär. Außer Alkoholen enthalten die höheren Fraktionen größere Mengen von KW-stoffen. (Journ. of the Indian Inst. of Science 8. 39–47. 1925. Bangalore, Inst. of Science.) SCHUSTER.

Ricardo Solá Suris, *Rosmarin und sein ätherisches Öl*. Vf. schildert die Gewinnung von äther. Öl aus *Rosmarinus officinalis*, wie sie in der Provinz Jaén (Spanien) heute ausgeführt wird. Sodann bespricht er häufig vorkommende Fälschungen des Prod. u. ihren analytischen Nachweis. (Quimica e Industria 2. 318–21. 1925. Barcelona.) HANTKE.

Roy Gardner, *Das ätherische Manuka-Öl (Leptospermum scoparium)*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 43. 34; C. 1924. I. 2641.) Der bereits früher beschriebene rosenartig duftende Alkohol wurde als Citronellol erkannt. Die Ggw. von Zimtsäureäthylester konnte nicht bestätigt werden; es handelt sich vielmehr um Citronellyl-cinnamat. Es konnte ferner i-Buttersäure u. ein Sesquiterpenalkohol nachgewiesen werden. Leptospermol erwies sich als einbas. Säure. Das Sesquiterpen (vorläufig *Manuken* genannt) ist seinen physikalischen Konstanten nach identisch mit *Eudesmen*, gibt aber im Gegensatz zu diesem nur ein Monohydrochlorid. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T 528–30. 1925. Dunedin, Neu-seeland.) HELLER.

G. Dupont, *Die Terpentinöle*. Vf. erörtert kurz die Grundlagen der beiden Verff. von VAVON u. von DARMOIS zur Best. der Bestandteile der verschiedenen Terpentinöle nach Art u. Menge, beschreibt kurz seinen Destillierapp. zur Zerlegung der Terpentinöle in ihre Bestandteile u. gibt eine Zusammenstellung der verschiedenen Terpentinöle u. ihrer Zus. (Bull. de l'Institut du Pin 1925. Nr. 10. März; Ind. chimique 12. 486. 1925. Bordeaux.) RÜHLE.

Otto Gerhardt, *Neue Wege der Technik des Fixierens von Gerüchen*. Die Bedeutung der Fixatöre. Sie lassen sich in natürliche u. künstliche oder in duftende

u. duftlose Fixatöre einteilen. Die mit Eigenduft versehenen Stoffe sind neuerdings besonders viel verwendet. Es wird insbesondere auf das Fixiermittel „*Protofixin*“ des Vf. hingewiesen. (Dtsch. Parfümerieztg. 11. 239—41. 1925. Seifensieder-Ztg. 53. 4—5. Leipzig, SLONECK & Co., A.-G.) HELLER.

Charles H. Lawall, *Ein neues Emulsionsmittel für ätherische Öle*. Eine Mischung von 20% gepulvertem Eiereiweiß mit 80 v. H. gepulvertem Weinstein besitzt ein hohes Emulsionsvermögen für Öle schwerer als W., z. B. Oleum Sassafras, Wintergrünöl oder Nelkenöl. Man bringt 100 ccm dieses Öles mit 1 g Emulsionsmittel u. 100 ccm W. zusammen u. schüttelt 1 Min. kräftig. Für äther. Öle, die leichter sind als W., braucht man 2,5 g Emulsionsmittel. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 703—04. 1925. Philadelphia [Pa.], Research-Lab.) DIETZE.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Wilhelm Gredinger, *Wie groß sollen bzw. dürfen die unbestimmbaren Verluste in einer Rohzucker- resp. gemischten Fabrik sein?* In einer ganz neuzeitlich eingerichteten Fabrik, die vom Vf. geleitet wurde, haben sich in 3 Kampagnen (1922/23, 1923/24, 1924/25) die unbestimmbaren Verluste zu 0,38, 0,40 u. 0,50% Zucker auf Rübe ergeben. Die beiden ersten Werte sind normal, der etwas höhere dritte Wert ist durch starkes Verderben der Rüben gegen Ende der Kampagne (Ende Januar) infolge von Witterungseinflüssen bedingt. In 2 anderen Zuckerrübenfabriken haben sich 1924/25 diese Verluste zu 0,988 u. 1,14% Zucker auf Rübe gestellt, was viel zu hoch ist u. auf mangelhaftes Arbeiten beider Fabriken zurückzuführen ist. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 50. 133—36. 1925.) RÜHLE.

Paul Becker, *Über die Entwicklung der deutschen Rübenzuckerindustrie*. Geschichtlicher Überblick. (Chem. Apparatur 12. 94—95. 115—16. 1925. Cöthen in Anhalt.) RÜHLE.

Karl Fölsche, *Die Entwicklung der Schwemme bis zur Elfa-Anlage in Rübenzuckerfabriken*. Zusammenfassende Betrachtung der Bestrebungen, durch Beseitigung von Rübenhacke u. Gabel jede Verletzung der Rübe im Fabrikbetriebe zu verhindern. (Chem. Apparatur 12. 95—97. 105—07. 124—25. 1925. Halle-Saale.) RÜHLE.

F. Neuwirth, *Über elektrometrische Feststellung der Vitalität des pflanzlichen Gewebes und das Messen der Toxizität einiger Gifte gegenüber der Rübe*. (Vorläufige Mitt.) Zwei Stecher in Form von Messerklingen, der eine aus Zn, der andere aus durch geschmolzenes AgCl depolarisiertem Ag wurden in einem schlechtleitenden Halter gabelförmig befestigt u. in Rübengewebe eingestochen. Die Stromstärke dieses Elementes, die sich mit den Änderungen des Widerstandes im Gewebe bedeutend ändert, wird mittels Galvanometers gemessen. Dieser Widerstand sinkt mit Abnahme der Vitalität; es handelt sich um eine spezif. vitale, auch ohne Immersionswrkg. (nach OSTERHOV, Cambridge) sich einstellende Rk. Bei den angewandten Giften erhöhte sich das Leitvermögen am schnellsten bei SO₂ u. NH₃, dann CS₂, Ä., Chlorpikrin, CO₂. Dämpfe von Naphthalin, Solventnaphtha u. a. schädigten das Gewebe nicht. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 50. 129—30. 1925.) RÜHLE.

Jiri Vondrák, *Über Veränderungen in der Zusammensetzung gefrorener Rüben*. Es wurde festgestellt, daß sich in gefrorenen Rüben während des Lagerns der Gehalt an Invertzucker vermutlich infolge Wirksamkeit der Invertase etwas vermehrt. In gefrorenen, dann aufgetauten u. nach einigen Tagen wieder gefrorenen Rüben findet eine schnellere Inversion statt. (Listy Cukrovarnické 43. 555; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 50. 130—32. 1925.) RÜHLE.

A. Stutzer, *Ertragssteigerungen beim Zuckerrübenbau durch Beizmittel*. Durch Beizmittel — bei *Uspulun* bis zu 33% — wurden Ertrag u. Zuckergehalt der

Zuckerrüben erheblich gesteigert. (BIEB. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 497—98. 1925.) TRÉNEL.

A. Gehring, *Über die Bekämpfung des Wurzelbrandes der Rüben durch Beizung*. Die Temp. spielt bei Vegetationsverss. mit gebeizten Rüben anscheinend eine Rolle; so versagte Uspulun in der Bekämpfung des Wurzelbrandes anscheinend deshalb, weil die Pflanzen infolge der Reizwrkg. des Beizmittels und der höheren Temp. sich so schnell entwickelten, daß Nährstoffmangel eintrat. Dadurch wurden die Pflanzen so geschwächt, daß sie für Wurzelbrand anfällig blieben. (BIEB. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 498—99. 1925.) TRÉNEL.

