

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I.

Nr. 10.

10. März.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. J. Holmyard, *Alchemistische Decknamen*. Erklärung u. Aufzählung alchemist. Namen für Fe, Cu, Sn, Pb, Hg, NH_4 -Salze u. S nach den Aufzeichnungen von WIEDEMANN u. RUSKA (Sitzungsber. d. Phys.-Med. Sozietät, Erlangen 56. 17) nach dem Dresden MS. 210 u. einer Liste im Brit. Museum MS. Add. 25724. (Nature 117. 155—56. Bristol, Clifton Coll.) JOSEPHY.

F. Brandstätter, *Einwirkung von Chloroform auf Leuchtgas*. Beschreibung einer Versuchsanordnung zur Demonstration der Tatsache, daß aus einem Gemisch von Leuchtgas u. Chlf. sich in der Glühhitze C abscheidet u. HCl entsteht. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 38. 302. 1925. Wien.) BÖTTGER.

Richard Lorenz, *Über die neue Form des Massenwirkungsgesetzes für kondensierte und zweiphasige Systeme*. Kurze zusammenfassende Darst. der vom Vf. u. seinen Mitarbeitern ausgeführten Unters. (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 134. 105. 138. 285; C. 1924. II. 145. 2314. VAN LAAR u. LORENZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 145. 239. 146. 42; C. 1925. II. 1123. 1416). (Naturwissenschaften 14. 81—82.) JOSEPHY.

Richard Lorenz, *Über Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß und über eine neue Form des Massenwirkungsgesetzes*. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 88—90. — Vorst. Ref.) JOSEPHY.

Louis J. Gillespie, *Eine Massenwirkungsgleichung für komprimierte Gase mit einer Anwendung auf das Haber-Gleichgewicht*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 305. Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 73; C. 1925. I. 1929.) Für komprimierte Gase bei konstanter Temp. wird ein allgemeiner Massenwirkungsausdruck abgeleitet, der in etwas vereinfachter Form auch aus der Fugazitätsregel von LEWIS u. RANDALL $f_e = f_p x_1$ abgeleitet werden kann, darin ist f_e die Fugazität eines Gasgemisches, f_p ist die Fugazität des reinen Gases bei dem Gesamtdruck des Gemisches, x_1 ist der Molbruch des Gases. In vereinfachter Form lautet die neue Gleichung:

$$\log K_p = \log K_f + (\sum v_1 A_1)/(2,3 R^2) \cdot p/T^2 - (\sum v_1 \beta_1)/(2,3 R) \cdot p/T.$$

K_f u. K_p sind die gewöhnlichen Massenwirkungsgrößen ausgedrückt in Partialdrucken u. Fugazitäten, K_f ist der Wert für K_p bei $p = 0$; A u. β sind Konstanten aus der Zustandsgleichung von KEYE. Diese Gleichung gibt die Daten des Haber-Gleichgewichtes, wie sie von dem Fixed Nitrogen Research Laboratory gefunden wurden, innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen bis einschließlich 100 at wieder. Man kann daher thermodynam. erwarten, daß die Konstante K_p des Haber-Gleichgewichtes bei konstanter Temp. u. konstantem Druck bis einschließlich 100 at sich nicht sehr mit der Zus. des Gasgemisches ändert. — Die Ergebnisse des Vfs. liefern andererseits eine Bestätigung der Fugazitätsregel von LEWIS u. RANDALL. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 28—33. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.) JOSEPHY.

O. Maass und J. H. Mennie, *Abweichungen von den idealen Gasgesetzen in Systemen mit ein und zwei Komponenten*. Die D . von CO_2 wird bei Drucken bis zu 1 at mit einer Genauigkeit von 0,05% zwischen -70° u. $+200^\circ$ bestimmt u. mittels Extrapolation die latente Sublimationswärme zu 137,7 cal berechnet. Im

theoret. Teil beschäftigen sich Vf. mit der van der Waalsschen Zustandsgleichung, zu der sie auf einem von dem üblichen etwas verschiedenen Wege gelangen. Zugleich stellen sie — bei Unterlassung einer mathemat. Vereinfachung u. bei Benutzung einer Gleichung von SUTHERLAND (Philos. Magazine 36. 507), aus der über die Viscosität eine Beziehung zwischen den mittleren freien Weglängen gewonnen wird — eine andere Zustandsgleichung auf. Sie hat die Form:

$$p \cdot v^2 - R T v + a - R T \beta (1 + c T) = 0,$$

in der a , β u. c Konstanten sind. Mit Hilfe dieser Gleichung werden unter Einführung des aus den Dichtebest. erhaltenen Mol.-Gew. die Resultate der Messungen diskutiert. Soweit die benutzte Sutherlandsche Formel gilt, ist die Übereinstimmung gut. Abweichungen von der gewöhnlichen Gasgleichung $p \cdot v = R T$ sind offensichtlich. — Die *D. von Wasserdampf*, die im Intervall von 98—200° bis zu 1 at auf 0,1% genau gemessen wurde, zeigt größere Abweichungen von der nach der Zustandsgleichung berechneten. Sie werden durch die teilweise Assoziation der Wassermoll. zu Dihydrol erklärt. Bei 200° ist das Gleichgewicht $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_2$ fast ganz nach der linken Seite verschoben, u. Berechnung u. Experiment stimmen überein. Bei tieferen Temp. läßt sich aus den Abweichungen vom theoret. Wert die Assoziation ungefähr berechnen, sie beträgt ca. 0,9% bei 100°.

Weitere Verss. behandeln die Best. der *D. von NH₃* u. die Abweichungen von Systemen aus 2 Gasen vom Gasgesetz, es werden äquimolekulare Mischungen von CO₂ u. W.-Dampf u. von NH₃ u. Wasserdampf untersucht. Für das System CO₂ W. sind die Differenzen verhältnismäßig klein, jedenfalls kann geschlossen werden, daß H₂CO₃ im Dampfzustand nicht gebildet wird. Bei der NH₃-W.-Mischung ist die gegenseitige Anziehung der Komponenten bedeutend größer, doch auch so gering, daß keine merklichen Mengen NH₄OH gebildet werden. Vielmehr lassen sich die Resultate durch die Annahme der H₂O-Assoziation zwanglos deuten. Damit steht die Verringerung der Abweichung vom Gasgesetz mit steigender Temp. in Einklang. Auch kann geschlossen werden, daß der polare Charakter des W. eine Eigenschaft des Dihydrols ist, während Monohydrol nicht polar ist. (Proc. Royal Soc. London Serie A 110. 198—232.)

HANTKE.

William George Palmer, *Die Adsorptionsgleichgewichte von binären Gasmischungen*. Es werden die Gleichgewichts-Zuss. von Gasschichten, die von festen Oberflächen adsorbiert sind u. aus 2 Komponenten bestehen, auf Grund einer einfachen Theorie, die sowohl dem Anprall der Gasmoll. gegen die Oberfläche als auch dem Verdampfungsvorgang von ihr fort Rechnung trägt, bestimmt. Die Unters. wurde vorgenommen an den Systemen H₂-CO, HCl-O₂ u. H₂-N₂. Bei der Gasmischung CO-H₂ wird aus der Inkonstanz der Verdampfung beider Gase von der Oberfläche bei wechselnder Temp. der adsorbierten Schicht auf die Existenz einer 3. Art von adsorbiertem Gas geschlossen, das aus dem Komplex H₂CO bestehen soll. Bei der Mischung H₂-N₂ bedeckt der N₂ nur einen Teil der Oberfläche, während der H₂ in größerem Ausmaß als erwartet, selbst bei kleinem Partialdruck, adsorbiert wird. Er ist auf 0,7 der gesamten Oberfläche als gebundener Wasserstoff vorhanden. In einer Tabelle sind die Adsorptionswärmen für einige Gase an Pt- u. W-Drähten, die in diesen Unters. benutzt wurden, zusammengestellt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 110. 133—41. Cambridge, St. John's Coll.)

HANTKE.

Carlos del Fresno, *Die potentiometrische Indikation bei der Reaktion zwischen den Halogenen und dem Ferrocyanion*. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 617—21. 1925. — C. 1926. I. 812.)

HANTKE.

G. v. Hevesy, *Nachtrag zu der Mitteilung: Über Gesetzmäßigkeiten innerhalb der seltenen Erden*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 228; C. 1925. II. 1649.) Die Tabelle über die Molekularvoll. der Octohydrate der Sulfate der seltenen

Erden wird richtig gestellt. Aus der neuen Tabelle ergibt sich nunmehr deutlich, daß das Molekularvol. der Y-Verb. sehr nahe gleich dem der Ho-Verb. ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. 68. 1925. Kopenhagen, Univ.) BÖTTGER.

G. Holst und P. Clausing, Über die „Haftdauer“ von Metallatomen auf einer Glaswand. (Vorl. Mitt.) Vff. beschreiben zwecks Feststellung, ob eine Haftdauer existiert u. wie dieselbe von den benutzten Stoffen u. der Temp. abhängt, einen Vers. nebst Versuchsanordnung. Der metall. Körper war aus rotem Cu, auf dem ein Cd-Nd. sehr deutlich zu beobachten ist. Die Diaphragmaöffnung betrug 0,09 cm, die Öffnung des elektr. Ofens 0,3 cm. Die Glasplatte bewegte sich in einer Entfernung von 6,06 cm vor dem Diaphragma. Während der Versuchsdauer war die Temp. des Ofens 290°, die der Glasplatte — 34°, die des kupfernen Körpers ca. — 160°. Die Glasplatte machte 136 Umdrehungen pro Sek. Nach einigen Min. zeigte sich ein Cd-Nd. auf dem Cu, der mit Bezug auf das Diaphragma in der erwarteten Richtung verschoben war. Die Abweichung war kleiner als 0,02 cm. Der Impulseeffekt war ca. 0,004 cm. Hieraus ergibt sich für die Haftdauer von Cd auf Glas als oberster Grenzwert: $1,0 \cdot 10^{-5}$ Sek. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Nat. Afd. 34. 1137—39. 1925. Eindhoven, N. V. PHILIPS' Glühlampenfabrik.) K. WOLF.

A. Mallock, Härte. Nach rein physikal. Betrachtungen über den Härtebegriff gibt Vf. eine tabellar. Übersicht über die Härten (= Maximaldruck, dem die Oberfläche widersteht) von Kohlenstoffstahl, Stahllegierungen, Messing, Cu, Al, Sn, Pb, Bienenwachs. (Nature 117. 117—18. Exeter.) JOSEPHY.

O. Faust, Zur Kenntnis gleicher Viscositäten. Einige Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von W. HERZ (S. 5). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. 175—76. Premnitz, Köln-Rottweil A.-G.) ULMANN.

Frank Archer Williams, Der Effekt der Temperatur auf die Viscosität von Luft. Nach der Transpirationmethode wird die Viscosität von CO₂-freier Luft zwischen 15° u. 1002° gemessen. Die Ergebnisse werden zwischen 250 u. 1000° gut wiedergegeben durch die Formel von SUTHERLAND (Philos. Magazine 36. 507): $\eta \propto T^{1/2} / (1 + C/T)$, in der C den konstanten Wert 172,6 besitzt. (Proc. Royal Soc. London Serie A 110. 141—67.) HANTKE.

B. S. Edwards und B. Worswick, Über die Viscosität von Ammoniakgas. Vff. bestimmten bei 15°, 100°, 184° die Viscosität von gasförmigem Ammoniak, durch Best. der Strömungsgeschwindigkeit in Capillaren. Der App. u. die Darst. des NH₃ wird eingehend besprochen. Aus den Messungen ergibt sich für NH₃ die Sutherlandsche Konstante zu 370 u. das mittlere stoßfreie Gebiet für das NH₃-Mol. zu $0,633 \cdot 10^{-15}$ qcm. (Proc. Physical Soc. London 38. 16—23. 1925.) HAASE.

P. W. Bridgman, Die Viscosität von Flüssigkeiten unter Druck. Vf. bestimmt die Viscosität von A., Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Amyl-, i-Propyl-, i-Butyl-, i-Amylalkohol, n-Pentan, n-Hexan, n-Octan, Ölsäure, CCl₄, Chlf., CS₂, Ä., Di-n-amyliäther, cyclo-Hexan, Methylcyclohexan, Bzl., Chlorbenzol, Brombenzol, Anilin, i-Pentan, i-Amyldecan, Äthylendibromid, Äthylchlorid, Äthylbromid, Äthyljodid, Aceton, Glycerin, Äthylacetat, n-Butylbromid, Cineol, Diäthylanilin, Nitrobenzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, p-Cymol, Eugenol u. W. bei 30 u. 75° u. Drucken von 1—12000 kg/qcm. Bei Temp. unter 25° geht die Viscosität von W. mit steigendem Druck P durch ein Minimum (bei ca. 1000 kg/qcm). Die Viscosität der übrigen Fll. steigt stets mit P, u. zwar bis P = ca. 1000 kg/qcm linear mit P, dann immer stärker; die Zunahme der Viscosität ist um so größer, je komplizierter die Molekel des betreffenden Stoffes ist. Der Temperaturkoeffizient der Viscosität wächst mit dem Druck, aber bei den einzelnen Fll. in sehr verschiedenem Grade. Die gemessenen Daten entsprechen den in der Literatur angegebenen theoret. Beziehungen nicht. (Proc. National

Acad. Sc. Washington 11. 603—06. 1925. HARVARD Univ., JEFFERSON Phys. Labor.) KRÜGER.

Ernst Keyssner, *Über Beziehungen zwischen Zähigkeit von Harzlösungen und Konstitution des Lösungsmittels*. Die Zähigkeitsmessungen an Harzlgg. in den verschiedenen Lösungsm. wurden mit dem Schnellviscosimeter von KLEVER (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 693; C. 1924. II. 1960) ausgeführt. Untersucht wurden Lsgg. von Kolophonium in Methanol, abs. A., n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, i-Amylalkohol, Dichloräthylen, Trichloräthylen, Perchloräthylen, Toluol, o- u. m-Xylol, Bzn., Solventnaphtha, Perchloräthan, Pentachloräthan, CCl_4 , Bzl., Tetralin, Hexalin, Dekalin, Methylhexalin. Für alle Lsgg. sind die Ausflußzeiten in Abhängigkeit von der Temp. graph. dargestellt u. die Meßdaten tabellar. angegeben. Zusammenfassend hat sich folgendes ergeben: Bei Anwendung der Lösungsm. im mol. Verhältnis werden innerhalb einer homologen Reihe Lsgg. mit weitgehend gleicher Zähigkeit erhalten. Das 1. Glied einer homologen Reihe weicht im Gegensatz zu den übrigen von der Regel ab. Die Konst. des Lösungsm. ist von Einfluß auf die Zähigkeit der Lsg., so geben die gesätt. Verbb. z. B. Perchloräthan u. Pentachloräthan viel zähere Lsgg. als Dichloräthylen. Auch bei Isomeren treten geringe Unterschiede auf, z. B. bei o- u. m-Xylol, u. die Zähigkeitskurve des i-Amylalkohols zeigt ebenfalls einen etwas abweichenden Verlauf von dem nach den Kurven der übrigen Alkohole zu erwartenden. n-Amylalkohol wurde nicht untersucht. Die Übereinstimmung besteht nicht nur innerhalb homologer Reihen, sondern auch zwischen einzelnen Gruppen. Fast die gleiche Zähigkeit besitzen z. B. die Lsgg. mit Toluol, Xylol u. Solventnaphtha I u. II; Dichloräthylen, Trichloräthylen u. Perchloräthylen; verschiedene Benzine, Sangajol u. Bornylan. Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe scheint eine größere Zähigkeit zu bedingen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 99 bis 105. Heidelberg, v. PORTHEIM-Stiftung.) JOSEPHY.