H. S. Paine, B. C. Sibley und J. C. Keane, *Wasserstoffionenkonzentration in Rübenzuckerfabrikssäften. Ein Bericht über eine vorläufige Untersuchung darüber in Zuckerfabrikssäften mit einigen Schlußfolgerungen*. Auszug. Es wurden planmäßige elektrometr. Messungen der p_{H} u. zum Vergleich Titrationen der Säfte in 2 Rübenzuckerfabriken während der Kampagne 1923 angestellt, die aber noch weitere Unterss. erfordern, um die Vorzüge der elektrometr. Best. der p_{H} sicher zu stellen. Thymolblau- u. Thymolphthaleinpapier ist in einigen, nicht aber in allen Fällen geeignet. Die allgemeine Anwendbarkeit solcher Papiere muß erst noch näher untersucht werden (vgl. Facts about Sugar 20. Nr. 33. 15/8. 1925.) (Journ. Franklin Inst. 200. 677. 1925.) RÜHLE.

A. Herzfeld, *Die Prüfung der Saftgewinnung mit dem Philipp-Forstreuterschen Apparat in der Zuckerfabrik Obernjesa durch das Institut für Zuckerindustrie*. Es wird zunächst eine Beschreibung der Einrichtung der Zuckerfabrik in Obernjesa, sowie des Philipp-Forstreuterschen App. der stetigen Diffusion gegeben u. anschließend die Ausführung u. der Ausfall der Prüfung dieses App. eingehend besprochen. Nach den Ergebnissen hat sich der App. als durchaus betriebssicher erwiesen. (Dtsch. Zuckerind. 50. 1621—28. 1925.) RÜHLE.

A. A. Blowski und A. L. Holven, *Wasserstoffionenkonzentration als Basis der Alkalitätskontrolle bei der Raffination*. Zuckerrohsäfte enthalten gewisse Puffer-substanzen, welche die Ergebnisse der Alkalitätskontrolltitration ungünstig beeinflussen. Vf. schlagen deshalb vor, p_{H} colorimetr. zu bestimmen durch Zusatz von Methylrot, Bromthymolblau u. Phenolphthalein, welche p_{H} von 4,5—10 anzeigen. Als Vergleich dienen entsprechend gefärbte Celluloidtafeln. Die geringste Sucrose-inversion bzw. Glucosezers. findet bei p_{H} 7 statt, so daß es sich empfiehlt, auf diesen Punkt durch Behandeln mit Kalklsgg. von 2° Brix einzustellen. (Ind. and Engin Chem. 17. 1263—66. 1925. Crockett [Calif.]) GRIMME.

Sidney Maurice Neale, *Die Elastizität und Zugfestigkeit von Stärke*. Um Anhaltspunkte dafür zu haben, wie als Schlichtmittel verwendete Stärken sich physikal. verhalten, wurden reine Stärkepasten u. Mischungen mit anderen Schlicht- oder Appreturmitteln zu dünnen Filmen eingetrocknet u. untersucht. Die Elastizität eines Stärkefilms ist im allgemeinen sehr ähnlich der eines ductilen Metalls. Mais-, Getreide- u. Sagostärkefilme haben im allgemeinen ident. elast. Eigenschaften. Bei niedriger Feuchtigkeit sind die Filme spröder. Oxydation u. Hydrolyse der Stärke oder Zusatz von Säuren oder Alkalien vermindert die Festigkeit. Geringe Mengen Seife setzen die Festigkeit weitgehend herab. Glycerin, Ricinusöl oder Talg machen den Film weich, sind von diesen Stoffen mehr als 5% anwesend, so sinkt die Festigkeit. Ein Film mit 4,6% Japanwachs ist verhältnismäßig schwach u. brüchig. (Journ. Textile Inst. 15. T. 443—52. 1924.) SÜVERN.

Hanns Eckart, *Eine Bestimmungsmethode von Stärke in Pektinsäften*. (Chemie d. Zelle u. Gewebe 12. 243—47. 1925. — C. 1925. II. 2106.) SPIEGEL.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Walter Obst, *Zur Chemie der Fette und Öle*. Die Arbeiten von EIBNER u. seinen Mitarbeitern haben die Kenntnis über Chemie u. maltechnisches Verh. vieler Öle sehr gefördert, was an Beispielen dargetan wird. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 22. 700—01, 728. 1925. Altona-Bahrenfeld.) HELLER.

P. Martell, *Zur Geschichte der Seifensiederei in Württemberg*. Geschichtliches, insbesondere über das Zunftwesen. (Seifensieder-Ztg. 52. 965—67. 1925.) HELLER.

C. Stiepel, *Über die Untersuchung von Katalysatorfett*. (Vorläufige Mitteilung.) Bei Vers., das in Katalysatorrückständen vorhandene Fett durch direkte Verseifung zu gewinnen, wurden in den Unterlaugen größere Mengen (bis zu 1,8%) bräunlicher, zähflüssiger Fettmassen gefunden, die sich als Oxyfettsäuren mit niedriger Jodzahl u. hoher SZ. erwiesen. Im Ausgangsmaterial waren sie nicht vorhanden, müssen sich also bei Hydrierung gebildet haben. Nach NORMANN kann im H vorhandener O die durch den Katalysator adsorbierten hochmolekularen Fette oxydieren u. dadurch zur B. der Oxyfettsäuren Veranlassung geben. (Seifensieder-Ztg. 52. 967—68. 1925. Berlin.) HELLER.

F. H. Rhodes und J. D. Cooper, jr., *Einfluß von gelben und braunen Eisenoxydfarben auf den Verlauf der Oxydation von Leinöl*. Die Verss. ergaben, daß Ocker die Trocknung zunächst verlangsamt, später beschleunigt. Vf. führen dies darauf zurück, daß der Ocker zunächst vom Öl adsorbiert wird, später bilden sich katalyt. wirkende Eisenseifen. Gebrannte Sienna u. Umbra sind von geringer Einw. auf den Anfang der Oxydation, später findet Beschleunigung statt durch sekundäre B. von Mn-Verbb. aus dem Mn-Gehalte des Farbstoffs. (Ind. and Engin. Chem. 17. 1255—57. 1925. Ithaca (N. Y.)) GRIMME.

W. G., *Aufarbeitung der Abfälle von kaltgerührten Kokosölseifen*. Dies geschieht am einfachsten auf halbwarmem Wege. Bedingung ist vollständige Lsg. der Stücke. Mit Lauge von 30° Bé wird dickgesotten u. alsdann mit 30-grädiger K₂CO₃-Lsg. verd. Weitere seifensieder. Einzelheiten über Füllungen sowie Abrichtung. (Seifensieder-Ztg. 52. 947—49. 1925.) HELLER.

J. Lieblein, *Glanz und Geschmeidigkeit bei pilirten Feinseifen*. Hoher Glanz beruht auf Wasserarmut. Der hierdurch bedingte höhere Druck in der Strangpresse vermindert die Geschmeidigkeit, wenn die Zus. uneinheitlich ist. Vf. gibt Hinweise auf richtige Handhabung. Zu trockne Seife wird durch Zusatz frischer Grundseife korrigiert. Zu hoher Gehalt des Ansatzes an Cocosöl ist verderblich. Maximum 12%. Harzzusätze oder Mitverwendung von Casein sind gleichfalls empfehlenswert. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 689—90. 1925.) HELLER.

G. Knigge, *Die Herstellung der Grundseife für die Feinseifenfabrikation*. Rohstoffe, Ansatz, Vorreinigung u. Arbeitsgang sind kurz beschrieben. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 22. 712—13. 727—28. 743—44. 755—56. 1925.) HELLER.

Rosalie M. Cobb, *Einige Alterungserscheinungen an Seifenlösungen*. Die Veränderlichkeit der Emulsionsfähigkeit, das ist das Verhältnis der Äquivalente NaCl : Na-oleat, bei dem eben Aussalzung stattfindet, u. der Schaumkraft von Na-oleatlagg. mit dem Alter wird unter exakten Bedingungen untersucht. Temp., CO₂ u. in geringerem Grade O sind hierauf von Einfluß. Die Emulsionsfähigkeit verändert sich innerhalb einer Stde. um 10%, die Schaumkraft einer Lsg. von Handelsseife bis zu 25% innerhalb 1/2 Stde. Wurden die Verss. über 12 Stdn. ausgedehnt, so zeigte sich ein period. Fallen u. Wiederanstiegen der Emulsions- u. der Schaumkraftgrößen, das außerhalb der Fehlergrenzen liegt. Dies ist wichtig für vergleichende Unterss. verschiedener Stoffe, da unter Umständen Maxima u. Minima in Parallele gesetzt werden. Die Erklärung für das Altern wird in fortschreitender Hydrolyse

der Lsgg. gefunden. (Ind. and. Engin. Chem. 17. 1134—35. 1925. Cambridge, Massachusetts.)
HELLER.