A. Joffé und M. Lewitsky, *Über die Kohäsionsfestigkeit von Steinsalz*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 31. 576; C. 1925. I. 2280.) Kugeln aus NaCl, welche auf Temp. von -100° abgekühlt waren, wurden plötzlich in ein Bad von $+100^\circ$ u. 600° gebracht. Im ersten Fall entsteht im Mittelpunkt derselben ein allseitiger Druck von 2500 at, im zweiten sogar von 7000 at, ohne daß die Kugel gesprungen wäre. Es folgt daraus, daß die Festigkeit des NaCl größer als 25 kg/mm, wahrscheinlich 70 kg/mm ist; die theoret. Kohäsionsfähigkeit also erreicht. Bei dem umgekehrten Gang der Temp. zerspringt die Kugel oft schon bei wenig Graden Temp.-Unterschied, was auf die Wrkg. der Oberflächenritzen, welche die prakt. geringe Festigkeit des NaCl bedingen, zurückgeführt wird. (Ztschr. f. Physik 35. 442—45.) ENSZLIN.

A. Joffé und E. Zechnowitzer, *Die elektrische Leitfähigkeit im Einkrystall und in Krystallaggregaten*. Es wurde die Leitfähigkeit von NaCl bei 530° u. 597° je $\pm 1^\circ$ bei verschiedenen Drucken, bis weit über die Elastizitätsgrenze, bei welcher der Einkrystall vollständig plast. deformiert wird, bestimmt u. gefunden, daß die Leitfähigkeit mit zunehmender Deformation sich nicht ändert, solange keine neuen Oberflächen entstehen. Die durch den durch Deformation mikrokrystallinen Bau des Krystallgefüges bedingte Auflockerung hat also keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit. Die Erhöhung der Leitfähigkeit von heteropolaren Krystallen würde auf die Oberflächenleitung von Krystallkörnern zurückzuführen sein. (Ztschr. f. Physik 35. 446—48. Leningrad.) ENSZLIN.

W. Tafel, *Beitrag zur Frage der Verfestigung beim Zug- und Druckversuch*. Vf. gibt einen Überblick über die Theorien zur Erklärung der Verfestigung, welche einkrystallin. u. mehrkrystallin. Körper nach Zug- oder Druckbeanspruchung aufweisen. Er wendet sich gegen die Annahme, daß diese Erscheinung ausschließlich in Störungen des Raumgitterbaus der betreffenden Substanz begründet ist u. führt auf Grund eingehender Betrachtung der Einzelvorgänge in den mechan. bean-

spruchten Körpern seine Ansicht über den Mechanismus der Druckverfestigung aus, die durch eine gegenseitige Versteifung von Kern u. Schalentteilen der betreffenden Stücke u. eine B. von verfestigenden Druckzonen in den Einzelquerschnitten bedingt ist. Verss. mit losen Massen grober Körner, die ein Modell der Einzelteilchen bestehenden Körper darstellen, beweisen, daß die Druckverhältnisse, also die Pressung zwischen den einzelnen Körnern einer M. ihre Festigkeit beeinflussen u. daß selbst sehr geringe Druckveränderungen beträchtliche Verfestigung bewirken. Die Verfestigung bei der Verformung erweist sich demnach als eine Folge der sekundären Spannungen u. Oberflächenänderungen der beanspruchten Stücke. (Ann. der Physik [4] **78**. 465—97. 1925. Breslau, Techn. Hochsch.) FRANK.

Hugh E. Smith, *Der Einfluß des Zuges auf den Thomsons Effekt*. Durch die von NETTLETON gefundene Methode bestimmte Vf. den Einfluß des Zuges auf den Thomsons Effekt bei Drähten aus Klaviersaitenstahl, Blutkohleneisen, Konstantan u. Nickel. Es zeigte sich, daß der Thomsonkoeffizient bis zur Erreichung der Elastizitätsgrenze numerisch abnimmt, nachher aber ansteigt. Die Verss. wurden auch auf Wolfram, Neusilber u. Messing ausgedehnt. Bei den beiden letzteren Legierungen wurden keine Veränderungen des Thomsons Effektes beobachtet. *Wolfram*, bei dem der Thomsons Effekt zum ersten Male gemessen wurde, verhält sich wie die zuerst genannten Metalle bzw. Metallegierungen. (Proc. Physical Soc. London **38**. 1—9. 1925. BIRKBECK Coll.) HAASE.

Shinsuke Tanaka, *Über die Anordnung der Mikrokrystalle in gewalzten Platinblättchen*. II. Zweck der Verss. war, die Anordnung der Mikrokrystalle in dünnen Pt-Folien durch Röntgenstrahlen festzustellen. Die Pt-Blättchen waren durch Walzen in ein u. derselben Richtung zubereitet. Die Kleingefügeanordnung ist fast ähnlich der von abwechselnd in einer u. dann in der anderen Richtung gewalzten Folien, aber doch nicht ganz gleich. In der Regel ist die trapezförmige Fläche der Mikrokrystalle nicht genau parallel zur Walzrichtung angeordnet, sondern zu der Ebene der Walzrichtung geneigt, wobei die gewalzte Fläche in einem Winkel von rund 10° zur Walzrichtung steht. Diese Neigung scheint an den Vorder- u. Hinterflächen der Folie entgegengesetzt zu sein. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto Serie A. **9**. 197—213. 1925.) KALPERS.

L. S. Ornstein, *Bemerkung zur Arbeit von G. Szivessy „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten“*. (Vgl. SZIVESSY, S. 1756.) Vf. zeigte früher (Ann. der Physik [4] **74**. 445; C. **1924**. II. 911), daß der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Dielektrizitätskonstante „krystallinischer“ Fl. nur deutbar sind, wenn man diese Fl. als Aggregate von Elementarkrystallen auffaßt. Im Lichte dieser Auffassung erklärt sich das negative Resultat der Verss. von SZIVESSY als Änderung der Dielektrizitätskonstante bei gleichbleibendem Potential des Kondensators. (Ztschr. f. Physik **35**. 394. Utrecht, Phys. Inst.) KYROPOULOS.

A. Brodsky und J. Scherschewer, *Die Löslichkeitsprodukte von Quecksilberhalogeniden in Wasser*. Vf. maßen bei verschiedenen Temp. die EK. der Ketten $\text{Hg} | \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \text{c}_0 | \text{KNO}_3 \text{ gesätt.} | \text{KXcHg}_2\text{X}_2 | \text{Hg}$ (X = Cl oder Br) u. berechneten daraus nach einem besonderen, in der Abhandlung näher angegebenen Verf. das Löslichkeitsprod. l von Hg_2Cl_2 u. Hg_2Br_2 . Sie finden bei den Temp. t° die folgenden Werte:

	beim Hg_2Cl_2				beim Hg_2Br_2	
$t =$	11°	15°	19°	$26,5^\circ$	$t =$	19° $26,5^\circ$
$l \cdot 10^{19} =$	2,0	3,4	5,3	12,2	$l \cdot 10^{23} =$	2,7 5,7

Das Löslichkeitsprod. des Hg_2J_2 wurde indirekt berechnet, wobei sich für die bei Hg_2Cl_2 angegebenen Temp. die Werte bzw. 1,7; 4,9; 11,8 u. $63 \cdot 10^{-30}$ ergaben. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 1—4.) BÖTTGER.

A. Brodsky, *Über die Anwendung der osmotischen Theorie von Nernst auf nichtwässerige Lösungen*. Vf. untersuchte den Einfluß der Verdünnung auf die EK. der Kombinationen von $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{KCl}$ u. $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{KBr}$ -Elektroden in 50,01%ig. A., in absol. Methylalkohol u. in W. Die Messungsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Die auf die gleiche Verdünnung an beiden Elektroden berechneten Werte der EK. der untersuchten Konzentrationsketten zeigen, wenn man bei der Berechnung die Dissoziationsverhältnisse u. Diffusionspotentiale außer acht läßt, namentlich bei großen Verdünnungen erhebliche Abweichungen von der Konstanz, die geringer werden, wenn man (für wss. Lsgg.) die erforderlichen Korrekturen wegen der Dissoziationsverhältnisse anbringt. Im ganzen scheint eine gute Anpassung an die osmot. Theorie von NERNST vorhanden zu sein. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 5—6. Jekaterinoslaw, Univ.)

BÖTTGER.

Samuel Glasstone und Albert Pound, *Löslichkeitsbeeinflussung. I. Die Wirkung einiger Salze und Zucker und der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von Äthylacetat in Wasser*. Vf. bestimmen die Löslichkeit von Äthylacetat in W. u. in wss. Lsgg. von LiCl , LiBr , LiJ , NaCl , NaBr , NaJ , KCl , KBr , KJ , RbCl , RbBr , RbJ , CsCl , CsBr , CsJ , NH_4Cl , NH_4Br , NH_4J , *Glucose*, *Fructose*, *Saccharose* u. *Lactose* bei 25° u. 50° u. die Löslichkeit der Salze in mit W. gesätt. Äthylacetat. 100 g W. lösen bei 20° 7,85 g Äthylacetat, bei höherer Temp. weniger. Durch die Mehrzahl der Elektrolyte wird die Löslichkeit des Äthylacetats verringert, nur durch LiBr in hohen Konz. u. stets durch LiJ u. NH_4J erhöht. Aus der Löslichkeitsbeeinflussung berechneten Vf. die Hydratation der Salze. LiBr u. LiJ sind in Gegensatz zu den anderen Elektrolyten in wss. Äthylacetat erheblich l.; wahrscheinlich tritt Komplexbildung ein, wofür auch die vollständige Mischbarkeit von Äthylacetat u. 60%ig. LiJ -Lsg. bei 25° u. die gelbe Farbe der Mischungen spricht. Die Zucker erniedrigen die Löslichkeit des Äthylacetats erheblich; die aussalzende Wrkg. ist also nicht auf Ionen beschränkt. Offenbar hängt die Löslichkeitsbeeinflussung nicht nur von der Hydratation, sondern von spezif. Faktoren ab; sie läßt sich bei den untersuchten Verbb. nicht durch eine allgemein gültige Formel darstellen. Für LiCl u. Zucker bei höheren Konz. gilt die Gleichung $w = km + a$ (w u. m = Zahl der g-Mol. W. bzw. Substanz in einer gesätt. Lsg. von 1 g-Mol Äthylacetat), bei verd. Lsgg. der anderen Salze — mit Ausnahme von LiBr u. LiJ — der Ausdruck $\log w = km/w + a$. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2660—67. 1925. Exeter, Univ.)

KRÜGER.

John Herbert Carrington, Louis Robert Hickson und William Hamilton Patterson, *Bestimmung der Verhältnisse bei Salzen in verdünnter wäßriger Lösung aus ihrem Einfluß auf die kritische Lösungstemperatur im System Phenol-Wasser*. Im Anschluß an die Arbeit von DUCKETT u. PATTERSON (Journ. Physical Chem. 29. 295; C. 1925. I. 2059) wird der Einfluß von Salzen, die nur in der wss. Phase l. sind, auf die krit. Lösungstemp. im System *Phenol-W.* untersucht. Wenn in der wss. Lsg. keine Hydrolyse, Komplexbildung oder chem. Rk. eintritt, besteht zwischen der Erhöhung e der krit. Lösungstemp. u. der molaren Konz. C des Salzes die Beziehung $e = a \cdot C^b$, wobei b eine für das System *Phenol-W.* charakterist. Konstante (0,83—0,87) bedeutet u. a für jedes Salz einen spezif. Wert hat. Die vorliegende Mitt. enthält die Daten für eine Reihe von Salzen, die sich n. verhalten. Die Wrkg. auf die krit. Lösungstemp. nimmt innerhalb derselben Gruppe des period. Systems mit steigendem At.-Gew. ab; die ersten Glieder jeder Gruppe bilden jedoch eine Ausnahme. Der Einfluß der Anionen ist im allgemeinen größer als der der Kationen, die Wirksamkeit der Anionen fällt in der Reihenfolge $[\text{Citrat}]''' > \text{SO}_4''' > [\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_4] > \text{Cl}' > \text{Br}' > \text{BO}_3' > \text{NO}_3' = \text{J}' > \text{ClO}_3' > [\text{COOH}]'$, die der Kationen in der Reihenfolge $\text{Ni} > \text{Mg} > \text{Cd} > \text{Co} = \text{Ba} = \text{Sr} = \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Na} > \text{Li} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{H}$.

In Verbb. verhalten sich die Ionen nicht additiv. Die Ähnlichkeit der allgemeinen Gleichung mit der Freundlich'schen Adsorptionsisotherme u. die Analogie zwischen der Anionenreihe u. der Hofmeisterschen Reihe lassen schließen, daß auch bei der gegenseitigen Lsg. von Fl. Adsorptionsvorgänge eine Rolle spielen. — Erniedrigung der krit. Lösungstemp. tritt infolge Hydrolyse bei den Alkalicarbonaten, bei $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ u. NaCN ein. Anomal verhalten sich ferner die in beiden Phasen I. Stoffe Rohrzucker u. Harnstoff, infolge Komplexbildung CdJ_2 , CdBr_2 u. CdJ_2 u. wegen chem. Rkk. die komplexen Co-Salze. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2544 bis 49. 1925. London, Univ.) KRÜGER.

Rowland Marcus Woodman und Alexander Steven Corbet, *Die Verteilung von Pyridin zwischen Wasser und Benzol*. Im System Wasser-Pyridin-Bzl. treten ähnliche Erscheinungen ein, wie im System W.-Phenol-Bzl. (vgl. PHILIP u. CLARK, Journ. Chem. Soc. London 127. 1274; C. 1925. II. 1007.) Bei 0—6% Gesamtgehalt an Pyridin ist das Verteilungsverhältnis P (= Gewichtsproz. Pyridin in Bzl./Gewichtsproz. Pyridin in W.) konstant — ca. 2,7 bei 25° — fällt dann mit steigender Pyridinkonz. bis zu einem Minimum von 0,8, worauf es wieder wächst. Die anfänglich trübe wss. Phase klärt sich mit zunehmender Pyridinkonz. auf, während sich die zuerst klare Bzl.-Phase allmählich trübt. Vf. nehmen an, daß das Pyridin mit einem der beiden Lösungsm. eine Verb. bildet. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2461—63. 1925. Cambridge, Univ.) KRÜGER.