Ad. Welter, *Über Verseifung unter Druck*. Aus eigener Erfahrung teilt Vf. mehrere Bedenken gegen die von LÖFFEL empfohlene Druckverseifung mit. Mitteilungen, wie dennoch bei 3 at die Verseifung gelingt. Die Kosten dieses Verf. sind jedoch nicht viel geringer als die der n. Verseifung. Vf. empfiehlt Verseifung in großen offenen Gefäßen mit nachfolgendem Durchpumpen der Seife durch erhitzte Rohrstrahlen bei 150°. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 685—86. 1925. Crefeld-Rheinhafen.)
HELLER.

J. A., *Palmkernölfettsäure und Kokosölfettsäure*. Sie entstammen meist der Raffination der betr. Öle. Erörterung der ihre Qualität bedingenden Umstände. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 673—74. 1925.)
HELLER.

Rudolf Deckert, *Neuere Verwendungsgebiete des Trichloräthylens*. Nach Vf. beanstandet man die Zersetzlichkeit des Tri heute nicht mehr. Durch seine höhere D. u. Kp. ist es dem CS₂ u. dem Bzn. überlegen. Vorschrift zur Darst. einer alkoh. Na-Seifenslg., die mit Tri eine in W. in jedem Verhältnis l. Emulsion gibt. Dieses „wasserlösliche Tri“ findet in der Textilindustrie ausgedehnte Verwendung, ferner zu Reinigungszwecken der verschiedensten Art. (Seifensieder-Ztg. 52. 975 bis 976. 1925. München.)
HELLER.

S. A., *Oxydierte Trane für die Lederindustrie*. Sie werden von der Haut sehr leicht aufgenommen. Ihr Emulgierungsvermögen ist größer als das der Rohtrane. Beschreibung ihrer Gewinnung, der Verwendung u. Angabe einiger erprobter Vorschriften für Degras-kompositionen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 22. 688—89. 1925.)
HE.

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

D. Anthony-Langsdale, *Wasserdichtmachen von Geweben*. Die hierfür verwendeten Mittel werden besprochen. Hervorgehoben wird ein Verf., nach welchem Wolle gechlort u. danach mit Seifen behandelt wird u. ein anderes, welches kolloidale Al₂(OH)₆-Lsg., MgSO₄ u. Seifen benutzt. (Journ. Textile Inst. 15. P. 598—602. 1924.)
SÜVERN.

F. Taradoire, *Selbstentzündung von Baumwolle, die mit Firnisfarben oder den zu ihrer Herstellung dienenden Stoffen imprägniert ist*. Verss. mit verschiedenen Ölen, Verdünnungsmitteln u. Fasern werden mitgeteilt. (Rev. des produits chim. 28. 689—91. 1925.)
SÜVERN.

Frederick Thomas Peirce, *Der Einfluß der Feuchtigkeit auf die elastischen Eigenschaften von Baumwolle. Die Starrheit roher Baumwollhaare bei 20°. Schwankungen in der Starrheit bei 20°*. Die Starrheit des Haares wurde bei verschiedenen Feuchtigkeitsgehalten bei 20° gemessen. Die Beziehung zwischen Starrheit u. Feuchtigkeit wird durch eine s-förmige Kurve veranschaulicht, der Wert bei 100% relativer Feuchtigkeit ist weniger als 1/6 von der bei trockener Luft. Wasserdampf in der Luft beeinflußt die elast. Eigenschaften der Baumwolle nur indirekt, die direkte Ursache ist die absorbierte Feuchtigkeit. Temperaturerhöhung setzt die Starrheit bei konstanter Feuchtigkeitswiederaufnahme herab, das wird nur teilweise ausgeglichen durch Abnahme der absorbierten Feuchtigkeit, wenn die relative Feuchtigkeit konstant bleibt. Schwankungen in der Starrheit beruhen bei den einzelnen Haaren hauptsächlich auf verschiedener Hygroskopizität. (Journ. Textile Inst. 15. T. 501—18. 1924.)
SÜVERN.

Constance Birtwell, Douglas A. Clibbens und Bert P. Ridge, *Die chemische Analyse von Baumwoll-Oxycellulose*. I. (Vgl. Brit. Cotton Indus. Research. Assoc., Shirley Inst. Mem. 2. 227; C. 1924. II. 2713.) Die Beziehungen von Cu-Zahl,

Methylenblauabsorption u. Viscosität zur Reinheit des durch Abkochen u. Bleichen erzielten Weiß, zur Beständigkeit des Weiß, zu der Möglichkeit, gleichmäßige Färbungen zu erzielen, zum Fehlen von Eigenschaften, die die Echtheit der Farbstoffe herabsetzen können u. zu möglichst geringer Festigkeitsabnahme werden besprochen. (Journ. Textil Inst. 16. T. 13—52. 1925.) SÜVERN.

Félix Driessen, *Augenblickliche Schwächung der Baumwollgewebe durch Dehydratisierung bei erhöhter Temperatur*. Mit Na-Citrat u. Al-Acetat bedruckte Stücke zeigten sich nach Behandlung in der Mansarde augenscheinlich stark angegriffen. Bei der einige Zeit später vorgenommenen Unters. auf dem Schopperschen Dynamometer ergab sich, daß keine Schwächung vorlag. Bei weiteren Verss. wurde gefunden, daß die Festigkeitszahlen weitgehend von der Feuchtigkeit u. der Temp. abhängig sind. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 91. 475—78. 1925.) SÜVERN.

John B. Speakman, *Die Dehnbarkeit der Wollfaser*. Die Dehnbarkeit von Wolle in Luft, die mit Wasserdampf bei 16° gesätt. ist, ist konstant. Die Prozent. Dehnbarkeit ist $69,8 \pm 0,17$. (Journ. Textile Inst. 15. T. 529—32. 1924.) SÜVERN.

H. Prelinger, *Messinstrumente bei der fabrikmäßigen elektrolytischen Alkalichloridzerlegung*. Bei Besprechung des Wirkungsgrades der Elektrolytanlagen wird darauf hingewiesen, daß die Wirtschaftlichkeit einer Anlage nicht allein durch den Amperewirkungsgrad gegeben ist, sondern daß auch die Energieausbeute zu berücksichtigen ist. Nötige Meßinstrumente sind ein selbstregistrierender Kilowattzähler für Drehstrom, je Umformeraggregat ein Volt- u. Ampèremeter, je Umformeraggregat ein Gleichstrom-Kilowattmeter, je Aggregat ein Gleichstrom-Ampère-Stundenzähler. (Zellstoff u. Papier 5. 401—03. 1925. Gratkorn-) SÜVERN.

Ismar Ginsberg, *Die in der Papierindustrie verwendeten Farbstoffe*. Die sauren, bas., S- u. direkten Farbstoffe werden besprochen. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 261—63.) SÜVERN.

Robert Fischer, *Bemerkungen zu dem Aufsatz von E. Berl und W. Pfannmüller „Die Entfernung der Druckerschwärze von Altpapier.“* Die von BERL u. PFANNMÜLLER (S. 271) vorgeschlagene Aufarbeitung würde mit außerordentlichen Kosten verbunden sein. Für Zeitungsdruckfarben kamen in der Vorkriegszeit u. kommen heute nur Harzfirnisse in Frage; Teerprodd. waren nur in der Kriegs- u. Nachkriegszeit üblich. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1160—61. 1925.) JUNG.

Friedrich Huth, *Herstellung melierter und marmorierter Papiere auf der Papiermaschine*. Besprechung verschiedener Verff. nach der Patentliteratur. (Zellstoff u. Papier 5. 440—43. 1925.) SÜVERN.

E. Hoyer, *Über die stufenweise Sortierung des Holzschliffes*. Ein amerikan. Verf. ist beschrieben. (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 716—17. 1925.) SÜVERN.

Vittore Ravizza, *Celluloidindustrie in Italien*. Eingehende Beschreibung der Celloidinfabrik von Castiglione Olona an der Hand sehr instruktiver Bilder. (Giorn. di chim. ind. ed appl. 7. 576—80. 1925.) GRIMME.

H. Postl, *Vulkansiber-Fabrikation*. Die Fabrikation ist in allen Einzelheiten beschrieben. (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure, 709—13. 1925.) SÜVERN.

P. M. Hoffmann Jacobsen, *Festigkeitsprüfungen von Zellstoffen*. (Vgl. RIEFH, Papierfabr. 23. 525; C. 1925. II. 2328.) Die Nullreißlänge nimmt durch die Mahlung des Stoffs im Holländer im Anfang schnell zu u. sinkt dann langsam ab. Es wird erörtert, weshalb man nicht maximale Null-Reißlänge als Norm nimmt. (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 717—18. 1925.) SÜVERN.

Carl G. Schwalbe, *Die Bestimmung der Alpha-Cellulose*. (Vgl. Papierfabr. 23. 477; C. 1925. II. 2329.) Die Ergebnisse der Waentigschen, Jentgenschen, der Kommissionsmethode u. dreier aus Fabriklaboratorien stammender Methoden werden mitgeteilt. (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 697—705. 1925. Eberswalde.) SÜVERN.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

F. W. Foos, *Beiträge zur Klärung der Brikettierung der Braunkohle*. Vf. berechnet den mittleren spezif. Druck bei B. eines Braunkohlenbriketts in der Brikett- presse zu 400 kg/qem, maximal zu 1200 kg/qem. Einem 0,5 kg Brikett werden ca. 8,04 WE. zugeführt, das bedeutet Temp.-Erhöhung der Brikettmasse um 42,6°. Die Brikettkohle, welche mit 40° in den Preßklotz gelangt, erwärmt sich auf ca. 82,6°, in der äußeren Glanzschicht des Briketts bis über 250°, so daß partielle Verkokung u. Umlagerung des Teers u. W.-Gehaltes zwischen Glanzhaut u. Kern stattfindet. Exakte therm. Verss. hierüber fehlen. (Braunkohle 24. 753. 1925.) NEUSZ.

Czermak, *Neuzeitliche Gesichtspunkte für die Aufbereitung und Verwertung von Feinkohle*. Besprechung neuzeitlicher Aufbereitungsmethoden von Kohlengrus u. Kohlenstaub. (Berg- u. hüttenmänn. Jahrb. Leoben 1925. S. 1; Glückauf 61. 1632 bis 1634. Ref. WÜSTER.) ENSZLIN.

Gustav Müller, *Universal-Gaswasch-Luftreinigungs- und Trockenkolonne*. Die vor mehreren Jahren von SPANG konstruierten Zweikammer- u. Vierkammertürme werden mit Normalschliffen versehen, so daß die Kammern in jeder beliebigen Zusammenstellung verwendet werden u. einzeln ersetzt werden können. Der App. (Lieferant: GUSTAV MÜLLER, Ilmenau i. Thür.) kann auch zur Entw. kleiner Gas- mengen u. gleichzeitiger Reinigung verwendet werden. (Chem.-Ztg. 49. 1056. 1925. Ilmenau i. Thür.) JUNG.

Sven Odén, *Torf und Torfprobleme in Schweden*. Es wird die Entstehung der Torflager, die Konst. u. chem. Zus. des Torfs, sein Verh. beim Trocknen u. Pressen, sowie beim Verkoken behandelt. (Fuehl 4. 505—27. 1925.) ENSZLIN.

E. Bottini, *Über Humusphosphate*. Gemäß dem Vorschlage DUMONTS wurden 50 g Torf mit 250 ccm 2%ig. KOH mehrere Stdn. unter öfterem Umrühren stehen gelassen, die Fl. auf 500 ccm auffüllen u. filtrieren. 200 ccm Filtrat mit 200 ccm Monocalciumphosphatlg. (0,2867%ig.) versetzen, braunen Nd. bis zur neutralen Rk. auswaschen, trocknen. Das Prod. enthielt 5,98% Gesamt-P₂O₅ u. 3,19% N. Wieder- holung des Vers. mit typ. Humusbestandteilen ergab bei reiner Humussäure, Croton- säure, Zimtsäure keinen Nd. von P₂O₅-haltigen Prodd., während mit Guanin u. Hypoxanthin geringe weiße P₂O₅-haltige Ndd. auftraten. Auch die anorgan. Basen des Humus wirkten negativ, so daß angenommen werden muß, daß die B. von Humusphosphat ausschließlich auf Absorptionswrkg. der kolloidalen Humussubstanz beruht, wobei kein wohldefiniertes chem. Prod., sondern eine ungleichmäßige Mischung aus Calciumhumat, Dicalciumphosphat u. Tricalciumphosphat entsteht. (Annali Chim. Appl. 15. 358—62. 1925. Turin.) GRIMME.

Edward H. Zeitfuchs, *Thermische Ausdehnung von kalifornischen Petroleumölen*. Da kaliforn. Petroleum höhere Thermalausdehnung hat als die Öle aus anderen Distrikten, so reichen die üblichen Tabellen bis 100° nicht aus. Vf. hat die Werte bis ca. 400° experimentell bestimmt u. teilt diese in Zahlen- u. Kurventabellen mit. (Ind. and Engin. Chem. 17. 1280—83. 1925. Richmond [Calif.]) GRIMME.

J. B. Hill und **S. W. Ferris**, *Beziehungen zwischen Siedepunkt und einigen anderen Eigenschaften von Petroleumprodukten*. Die Werte der Vakuumdestillations- probe in Vergleich gesetzt zu Viscosität, D. u. n_D geben typ. Kurven für die einzelnen Petroleumarten, wodurch sich die verschiedenen Sorten gut unterscheiden

lassen. Kurventabellen im Original. (Ind. and Engin. Chem. 17. 1250—52. 1925. Philadelphia [PA.]) GRIMME.

J. Marcusson und W. Bauerschäfer, *Katalytische Bildung von Erdölkohlenwasserstoffen aus Fetten*. Die Umwandlung der Fette erfolgt schon bei weit niedrigeren Temp., als MAILHE (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 202; C. 1923. IV. 503) sie anwandte. Das von ihm erhaltene Gemisch ist ein sekundäres Zers.-Prod.; primär entstehen schwere Öle. Nach dem Erhitzen von Leinöl oder Talg mit Kieselgur oder NaCl am Rückflußkühler nicht über 300° bestand das Unverseifbare aus gesätt. u. ungesätt. KW-stoffen, enthielt nach der Acetylzahl AA. u. nach der Acetylzahl der hydrierten Prodd. noch Ketone. Bei der fraktionierten Dest. gingen bis 300° 18% Petroleum über. Gegenüber den natürlichen Mineralölen weisen die Kunstprodd. höheren Gehalt an ungesätt. KW-stoffen, AA. u. Ketonen auf. (Chem.-Ztg. 49. 1045. 1925. Berlin-Dahlem.) JUNG.

Jacque C. Morrell und Gustav Egloff, *Schwefelsäureabsorption und Jodzahlen von verschiedenen Petroleumprodukten und von Crackdestillaten daraus*. Zur Best. der H₂SO₄-Absorption wurden 5 cem Öl mit 4 cem H₂SO₄ (D. 1,84) in einem 10 cem-Rohre mit Einteilung geschüttelt u. darauf zentrifugiert. Ablesen der Höhe der beiden Schichten. Die Jodzahlen wurden nach HANUS bestimmt. Zahlreiche Bestst. ergaben, daß die H₂SO₄-Absorption schnell brauchbare Werte zur Best. des Gehaltes an ungesätt. KW-Stoffen gibt. Die zahlreichen Tabellen sind im Original einzusehen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 1259—61. 1925. Chicago [Ill.]) GRIMME.