Yukichi Osaka und Ryohei Inouye, *Das System Wasser und die Nitrate und Sulfate von Ammonium und Kalium bei 25°*. Als Bodenkörper treten nur Mischkristalle von Art der nachgenannten Typen auf: 1. $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$ ohne Mischungslücke. 2. $(\text{NH}_4, \text{K})_2(\text{NO}_3)_2$ mit einer Mischungslücke von 15,6—65 Mol.-% Ammoniumnitrat, so daß zwei mit α u. β unterschiedene Serien entstehen. 3. $(\text{NH}_4, \text{K})_2 \cdot 0,5\text{SO}_4 \cdot 0,5(\text{NO}_3)_2$. Die Mischkristalle dieses Typs erstrecken sich über das Gebiet $(\text{NH}_4)_2 \cdot 0,5\text{SO}_4 \cdot 0,5(\text{NO}_3)_2$ bis $\sim (0,6\text{NH}_4 \cdot 0,4\text{K})_2 \cdot 0,5\text{SO}_4 \cdot 0,5(\text{NO}_3)_2$. 4. $(\text{NH}_4, \text{K})_2 \cdot 0,4\text{SO}_4 \cdot 0,6(\text{NO}_3)_2$. Die Grenzwerte für diesen Typus liegen bei $(\text{NH}_4)_2 \cdot 0,4\text{SO}_4 \cdot 0,6(\text{NO}_3)_2$ u. $\sim (0,865\text{NH}_4, 0,135\text{K})_2 \cdot 0,4\text{SO}_4 \cdot 0,6(\text{NO}_3)_2$. Die Gleichgewichtskonz., die den singulären Punkten des Raumdigramms zuzuordnen sind, werden in der folgenden Tabelle gebracht [zugrunde gelegt ist die Formel $100\text{m H}_2\text{O} \cdot x\text{K}_2(100-x)(\text{NH}_4)_y \cdot y\text{SO}_4 \cdot (100-y)(\text{NO}_3)_2$]:

		Bodenkörper	Zus. der Lsg.		
			x	y	m
Ternäre Systeme		$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2$	100,00	14,89	26,49
		$0,844\text{K}_2 \cdot 0,156(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{NO}_3)_2$			
		+ $0,35\text{K}_2 \cdot 0,65(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{NO}_3)_2$	20,52	0,00	4,15
		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,00	27,28	5,26
		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_2$			
Quaternäre Systeme		+ $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_2$	0,00	16,68	4,90
		$(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_2 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_2$	0,00	6,99	3,96
		$(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{K}, \text{NH}_4)_2 \cdot 0,5\text{SO}_4 \cdot 0,5(\text{NO}_3)_2$	23,51	18,53	6,03
		+ $(\text{K}, \text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \beta$			
		$(\text{K}, \text{NH}_4)_2 \cdot 0,5\text{SO}_4 \cdot 0,5(\text{NO}_3)_2 + (\text{K}, \text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \alpha$	18,4	5,9	3,5
	+ $(\text{K}, \text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \beta$				
	$(\text{K}, \text{NH}_4)_2 \cdot 0,5\text{SO}_4 \cdot 0,5(\text{NO}_3)_2 + (\text{K}, \text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \alpha$	10	8	4	
	+ $(\text{K}, \text{NH}_4)_2 \cdot 0,4\text{SO}_4 \cdot 0,6(\text{NO}_3)_2$				

(Japan. Journ. of Chem. 2. 87—98. 1925. Kioto, Univ. Physiko-chem. Lab.) HEIM.

N. Puschin, *Der Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen*. II. *Urethan-Benzol*. (I. vgl. S. 1099.) Vf. bestimmt das Zustandsdiagramm des binären Systems Bzl. + Urethan bei verschiedenen Drucken; desgleichen werden

tabellar. u. graph. die Abhängigkeit der Krystallisationstemp. der eutekt. Mischung vom Druck u. die Abkühlungskurven der Mischungen bei verschiedenen Drucken gebracht. Er zeigt sich, daß durch Druckerhöhung die Konz. der eutekt. Mischung erheblich geändert wird; 4,4% Urethan bei Atmosphärendruck wachsen bis zu 80% bei einem Druck von 4050 kg/qcm an. Bei gewissen Drucken u. Konz. ändert sich die Reihenfolge der Krystallisation im System, bei Atmosphärendruck scheidet sich Urethan als erstes aus der Schmelze ab, bei Druckerhöhung krystallisiert zuerst Bzl. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 447—59. 1925. Petrograd, Elektrotechn. Inst.)

ULMANN.

N. Puschin und S. Löwy, Zustandsdiagramme binärer Systeme, die als eine Komponente $AsBr_3$ enthalten. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. führen die Unters. nach der Methode der therm. Analyse aus; dabei wird für jede Mischung die vollständige Abkühlungskurve u. die Dauer der eutekt. Krystallisation bestimmt. — Das System $AsBr_3 + SbBr_3$ stellt eine ununterbrochene Reihe fester Lsgg. dar. — $AsBr_3 + C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ gibt eine Verb. der Zus. $AsBr_3 \cdot C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ zu erkennen, welche bis 133° existenzfähig ist. — Die Systeme $AsBr_3 + Resorcin$, $AsBr_3 + C_6H_5OH$, $AsBr_3 + \alpha$ -Naphthylamin u. $AsBr_3 + Äthylurethan$ bilden in krystallisiertem Zustande nur mechan. Mischungen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. 167—74. Zagreb, Univ.)

ULMANN.

G. Bruni und A. Ferrari, Feste Lösungen zwischen Verbindungen von Elementen mit verschiedener Valenz. Lithiumchlorid und wasserfreies Magnesiumchlorid. Vff. untersuchen $LiCl$ u. $MgCl_2$ röntgenograph. nach der Pulvermethode von DEBYE-SCHERRER u. HULL. Sie finden, daß $LiCl$ u. $MgCl_2$ das gleiche Photogramm geben, das einem kub. Krystallgitter entspricht. Der Elementarkörper enthält zwei Moleküle $MgCl_2$, bzw. 4 Moleküle $LiCl$. Die gefundenen Daten sind für $4LiCl$ $a = 5,10 \text{ \AA}$, Vol. = $132,65 \text{ \AA}^3$ u. für $2MgCl_2$ $a = 5,09 \text{ \AA}$, Vol. = $131,87 \text{ \AA}^3$. — Da das $MgCl_2$ einachsigen doppelbrechend ist, nehmen Vff. für das Salz eine pseudokub. Struktur an, die zum tetragonalen oder hexagonalen System gehört. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 457—62. 1925.)

GOTTFRIED.

F. Zambonini und R. G. Levi, Untersuchungen über den Isomorphismus der Molybdate der seltenen Erdmetalle mit denen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleies. V. Folgerungen aus der röntgenographischen Analyse der Molybdate des Lanthans, Cers, Praseodyms, Neodyms, Samariums. Mischkrystalle des Cermolybdates und des Calciummolybdates. (IV. vgl. S. 1757.) Bei der Auswertung ihrer in der letzten Arbeit gebrauchten Tabellen ergibt sich der vollkommene Isomorphismus von $La_2(MoO_4)_3$, $Ce_2(MoO_4)_3$, $Pr_2(MoO_4)_3$, $Nd_2(MoO_4)_3$ u. $Sm_2(MoO_4)_3$. Aus der Identität der Spektrogramme ergibt sich für alle Verbb. dieselbe Krystallstruktur. Bei dem Vergleich der Tabellen der Molybdate der seltenen Erden mit denen der Erdalkalimolybdate u. des Bleimolybdates erscheint die Identität der Krystallstruktur der beiden Gruppen von Molybdaten ganz offenbar. Hieraus folgt, daß in der isomorphen Reihe der Molybdate der Erdalkalimetalle mit denen der Cergruppe die Elementarkörper gleiche Volumina der Gemische enthalten. Das Volumen der Elementarkörper der Molybdate der seltenen Erden vermindert sich gleichmäßig mit dem Wachsen des At.-Gew. u. der Ordnungszahl. — Bei der Analyse von Mischkrystallen von $CaMoO_4$ u. $Ce_2(MoO_4)_3$, die 6,5 bzw. 29% $Ce_2(MoO_4)_3$ enthielten, fanden Vff. keine neue Linie in dem Photogramm; es war vollkommen ident. mit dem Photogramm von reinem $CaMoO_4$. Bei der Gegenüberstellung der Netzkonstanten der Molybdate der Erdalkalien u. des Bleies einerseits u. den Molybdaten der Cergruppe andererseits, ergibt sich, daß die Konstanten des $Sm_2(MoO_4)_3$ denen des Ca nahe stehen, während die der anderen Molybdate der Cergruppe Werte umfassen, die dem $CaMoO_4$ u. $SrMoO_4$ zustehen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 462—65. 1925.)