Manfred Dunkel und Myron Heyn, *Welche Aussichten bietet das Berginverfahren für die deutsche Ölversorgung?* Von den in Deutschland üblichen Verff. zur Gewinnung von Mineralölen aus Kohle bietet das Berginverf., Verflüssigung der Kohle nach BERGIUS, bei weitem die besten Aussichten. Durchschnittlich verhält sich die Menge fl. Brennstoffe aus Kohle beim Verkoken, Verschwelen u. Berginverf. wie 2,5 : 8 : 45. Außerdem liefert gerade das Berginverf. Öle von günstiger Qualität. Die Menge besonders der hochsd. Phenole, die den Urteer wertlos machen, ist nur gering. Außerdem sind 60—70% der Phenole Carbonsäure u. Kresole, die am ehesten techn. Verwendung finden. Die wertvollsten niedrigsd. Denaturierungsbasen fehlen allerdings ganz, dafür machen jedoch in der Anilin-Toluidinfraktion die primären Basen etwa 1/3 aus. Die Neutralöle sind vorwiegend arom., Cumarone u. Indene fehlen, u. die Menge der polymerisierbaren u. verharzenden Verbb. tritt gegenüber anderen Teeren stark zurück. Der S-Gehalt der Neutralöle ist gering. Die Berginölbzine sind eine gute Ergänzung des Kokerci-bzl., sie sind besonders wertvoll für den Motor. Die nächsthöheren Fraktionen sind durch niedrigen Zündpunkt u. hohen Heizwert für den Verbrennungsmotor geeignet. Leuchtöle liefert das Berginverf. nicht. Die viscosen höchsten Fraktionen scheiden neben etwas Paraffin einen krystallinen Rückstand aus (Carbazol, Phenanthren, Anthracen etc.). Diese Substanzen mögen vielleicht aus dem zur Herst. des Pasteöls benutzten Öl stammen. Vff. haben nur Öl aus einer einzigen Kohle mit einem einzigen Pasteöl untersucht. Die Aufarbeitung der höchsten Fraktionen auf Schmieröle ist vorläufig schwierig, u. der Raffinationsverlust ist groß. Dabei wird nicht die Qualität von Mineralschmierölen erreicht. — Wenn auch das Rk.-Prod. wasserstoffreicher u. sauerstoffärmer ist als die Ausgangssubstanz, so halten Vff. die Bezeichnung „Hydrierung“ für das Berginverf. nicht für richtig, da keine Anlagerung von H an arom. Bindungen stattfindet. (Naturwissenschaften 13. 1021—24. 1925. Breslau.) JOSEPHY.

Hans C. Staeger, *Methoden zur Prüfung von Transformatorenölen*. Krit. Besprechung der verschiedenen angewandten Prüfungen zur Wertbest. von Transformatorenölen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 1272—75. 1925. Baden [Schweiz.]) GRI.

—, *Filter für Schmieröl*. Es werden an Hand von 3 Abbildungen die von HELE-SHAW erfundenen *Stream-Linefilter* erörtert, die von der Stream-Line Filter Company, Ltd., 64, Victoria Street, Westminster, SW. 1, gebaut werden. Diese Filter eignen sich besonders für Öle, die C-Teilchen in kolloidaler Verteilung enthalten, u. besonders bei Diesel- u. anderen Innenverbrennungsmaschinen abfallen. (Brewers Journ. 61. 552—53. 1925.) RÜHLE.

Raffaele Ariano, *Die Antidetonantien*. An der Hand des umfangreichen Schrifttums beschreibt Vf. die Vorgänge, welche das Klopfen von Automobilmotoren auslösen. Die verschiedenen empfohlenen u. erprobten Gegenmittel werden besprochen, desgl. die Theorien ihrer Wirksamkeit. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 573—75. 1925.) GRIMME.

J. H. Frydlender, *Tetraäthylblei*. Seine Verwendung als Antiklopfmittel in Explosionsmotoren. Die verschiedenen, gegen das Klopfen des Motors vorgeschlagenen Mittel werden besprochen. Angaben über Herst. von Tetraäthylblei u. Theorie der Antiklopfmittel. (Rev. des produits chim. 28. 685—88. 1925.) SÜV.

Arthur Lazar, *Über schwefelhaltige Kohlenwasserstofföle*. Vf. erörtert kurz das V. schwefelhaltiger KW-stoffe u. dann die Best. des S in KW-stoffölen, wofür das Verf. von HESLINGA (Chem. Weckblad 22. 98; C. 1925. I. 1927) empfohlen wird, das vom leichtesten Bzu. bis zum Asphalt mit gleicher Zuverlässigkeit angewendet u. in sehr kurzer Zeit ausgeführt werden kann. (Asphalt- u. Teerindustrie-Ztg. 25. 964—65. 1925. Sep. Berlin-Friedenau.) RÜHLE.

E. S. Squire, *Schwefel im Petroleum*. Eine neue analytische Methode. Der Gehalt an S in den Ölen wird durch Durchleiten der Verbrennungsgase durch 10 ccm einer $\frac{1}{100}$ -n.-Lsg. von Na_2CO_3 mit einem Gehalt von 3,5 g KJO_3 u. 25,0 g KJ pro Liter bestimmt, welcher außerdem noch einige Tropfen einer Stärkelsg. zugegeben werden. Das Öl, welches nicht mehr als 0,25% S enthalten soll — bei höheren Konz. wird eine $\frac{1}{80}$ -n.-Lsg. Na_2CO_3 mit 3,28 g KJO_3 u. 37,7 g KJ pro Liter verwandt — wird in eine Lampe eingewogen, angezündet u. die Flamme auf nichtleuchtend eingestellt. Ein angegebener App. gestattet nun die Verbrennungsgase durch die Lsg. zu leiten. Den Vers. läßt man so lange gehen, bis die Lsg. eben beginnt, sich unter B. von Jodstärke blau zu färben. Das unverbrauchte Öl wird zurückgewogen u. aus dem Ölverbrauch der Gehalt an S errechnet. (Chem. Trade Journ. 7. 692. 1925.) ENSZLIN.

Max Pernecker, *Zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan im Leuchtgas*. Im Gegensatz zu STEUER (vgl. S. 800) erzielt Vf. durch gemeinsame Verbrennung von CO , CH_4 u. H_2 genügend exakte Resultate, bei denen der errechnete Heizwert vom dem nach JUNKER bestimmten um höchstens 20 Calorien differiert, bei einem u. Leuchtgas mit höchstens 6% CO . (Chem.-Ztg. 49. 1073. 1925.) JUNG.

E. Ott, *Zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan im Leuchtgas*. (Vgl. STEUER, S. 800.) 1. Es ist leicht, CO u. H_2 zusammen bei 300° mit O_2 über Pt quantitativ zu verbrennen, ohne daß CH_4 mitverbrennt. Das Verf. erfordert Hg als Sperrff. zur Vermeidung von Verlusten an CO_2 . 2. Für techn. Arbeiten empfiehlt sich die Absorption des CO mit CuCl u. Verbrennung des H_2 bei 300°, des CH_4 bei Rotglut. 3. Die Verbrennung über CuO ist ebenso gut u. bequemer. 4. Die gemeinschaftliche Verbrennung von H_2 u. CH_4 mit O_2 über Pt oder CuO liefert ungenauere Werte als 1 auch mit Hg als Sperrff., weil die Verluste an CO_2 mit dem Partialdruck wachsen (Diffusion durch Schläuche, Absorption durch Cu u. CuO). — Gegenüber PERNECKER (vorst. Ref.) hat STEUER recht; die Verbrennung aller 3 Bestandteile zusammen liefert die schlechtesten Resultate. Selbst für reines Leuchtgas ist 6% CO viel zu niedrig. Der Vergleich mit dem gefundenen Heizwert ist nicht beweiskräftig, weil bei der Berechnung der genaue Gehalt an Bzl., Äthylen u.

Äthan unbekannt ist. Beweis liefert nur die Analyse genau bekannter synthetischer Gemische. (Chem.-Ztg. 49. 1073—74. 1925.) JUNG.