GOTTFRIED.

M. Centnerszwer und **M. Straumanis**, *Die katalytischen Erscheinungen bei der Auflösung des Zinks in Säuren.* (Vgl. Acta universitatis Latviensis 6. 239; C. 1923. III. 1255.) Vff. messen die Lösungsgeschwindigkeit von Zn in $\frac{1}{2}$ -n. HCl oder $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 bei Ggw. verschiedener Salze. Wie zu erwarten, erwiesen sich Metalle mit kleinerer Lösungstension als Zn katalyt. unwirksam, aber auch Cr, Fe, Cd, Th, Pb, Sn u. Hg sind ohne Einfluß, was wohl zum Teil auf die Überspannung des H_2 an dem sich niederschlagenden Metall zurückzuführen ist (vgl. nachst. Ref.). Die „positiv“ wirkenden Katalysatoren stehen in der Reihenfolge *Ag, Sb, Bi, Cu, As, Cr, Au, Ni u. Pt*. Ferner erwiesen sich als katalyt. wirksam einige Oxydationsmittel wie *Ammoniummolybdat, Ammoniumwolframat, WCl_6 u. $KMnO_4$* , welche durch Zn in Form ihrer Oxyde ausgeschieden werden. Verss. zeigen, daß die Auflösung des Zn in Ggw. eines Katalysators durch die Diffusionsgeschwindigkeit der H^+ zur Metalloberfläche geregelt wird. Die Vergrößerung der Konz. des Katalysators ruft eine Steigerung der Lösungsgeschwindigkeit hervor; dieselbe steigt bei kleinen Konz. des Katalysators proportional der Menge des letzteren, bei größeren Konz. jedoch nähert sie sich einem Grenzwert. Vergrößerung der Oberfläche des Zn ruft eine Verminderung der Geschwindigkeitskonstanten hervor. Daher erweist es sich als notwendig, die Menge des Katalysators auf die Einheit der Oberfläche des sich lösenden Metalles zu beziehen. — Die für die Dauer der Induktionsperiode von Vff. abgeleitete Formel $t = \frac{\ln M - \ln(M - x)}{K_1 \cdot F}$ besagt, daß die Dauer umgekehrt proportional der Metalloberfläche ist u. mit steigender Konz. des Katalysators verkürzt wird, was Verss. bestätigen. — Durch Zusatz organ. kolloider Stoffe, wie *Gelatine, Agar-Agar* oder *Stärke* wird die Ausfüllung des katalysierenden Metalles gehindert, die Induktionsperiode außerordentlich ausgedehnt u. die Lösungsgeschwindigkeit des Zn bedeutend verlangsamt. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 415—37. 1925.)

ULMANN.

M. Centnerszwer und **M. Straumanis**, *Die Überspannungen des Wasserstoffs an fein verteilten Metallen und ihr Zusammenhang mit der katalytischen Wirkung der Metalle auf die Auflösung des Zinks.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmen die Überspannungen des H_2 an fein verteilten schwammartigen Metallen, die sich in der Spannungsreihe niedriger als Zn befinden bei intensiver H_2 -Entw. in $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 bei Zimmertemp. Untersucht werden *Zn, Tl, Sn, Pb, Bi, Cd, As, Cr, Cu, Au, Sb, Ni, Ag, Co, Fe u. Pt*. Es zeigt sich, daß die Überspannung an glatten, kristallinen Oberfläche immer viel größer ist, als bei feinen schwammartigen Metallndd. Sie ist in hohem Maße von der Bearbeitung der Kathode abhängig, die wieder ihrerseits die Größe der entweichenden Bläschen bestimmt. H_2 besitzt an jedem Metall eine bestimmte minimale Überspannung, die für das Metall charakterist. ist. Bei Zn u. Bi fällt die Überspannung bei Verminderung der Konz. des Elektrolyten. — Aus ihren Verss. folgern Vff., daß die Erscheinung der Auflösung von Zn in Ggw. eines Fremdmetalles nicht durch die Theorie von ERICSON-AURÉN u. PALMAER (Ztschr. f. physik. Ch. 39. 1; C. 1901. II. 1293) zu erklären ist, obwohl es sich nicht leugnen läßt, daß dabei die „Lokalelemente“ eine wesentliche Rolle spielen. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 438—46. 1925. Riga, Univ.)

ULMANN.

M. C. Boswell und **H. M. Dilworth**, *Über den Mechanismus der Katalyse durch Aluminiumoxyd.* Der eine der Vff. hat in früheren Arbeiten (Journ. Physical Chem. 29. 679; C. 1925. II. 1581) festgestellt, daß Platinschwarz u. partiell reduzierte Oxyde ihre katalyt. Wrkg. einer Schicht von an ihrer Oberfläche dissoziiertem W. verdanken. — Einen ähnlichen Mechanismus nehmen Vff. für Al_2O_3 an, nur mit dem Unterschied, daß die H- u. OH-Ionen vollständig an der Außenseite eines jeden Teilchens liegen. Al_2O_3 wirkt am besten als Dehydrationskatalysator. Es bildet beim Erhitzen mit *Äthylalkohol C_2H_4 u. W.* Ferner finden noch folgende

Rkk. statt: $C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_2(1)$ u. $C_2H_4 \rightarrow 2C + 2H_2(2)$. Acetylen wird polymerisiert u. mit dem C aus Rk. 2 an Al_2O_3 adsorbiert. Äthan wird nur durch Rk. 1 gebildet u. nicht durch Addition von freiem H an Äthylen. Alle diese Rkk. gehen unter Mitwrkg. der H^- - u. OH^- -Ionen an der Oberflächenschicht vor sich. Durch das entstehende W. wird die Oberflächenschicht immer wieder regeneriert. Ebenfalls durch die Wrkg. der H^- - u. OH^- -Ionen in der Oberflächenschicht erklären Vff. die Adsorption von Elektrolyten aus wss. Lsg. an Al_2O_3 , indem die Elektrolyte hydrolysiert werden u. entweder die Säure oder die Base adsorbiert wird. Diese Annahme wird durch ein reiches Vers.-Material gestützt. — Ferner wird die Adsorption von Äthylen u. Acetylen an Al_2O_3 unter verschiedenen Partialdrucken gemessen u. der Einfluß der Temp. u. des W.-Gehalts auf die Adsorption dieser Verb. an Al_2O_3 festgestellt. — Al_2O_3 wirkt auch auf die B. von A. aus Äthylen u. W. u. auf die Vereinigung von Acetylen u. W. zu Acetaldehyd katalyt. beschleunigend. — Es wird auch noch die Einw. von Al_2O_3 auf Mischungen von Äthylen u. H_2 auf Äthylen allein u. auf Acetaldehyd u. Acetylen untersucht. (Journ. Physical Chem. 29. 1489—1506. 1925.) LASCH.

George L. Clark, W. C. Asbury und R. M. Wick, Eine Anwendung der Krystallbestimmung mittels Röntgenstrahlen auf die Struktur von Nickelkatalysatoren. Vff. untersuchen Ni-Katalysatoren von verschieden starker reduzierender u. oxydierender Wrkg. mittels Röntgenstrahlen nach der Debye-Scherrer-Methode. Die Nickelkatalysatoren sind hergestellt durch Red. von Ni-Salzen mit Kohlenstoff, A., Äthylacetat, H_2 u. Na-Hypophosphit. In allen Fällen zeigte das Ni dieselbe Krystallstruktur u. dieselbe Gitterkonstante von 3,536 Å. Das durch Hypophosphit gefällte Ni war kolloidal. Die verschiedenen Aktivitäten dieser Katalysatoren sind also nicht auf Unterschiede in der Krystallstruktur zurückzuführen. Auch bzgl. der Linienintensitäten zeigten sämtliche Pulverphotogramme den gleichen Charakter. Es wurde ein ganz roher Parallelismus zwischen Abnahme der Linienbreite u. Zunahme der katalyt. Aktivität festgestellt. — NiO krystallisiert kub. flächenzentriert im Steinsalztypus. Die Gitterkonstante beträgt 4,16 Å. Ni_2O_3 scheint ein Gemisch von NiO u. NiO_2 zu sein. NiO_2 u. Ni_3O_4 wurden nur in amorphem Zustand erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2661—71. 1925. Cambridge [Mass.] Inst. of Techn.) BECKER-ROSE.

William A. Bone und G. W. Andrew, Studien über katalytische Verbrennung. II. Die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff in Kontakt mit Nickel, Kupfer und deren Oxyden. (I. vgl. S. 578.) Die katalyt. Wrkg. von Ni-, Cu-, NiO- u. CuO-Oberflächen auf die Rk. $2CO + O_2 = 2CO_2$ wird nach der Zirkulationsmethode untersucht. — Die Verss. mit Cu-Netzen, die vorher in H_2 -Atmosphäre reduziert waren, wurden bei einer Temp. von 365° ausgeführt. Sie zeigen, daß bei CO-Überschuß das CO-Ni-O₂-System überaktiv ist, selbst wenn dieses überschüssige Gas abgepumpt wurde u. eine frische normale ($2CO + O_2$)-Mischung reagierte. Im Gegensatz zu Au (l. c.) bleibt diese übernormale Aktivität erhalten, wenn selbst tagelang die Apparatur evakuiert wurde. Die B. des CO_2 ist proportional dem CO-Partialdruck. Die Erklärung der Verss. fußt auf der Erscheinung, daß die Ni-Oberfläche nach längerer CO-Behandlung von einer braunen Schicht, Ni-Carbonyl oder -Oxycarbonyl, bedeckt war, die sich durch Erhitzen im Vakuum unter CO-Entw. entfernen ließ. Merkwürdigerweise behält aber der Katalysator seine Überaktivität, wenn er, vom CO befreit, mit einer normalen Mischung behandelt wurde; auch hier tritt wieder die B. des Beschlages der Metalloberfläche auf. Vff. nehmen an, daß die katalyt. Wrkg. des Ni teils chemischer Natur ist, daß sie aber andererseits durch eine Aktivierung der Gase in der Metalloberfläche unterstützt wird. — Cu wirkt auf die genannte Rk. zwischen 135 u. 250° ebenfalls als Katalysator. Hier wird bei CO-Überschuß eine Schicht von Cu-Carbonyl oder -Oxycarbonyl gebildet,

aber diese wirkt hemmend auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die Konstante sinkt auf den 5. Teil ihres Normalwertes, der zugleich Maximalwert ist. Die katalyt. Wrkg. beruht nach Ansichten der Vff. auf einer Aktivierung der Gase durch Okklusion.

Zur Lsg. der Frage, ob die Katalyse von chem. gebundenem O oder durch eine aktivierte adsorbierte Schicht dieses Gases hervorgerufen wird, studieren Vff. die katalyt. Wrkg. von NiO u. CuO. Im Falle des NiO (150°) geht die katalyt. B. von CO₂ ohne merkliche Red. des NiO vonstatten, O₂-Überschuß wirkt stimulierend. Zur Best. des Verhältnisses der Red. von NiO durch CO in Abwesenheit von O₂ wurde eine Mischung (2CO + N₂) durch den Zirkulationsapp. geschickt; die B. von CO₂ u. damit die Red. ist minimal. Darauf folgende Beimengungen von äquimolekularen Mengen O₂ zu dieser Mischung beschleunigen die Rk. erheblich. Die Deutung der Verss. beruht wie bei BONE u. WHEELER (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 77. 146; C. 1906. I. 898) auf der Annahme einer aktivierten Schicht von O₂ auf der NiO-Oberfläche, die mit ebenfalls aktiviertem CO reagiert, so daß nicht das Oxyd, sondern der aktivierte Sauerstoff die Hauptrolle bei der Verbrennung von CO zu CO₂ spielt. — Die Verss. mit CuO bei 170° bestätigen die Theorie der aktivierten Sauerstoffschicht. Die Red. des CuO bei Abwesenheit von O₂ durch eine (2CO + N₂)-Mischung verläuft im Gegensatz zu NiO mit erheblicher Geschwindigkeit. Diese Beobachtung ist analog der von BONE u. WHEELER (l. c.). Ebenso wie dort wird geschlossen, daß die katalyt. Verbrennung von brennbarem Gas u. O₂ über einer CuO-Oberfläche nicht nur dank der aktiven Sauerstoffschicht an der Oberfläche zustande kommt, sondern daß diese Schicht die katalysierende Oberfläche auch vor dem Angriff des reduzierenden Gases schützt. — Durch Verss. mit Harold Hartley wird gezeigt, daß auch N₂ auf die CuO-Oberfläche kondensiert wird u. die katalyt. Oberflächenwrkg. auf die Rk. außer Tätigkeit setzt. Das zeigt sich u. a. an der katalyt. Wrkg. von CuO, das 1. mit Luft, 2. mit O₂ u. 3. durch Evakuieren vorbehandelt wurde. Aus ihren Verss. schließen Vff., daß die aktive Sauerstoffschicht von mehr als monomolekularer Dicke ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 110. 16—34.)

HANTKE.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

B. Cabrera, *Der Magnetismus und die Atom- und Molekülstruktur*. Ausführliche Darlegung bereits früher (Scientia [2] 37. 307; C. 1925. II. 131) veröffentlichter Unterss. (Journ. de Physique et le Radium [6] 6. 241—58. 273—86. 1925.) HAASE.

A. C. Davies und Frank Horton, *Die Umwandlung der Elemente*. Zu den Ausführungen von SMITS (vgl. S. 824) bemerkt Vf., daß in seinem Institut bisher vergeblich die *Umwandlung von Pb in Tl* experimentell herbeizuführen versucht worden ist. Es erscheint dem Vf. jedenfalls, daß die Umwandlung leichter durch Eintritt eines Elektrons in den Kern als durch Ausstoßung eines Protons oder α -Teilchens aus dem Kern des Pb-Atoms experimentell möglich sein wird. Vf. knüpft daran theoret. Betrachtungen über den Mechanismus der Umwandlung der Elemente, Pb in Hg u. Tl u. Hg in Au. Im ersten Fall hält Vf. es für möglich, daß das Tl aus einem Isotop u. das Hg aus einem anderen Isotop des Pb entsteht. (Nature 117. 152. Englefield Green, Royal Holloway Coll.)

JOSEPHY.

Hawksworth Collins, *Die Struktur von Blei*. Vf. berechnet aus relativen Voll. u. Bildungswärmen die atomare Zus. des Pb zu Ca₄Na₂ = Cu₂Ca₂. (Chem. News 132. 85—89.)