Wilhelm Steuer, *Zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan im Leuchtgas*. Erwidern an PERNECKER u. OTT (vorst. Ref.). Das Verf. ist mit reinen Gasen nachgeprüft worden. Die Ergebnisse erscheinen demnächst. (Chem.-Ztg. 49. 1074. 1925.) JUNG.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

L. Birckenbach und **W. Rörig**, *Versuche zur Änderung der Brisanz von Sprengstoffen*. Es wurde untersucht, ob durch Mischkrystall- oder Doppelsalzbildung die Brisanz der Sprengstoffe beeinflusst wird. Zu diesem Zweck versuchten Vff., ob *Bleiazid*, $Pb(N_3)_2$ (Mol.-Vol. 60,72) mit $PbCl_2$ (Mol.-Vol. 47,20), $PbBr_2$ (Mol.-Vol. 55,52), PbJ_2 (Mol.-Vol. 74,85), $Pb(CNO)_2$, $Pb(CNS)_2$ (Mol.-Vol. 84,55), $AgCl$ (Mol.-Vol. 24,18) Mischkrystalle oder Doppelsalze bildet. An Stelle des $Pb(N_3)_2$ kann auch $Ca(N_3)_2$, $Sr(N_3)_2$ (Mol.-Vol. 73,85), $Ba(N_3)_2 \cdot H_2O$ oder AgN_3 treten. Die kleinste Molvolumendifferenz besitzt das $Pb(N_3)_2$ mit $PbBr_2$. In dem untersuchten System erfolgte nie Mischkrystallbildung. Zur Unters. des Systems $AgN_3 \cdot AgCl$ wurden im Dunkerraum Lsgg. von $NaCl$ u. NaN_3 u. $NaCl + NaN_3$ in gleichen Mengen mit solchen von $AgNO_3$ gefällt, die Ndd. gut ausgewaschen, in wss. NH_3 gel. u. das NH_3 verdunstet. Mischkrystalle bilden sich ebensowenig, wie im System $Pb(N_3)_2 \cdot Sr(N_3)_2$, welche auf 3 Wegen — durch Ausfällen durch Diffusion einer Lsg. von $Sr(N_3)_2$ in eine solche von Bleiacetat; langsame fraktionierte Fällung; Lsg. von $Pb(N_3)_2$ in einer h. Lsg. von $Sr(N_3)_2$ u. Bleiacetat — untersucht wurde. In den Systemen $Pb(N_3)_2 \cdot PbCl_2$ u. $Pb(N_3)_2 \cdot PbBr_2$ wurde Doppelsalzbildung festgestellt. Getrocknete Ndd. des Doppelsalzes von $Pb(N_3)_2$ mit $PbBr_2$ explodierten mit einem 10 kg Fallhammer aus 100 cm Höhe nicht mehr, während das Doppelsalz mit $PbCl_2$ mit demselben Hammer aus 65 cm Höhe u. reines $Pb(N_3)_2$ mit einem 2 kg Hammer aus 35—40 cm Höhe bereits explodiert. Das Doppelsalz mit $PbCl_2$ enthält etwa 50% $PbCl_2$, das mit $PbBr_2$ etwa 50% $PbBr_2$. Die Krystalle des ersteren wurden gemessen. Es sind klar durchsichtige, lange, monokline Nadeln mit $a:b:c = 1.2347:1:1,7177$ u. $\beta = 101^\circ 4'$ nach Unterss. von RAMDOHR. (Die Preuß. Bergakademie zu Clausthal. Festschrift. 1925. 124—35. Sep.) ENSZLIN.

G. St. J. Perrott, *Eigenschaften der Sprengstoffe mit flüssigem Sauerstoff*. Das Bureau of Mines hat Unterss. über die Faktoren angestellt, die die Lebensdauer der Patronen, die mit fl. O_2 gefüllt sind, beeinflussen u. die Beziehungen zwischen Explosionsstärke u. O_2 -Gehalt bei verschiedenartigem Kohlezusatz u. bei verschiedenen Ladedichten zu erforschen gesucht. Folgende Schlußfolgerungen können aus den Unterss. mit L. O. X. Patronen gezogen werden: 1. Mischungen, die grobe, nichtabsorbierende Teilchen enthalten wie Kohlenstaub, detonieren niedrig zwischen 1000—3000 m/sec., 2. Mischungen mit Öl u. Kieselgur bei rund 3200 m/sec. 3. Mischungen mit Öl u. $MgCO_3$, die bis zu 40% Öl enthalten, bei rund 4000 m/sec. Die Stärke der Detonierung wird durch die Feinheit der Bestandteile bestimmt, z. B. detoniert eine Mischung aus 20% Lampenruß u. 80% Holzstoff bei 4800 m/sec., während Lampenruß allein zwischen 4200 u. 5000 m/sec. liegt, steigend mit der D. von 0,23—0,32. Bei Anwendung von Gasruß steigt die Stärke auf 4900—6200 m/sec. mit steigender D. (Mining and Metall 6. 618—19. 1925. Pittsburgh, Pa.) WILKE.

J. E. Crawshaw und **G. W. Jones**, *Ein Apparat zum Studium der Gase von Explosivstoffen, welche im geschlossenen Raum verpufft sind*. Es werden die früheren Verss. zur Best. der Zus. der Explosionsgase besprochen. Vff. haben einen umfangreichen App. zusammengestellt, welcher gestattet, Ladungen, wie sie in der Praxis angewandt werden, ohne Gasverlust zur Explosion zu bringen u. die ent-

standenen Gase zu untersuchen. (Engin. Mining Journ. Press. 120. 965—67. 1925.)

ENSSLIN.

Domenico Lodati, *Zum Thema: Einfluß des Sonnenlichts auf Trinitrotoluol*. Im Gegensatz zu KRAUZ u. TURCK (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 20. 49; C. 1925. II. 375) führt Vf. die Zers. von Trinitrotoluol unter dem Einfluß von Sonnenlicht nicht auf Oxydationsvorgänge sondern auf interne Umlagerungen verbunden mit N-Verlust zurück. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 572. 1925. Pavia.)

GRIMME.

H. B. Dunicliff, *Die Bestimmung von Sulfaten in Schießbaumwolle*. (GUNCOTTON). Nach eingehender Erörterung des Verf. an Hand der angestellten Unters. wird folgende Ausführungsart als beste empfohlen: Man erwärmt 5 g der Probe vorsichtig mit 50 ccm A. R. HNO₃ (D. 1,400) auf dem Wasserbade bis zur Lsg., gibt nach dem Abkühlen 1 g NaClO₃ zu, dampft auf einem Sandbade zur Trockne u. erhitzt den Rückstand im Luftschranke bei 120° 1/2 Std. Man behandelt den Rückstand mit 20 ccm A. R. HCl u. 0,5 g NaClO₃ u. dampft wieder, wie oben, im Sandbade zur Trockne u. erhitzt auf 120° 1/2 Std. Dies in HCl aufnehmen u. Trocknen wird 2 mal wiederholt. Den Rückstand behandelt man dann nochmals mit 20 ccm HCl u. 0,5 g NaClO₃, dampft auf dem Sandbade zur Trockne, löst den Rückstand in W., dem man 1 ccm konz. HCl zugegeben hat, kocht u. filtriert. Man wäscht mit h. W. nach, gibt zum Filtrate 20 ccm gesättigte NH₄Cl-Lsg., 1 ccm konz. HCl auf je 100 ccm Lsg. erhitzt zum Kochen u. gibt langsam unter Rühren 30 ccm sd. 10%ig. BaCl₂-Lsg. zu, bringt wieder zum Kochen u. läßt über Nacht stehen. Das Gesamtvolumen soll etwa 400 ccm betragen. BaSO₄ wird wie üblich bestimmt. Ein blinder Vers. ohne Schießbaumwolle muß nebenher ausgeführt werden. (Analyst 50. 543—47. 1925. Lahore [Punjab, Indien].)

RÜHLE.

Wilhelm Eschbach und **Walter Friederich**, Troisdorf b. Köln, *Sprengkapsel*, bestehend aus einer Aluminiumhülse mit einer Ladung aus Bleiazid oder Bleiazidgemischen. — Ein Reißen des Metalls beim Anwürgen der Hülse an die Zündschnur ist infolge der Dehnbarkeit des Al ausgeschlossen. (D. R. P. 420 012 Kl. 78c vom 2/12. 1919, ausg. 15/10. 1925.)

OELKER.

Sprengluft-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Herstellung von kohlenstau- und schlagwettersicheren Sprengluftpatronen*, dad. gek., daß dem C-Träger zwei dissoziierbare Salze, z. B. NH₄Cl u. CaCO₃, im stöchiometr. Verhältnis beigegeben werden, welche bei der durch die Detonation hervorgerufenen Rk. intermediär (NH₄)₂CO₃ u. außerdem ein undissoziierbares Salz (CaCl₂) bilden. (D. R. P. 420 218 Kl. 78e vom 17/11. 1923, ausg. 22/10. 1925.)

OELKER.

Soc. Les Petits Fils de François de Wendel et Cie., Hayange, übert. von: **Guillaume Weber**, Hayange, Frankreich, *Sprengstoff aus flüssiger Luft und Absorptionskörpern*. (A. P. 1555 806 vom 25/8. 1921, ausg. 29/9. 1925. — C. 1921. IV. 1074.)

OELKER.

E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., übert. von: **Harold A. Lewis**, Woodbury, New Jersey, V. St. A., *Explosivstoff*, welcher dadurch erhalten wird, daß man ein Glykol mit weniger als 5 C-Atomen im Molekül mit einer aromat. Nitrochlorverb., z. B. Dinitrochlorbenzol, kondensiert u. das Kondensationsprod. nitriert. Bei Verwendung von Äthylenglykol u. Dinitrochlorbenzol wird auf diese Weise Trinitrophenoxyäthylnitrat erhalten. — Der Körper eignet sich zur Füllung von Sprengkapseln u. dgl. (A. P. 1560 426 vom 26/1. 1925, ausg. 3/11. 1925.)

OELKER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Robert C. Moran**, Woodbury, New Jersey, *Explosivstoff*, welcher dadurch erhalten wird, daß man ein Aminoderiv. eines aliphatischen Alkohols mit einer aromat. Nitrochlor-

verb. kondensiert u. das Kondensationsprod. mittels einer Mischung von H₂SO₄ u. HNO₃ nitriert. Z. B. kondensiert man 2,4-Dinitrochlorbenzol mit Aminoäthylalkohol zu Dinitrophenylaminoäthanol u. erhält aus diesem durch Nitrieren Trinitrophenylnitraminoäthylnitrat. — Der Körper ist besonders zur Ladung von Sprengkapseln u. dgl. geeignet. (A. P. 1560427 vom 26/1. 1925, ausg. 3/11. 1925.) OELKER.

C. Claessen, Berlin, *Sprengkapseln*, welche als Initialladung Bleiazid u. Bleitritinitroresorcinat, evtl. im Gemisch mit anderen Nitrokörpern, wie Tetranitromethyl-anilin oder Nitropentaerythrit, enthalten. (Schwed. P. 56575 vom 9/4. 1919. D. Prior. 27/7. 1918.) OELKER.

Les Petits Fils de François de Wendel & Cie., Hayange (Frankr.), (Erfinder: W. Weber), *Sprengmittel*. (Schwed. P. 57328 vom 16/6. 1920. E. Prior. 25/10. 1915. — C. 1921. II. 678. [D. R. P. 300 630.]) OELKER.

Conrad Claeßen, Berlin, *Herstellung von Initialzündmitteln*, insbesondere Zündsätzen, Sprengkapseln u. Detonatoren, gek. durch die Verwendung von Acetyl-acetonsuperoxyd als Hauptladung, Aufsatzladung oder Beimengung. — Der Körper ist nicht besonders empfindlich gegen Reibung u. Schlag, also nicht sehr gefährlich bei der Handhabung; dagegen ist er durch Funken- u. Flammenzündung leicht zur Detonation zu bringen. (D. R. P. 419556 Kl. 78e vom 8/3. 1925, ausg. 2/10. 1925.) OELKER.

Trojan Powder Company, New York, übert. von: Walter O. Snelling, Allentown, Pa., V. St. A., *Zündschnur*, weche aus einem Pulverkern besteht, der von einem unvulkanisierten vulkanisierbarem Material, dem ein Vulkanisierungsmittel beigemischt wird, umgeben ist. — Die Vulkanisierung erfolgt beim Gebrauch der Zündschnur durch die Hitze des brennenden Pulverkerns u. es bildet sich dabei eine feste Hülle, welche die übrigen Bestandteile der Zündschnur fest zusammenhält. (A. P. 1561366 vom 2/3. 1925, ausg. 10/11. 1925.) OELKER.

L. Wöhler, Darmstadt, *Prüfung von Sprengstoffen*. Eine Anzahl Sprengstoffe verschiedener Sprengkraft läßt man gegen eine Bleiplatte explodieren. Der zu untersuchende Sprengstoff wird unter gleichen Bedingungen zur Explosion gebracht u. der Eindruck der Platte mit den von den bekannten Sprengstoffen bewirkten verglichen. (E. P. 235525 vom 11/3. 1925. Auszug veröff. 9/7. 1925. Prior. 16/6. 1924.) KÜHLING.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Chaplin Tyler, *Angewandte Wissenschaft bei der Gelatinefabrikation*. Beschreibung der Gelatineherst. bei der Atlantic Gelatine Co. Die in Streifen zerschnittenen u. gewaschenen Rindshautstücke werden innerhalb 2—4 Monaten unter 4—5maliger Erneuerung der Kalkmilch geäschert. Die entkalkten, gewaschenen Stücke werden in 3—4 Stufen bei steigender Temp. (60—88°) innerhalb 8 bis 10 Stdn. ausgeschmolzen. In Vakuumapp. aus Al wird die filtrierte Lsg. von ca. 4 auf 14% eingedampft, in Kühlräumen zum Erstarren gebracht u. bei 32—38° innerhalb 12 Stdn. von 85 auf 10% Feuchtigkeit getrocknet. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 553—56. 1925.) RIESS.

H. A. Kraus, *Über die Anwendung von Ozon in der Lederleim- und Gelatine-industrie*. Nach Verss. des Vfs. lassen sich minderwertige Hautabfälle durch Ozonbehandlung in einen verarbeitungsfähigen Zustand überführen. Nach dem durch D. R. P. 413683 (C. 1925. II. 378) geschützten Verf. werden die Hautstücke in geschlossenen Behältern mit Ozon oder hochozonisierter Luft behandelt. Die Ozonbehandlung kann auch zweckmäßig in geeigneten Waschmaschinen während des n. Arbeitsganges vorgenommen werden. Die Ozonkosten sind sehr niedrig, so daß die Wirtschaftlichkeit des Verf. außer Frage steht. (Chem.-Ztg. 49. 880—81. 1925.) RIESS.

XXIV. Photographie.

Kodak Ltd., London, übert. von: **S. E. Shepard**, Rochester, V. St. A., *Sensibilisatoren*. Sensibilisierend, besonders auf Halogensilberemulsionen, wirken, zum Teil schon in sehr kleinen Mengen Verbb., in denen ein zweiwertiges Element der Schwefelgruppe mit einem nichtmetall. Element durch doppelte Bindung verbunden ist, welches seinerseits noch wenigstens eine Atomgruppe bindet. Vorzugsweise kommen Verbb. in Betracht, bei denen eine der an das nichtmetall. Atom gebundenen Atomgruppen auf Halogensilber chem. einwirkt, z. B. unter B. I. Komplexe. Geeignet sind z. B. Allyl- u. Phenylsenföf, Phenylthioharnstoff, Thioharnstoff, Thiocarbanilid, Thiosulfat, Thioform- u. Acetamid, Allyl-isoselen- u. -tellurcyanat, Kaliumtellurcyanid, Allyltellurharnstoff usw. Gelatine, welche mittels dieser Verbb. sensibilisiert werden soll, wird zweckmäßig vorher mit Oxydationsmitteln, wie NaO behandelt. (E. P. 235211 vom 5/6. 1925. Auszug veröff. 6/8. 1925. Prior. 6/6. 1924.) KÜHLING.

Jenny Leyde, Österreich, *Filme für farbige kinematographische Bilder*. Aneinandergrenzende, in der Größe den Teilbildchen entsprechende Flächen der Filme werden mit alkoh. Lsgg. von in W. nicht oder wenig l. Farbstoffen getränkt, welche beim Verdunsten des A. sehr dünne Schichten der Farbstoffe hinterlassen, welche als Lichtfilter wirken. Der Ton der Farbstoffe wird entsprechend den Farben der üblichen Lichtfilter gewählt. Man kann auch Lsgg. von Stoffen zur Tränkung verwenden, welche wie Pinaflavol u. Pinazlavol die Halogensilberschicht für verschiedene Teile des Spektrums empfindlich machen. (F. PP. 594417 u. 594418 vom 19/2. 1925, ausg. 12/9. 1925. Oc. Prior. 9/10. 1924.) KÜHLING.

Leonar-Werke Arndt & Löwengard, Wandsbeck, *Herstellung eines Selentonbades für photographische, silberhaltige Entwicklungs- und Kopierpapiere*, dad. gek., daß man Se durch Kochen in wss. Lsg. von Na₂CO₃ unter Zusatz von Hydrosulfitsalz in Lsg. bringt. — Die erhältlichen Selentonbäder sind erheblich stärker als die bekannten. (D. R. P. 419428 Kl. 57b vom 17/7. 1924, ausg. 29/9. 1925.) KÜHLING.

Kalle & Co. A.-G., Biebrich a. Rh., *Entwickeln von Kopien aus Diazoverbindungen und kupplungsfähigen Komponenten* durch Einw. von gasförmigem NH₃, dad. gek., daß man das Ammoniakgas innerhalb eines geschlossenen Raumes, in dem die Kopien entwickelt werden, aus NH₃ entwickelnden Stoffen oder Gemischen herstellt. — Das Verf. zeichnet sich durch Einfachheit u. Billigkeit aus. (D. R. P. 419987 Kl. 57b vom 4/12. 1923, ausg. 13/10. 1925.) KÜHLING.

Kurt Peters, München-Gern, *Tönung von Silberbildern*, dad. gek., daß das Tönungsbad außer Salzen der Leicht- u. Schwermetalle Verbb. enthält, welche durch Einw. von salpetrigsauren Salzen auf unterschwefligsaure Salze in schwach saurer Lsg. gebildet werden. — Salze des Mo, W, Ni u. Co wirken unter diesen Bedingungen wie Goldsalze. (D. R. P. 421011 Kl. 57b vom 6/11. 1924, ausg. 4/11. 1925.) KÜHLING.

Dürener Fabrik präparierter Papiere Renker & Cie., Niederau, Rhld., *Herstellung eines positiven Eisenblaupapieres* (farbige Linien auf weißem Grunde) gemäß Pat. 403902, gek. durch die Verwendung von Schwermetallsalzen, die durch Licht reduziert werden u. mit gelbem oder rotem Blutlaugensalz gefärbte Verbb. ergeben, bzw. einer Mischung derartiger Schwermetallsalze u. der in der Patentschrift 403902 beschriebenen Ferrisalze. — Geeignete Schwermetallsalze sind Salze des Cu, Mo u. U. (D. R. P. 419177 Kl. 57b vom 28/3. 1925, ausg. 24/9. 1925. Zus. zu D. R. P. 403902; C. 1925. I. 797.) KÜHLING.

Fritz Hildebrandt, Dresden, *Photographischer Entwickler zur Entwicklung bei hellem Licht*, dad. gek., daß die Lsg. eines hochkonz. Entwicklers eine Lsg. eines

konz. Desensibilisators unter Beimischung eines kolloiden, das Ausflocken des Desensibilisators verhindernden Stoffes enthält. — Als kolloide Stoffe können Dextrin, Gummi arabicum u. besonders Wasserglas verwendet werden. (D. R. P. 419179 Kl. 57b vom 23/11. 1924, ausg. 21/9. 1925.) KÜHLING.

Friedrich Johann Jacob Stock, München, Deutschland, *Wiederbrauchbarmachen und Auffrischen von Kinematographenfilmen*. Alte, spröde gewordene Filme werden mit quellenden oder oberflächlich verflüssigend wirkenden Stoffen behandelt u. dann getrocknet. Der gereinigte Film wird z. B. auf der Emulsionsseite mit einem etwa 60—70° warmen Quellungsmittel, wie W. u. Essig- oder Citronensäure, besprüht, der Fl. können gerbend wirkende Stoffe, wie Chromalaun zugesetzt werden, der Film wird hierauf einem warmen Luftstrom ausgesetzt; die Rückseite des Films wird dann mit einem Lösungsm. für Celluloid, dem geringe Mengen eines Gelatinierungsmittels zugesetzt werden können, behandelt, man verwendet z. B. Aceton, Acetessigsäureäthylester, Methanol, dem man als Gelatinierungsmittel Phthalsäureäthylester zusetzt. (A. P. 1543301 vom 24/4. 1923, ausg. 23/6. 1925.) FRANZ.

Paul Specklin, Frankreich, *Filme für Schnellbröntgenaufnahmen*. Dem Filmkörper werden Stoffe einverleibt, die unter der Einw. der Röntgenstrahlen Strahlen aussenden, welche die Wrkg. der Röntgenstrahlen verstärken. Geeignet sind WO_4Ca , $Pt(CN)_4Ba$, ZnS , Chininsulfat, Eosin, metall. Zn, Cu, Ni, Fe u. dgl. Die Belichtungszeit wird durch diese Stoffe erheblich abgekürzt. (F. P. 591629 vom 8/1. 1925, ausg. 11/7. 1925.) KÜHLING.

Walther Traxl, Wien, *Entsilbern von Altfilmen*. Das Entsilbern erfolgt mittels verd. (3—6%ig.) HNO_3 , welche etwa 1% $MnSO_4$, 1% $CuSO_4$ oder, vorzugsweise, 1—2% $K_2Cr_2O_7$ enthält. Das in der salpetersauren Fl. gel. Ag wird mittels HCl oder l. Chloriden ausgefällt. (Oe. P. 100855 vom 8/4. 1924, ausg. 10/9. 1925.) KÜHLING.

Mimosa A.-G., Dresden (Erfinder: **E. Loening**), *Photographische Nachbildung von Strichzeichnungen u. dgl.* (Schwed. P. 57939 vom 25/6. 1923, ausg. 2/12. 1924. — C. 1925. I. 1836.) KÜHLING.

L. Pepe und D. de Nagy, London, *Photomechanische Druckplatten*. Zur Herst. der lichtempfindlichen Schicht wird Milcheascin, Gluten, Fibrin o. dgl. in verd. Alkali oder NH_3 gel., vom Ungel. geschieden, mittels Oxyglutarsäure gefällt, gewaschen, in Glutaminsäure u. NH_3 gel. u. nach Zusatz von Serum u. Glycerin mit einem Chromat vermischt. (E. P. 236621 vom 4/4. 1924, ausg. 7/8. 1925.) KÜHL.

Eastman Kodak Company, übert. von: **Milton B. Punnett**, Rochester, V. St. A., *Zur Bereitung von Härtungsbadern für photographische Zwecke geeignete Mischung*. 2 Teile Chromalaun werden mit 1 Teil gemahlenem, rohen $NaHSO_4$ gemischt. Die M. verliert beim Stehen etwa 8% an Gewicht. Sie wird dann gepulvert. Zum Gebrauch löst man sie in W. u. setzt die Lsg. dem Fixierbad zu. (A. P. 1544936 vom 20/8. 1924, ausg. 7/7. 1925.) KÜHLING.

Alphonse Salerni, Frankreich, *Rauchfänger für Blitzlichtpulver* mit einem Rauchfangbehälter über dem oder um das Behälterchen mit dem Blitzlichtpulver. (F. P. 591828 vom 21/1. 1925, ausg. 18/7. 1925.) KAUSCH.

Anna Petronella Cramer-van Deventer, Buitenzorg, Java, Niederländisch Ost-Indien. *Konservieren und Schützen von Gegenständen aller Art*. Man überzieht die Gegenstände mit einem luftdicht schließenden Überzug von Kautschukmilch. Das Verf. eignet sich zum *Konservieren* von frischen Früchten, Eiern usw., zum *Verpackeln* von Flaschen, *Überziehen* von Photographien usw.; der Überzug läßt sich leicht abziehen. (A. P. 1548776 vom 28/9. 1923, ausg. 4/8. 1925.) FRANZ.