JOSEPHY.

Mark v. Stackelberg, *Der Einfluß der Gebiete des „inneren Ausbaus“ der Atome im periodischen System auf die Ionenradien*. Vf. zeigt, daß die merkwürdigen Abstufungen der Ionenradien innerhalb der Gruppen des period. Systems sich aus

der Zunahme der Kernladung ergeben. Da die Elektronenschalen sich auf Quantenniveaus befinden, deren Radien mit dem Quadrat ihrer Nummer ansteigt, wäre ein starkes Ansteigen der Ionenradien innerhalb einer Gruppe zu erwarten. Dem wirkt aber die zunehmende Kernladung entgegen, die in den Gebieten des „inneren Ausbaus“ ihren Einfluß geltend machen kann, ohne durch Auftreten neuer Schalen kompensiert zu werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 342—48. 1925. Bonn, Univ.)
ULMANN.

Samuel K. Allison, *Bemerkung zu den L_{II} , L_{III} -Niveaus der Atome Si, P, S, Cl*. Durch Anwendung von Kombinationsmethoden ist es möglich, die Energiewerte der L_{II} , L_{III} -Niveaus der Atome Si, P, S u. Cl in verschiedenen Verbb. aus den bekannten Röntgenspektren zu berechnen. Die erhaltenen Werte (in Volt ausgedrückt) vergleicht Vf. mit Bestst. der Niveaus in den *Hydriden* dieser Element, welche durch HOLWECK (C. r. l'Acad. des sciences **180**. 658; C. **1925**. I. 2145) auf photoelektr. Wege erhalten worden sind. Es zeigt sich, daß die Niveaus der Hydride fast die gleichen Energiewerte besitzen wie die der Elemente selbst. Dagegen herrscht in dieser Beziehung zwischen den *Oxyden* u. den Elementen eine beträchtliche Differenz. (Journ. Washington Acad. of Sciences **16**. 7—10. Washington, CARNEGIE-Inst.)
ULMANN.

M. v. Laue, *Über die Röntgenstrahlinterferenzen an Mischkrystallen*. Vf. gibt eine mathemat. Ableitung der Röntgenstrahleninterferenzen an Mischkrystallen. Die Einzelheiten der Ableitung sind im Original ausführlich angegeben. (Ann. der Physik [4] **78**. 167—76. 1925.)
BECKER-ROSE.

E. W. James und W. A. Wood, *Die Krystallstruktur von Baryt, Cölestin und Anglesit*. Die röntgenograph. Unters. von $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, $KClO_4$ u. $KMnO_4$ zeigte, daß sämtliche Verbb. isomorph sind u. ein einfaches rhomb. Gitter mit der Raumgruppe V_h^{10} bilden. Das Elementarparallelepiped enthält 4 Moll. Die Kantenlängen der Elementarparallelepipede sind:

	a	b	c		a	b	c
$BaSO_4$	8,85	5,43	7,13	$KClO_4$	8,84	5,68	7,22
$SrSO_4$	8,36	5,36	6,84	$KMnO_4$	9,08	5,70	7,40
$PbSO_4$	8,45	5,38	6,93				

Die Atomanordnung wurde aus dem Strukturfaktor berechnet, indem nach HARTREE die zerstreute Wrkg. eines Ions als Funktion vom Gleitwinkel berechnet wurde. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **109**. 598—620. 1925. Manchester.)
BECKER-ROSE.

G. Natta, *Krystallstruktur der Hydroxyde des Cadmiums und Nickels*. Vf. untersucht $Cd(OH)_2$ u. $Ni(OH)_2$ röntgenograph. nach der Methode von DERBY-SCHERRER. Die für das $Cd(OH)_2$ erhaltenen Werte sind gefunden mit einer Antikathode von Fe mit den Wellen $\lambda(K_\alpha) = 1,934$ u. $\lambda(K_\beta) = 1,754$, die des $Ni(OH)_2$ mit einer Antikathode aus Nickel mit den Wellen $\lambda(K_\alpha) = 1,656$ u. $\lambda(K_\beta) = 1,693$. Aus diesen Werten ergibt sich, daß sowohl $Cd(OH)_2$ als auch $Ni(OH)_2$ zum rhomboedr. System gehören. Jeder Elementarkörper enthält ein Mol. $Cd(OH)_2$ bzw. $Ni(OH)_2$ mit den Dimensionen für $a = 3,47$ bzw. $3,07$. Das Vol. des Elementarkörpers ist für $Cd(OH)_2 = 49 \times 10^{-24}$ ccm u. für $Ni(OH)_2 = 37,6 \times 10^{-24}$ ccm. Die untersuchten Hydroxyde haben dieselbe Struktur wie die entsprechenden des Mg u. des Mn. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2**. 495—501. 1925.)
GOTTFRIED.

Egil Hylleraas, *Die Anordnung der Atome in den tetragonalen Krystallen Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2J_2 und Berechnung der optischen Doppelbrechung von Hg_2Cl_2* . Vf. bestimmte die Krystallstruktur der tetragonalen Mercurohalogenide nach dem Debye-Scherrer-Verf. Das Elementarparallelepiped enthält 4 Hg_2X_2 -Moll. u. besitzt die Kantenlängen:

	<i>a</i>	<i>c</i>
Hg_2Cl_2	6,30 Å	10,88 Å
Hg_2Br_2	6,61 „	11,16 „
Hg_2J_2	6,95 „	11,57 „

Die Struktur setzt sich aus zwei ineinander gestellten flächenzentrierten Hg-Gittern u. zwei ebensolchen Halogengittern zusammen, so daß ein Gitter von steinsalzhähnlichem Typus entsteht. Die Ausgangspunkte dieser 4 flächenzentrierten Gitter sind (00α) , $(00 - \alpha)$, $(00, \frac{1}{2} + \beta)$, $(00, \frac{1}{2} - \beta)$. Die Parameter sind angenähert $\alpha = \frac{1}{8}$, $\beta = \frac{1}{6}$. Unter der Annahme, daß das Hg_2Cl_2 -Gitter ein Ionengitter mit einfach geladenen Ionen ist, wird aus der Struktur für diese Verb. die Doppelbrechung berechnet u. gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten gefunden. Die berechneten Werte der Doppelbrechung waren besonders stark abhängig von dem Parameter β , welcher die Verschiebung der Cl-Atome gegeneinander diskutiert. Dies ist insofern verständlich, als die Cl-Ionen die Träger der Resonanzelektronen sind. (Physikal. Ztschr. 26. 811—14. 1925. Oslo.) BECKER.

R. J. Havighurst, *Röntgenstrahlenreflexion von Mercurijodid*. Vf. bestimmt mittels eines Ionisationsspektrometers unter Verwendung von W-K-Strahlung das Elementarparallelepiped des tetragonalen HgJ_2 . $a = 6,160$, $c = 12,340$ Å, 4 Moll. im Elementarparallelepiped, $D_{\text{ber.}}$ 6,405. Die Raumgruppe konnte nicht bestimmt werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 10. 556—58. 1925. HARVARD Univ.) BECKER.

B. B. Wilsey, *Röntgenstrahlenanalyse einiger Silberhaloidmischkristalle*. Mischkristalle von $AgCl$ u. $AgBr$ besitzen Steinsalztypus u. zeigen in jedem Mischungsverhältnis eine Gitterkonstante, welche eine lineare Funktion der molaren Zus. u. der Gitterkonstante der reinen Stoffe ist. Die meisten $AgBr$ - AgJ -Gemische zeigen zwei Gitter nebeneinander. Einmal das Gitter des $AgBr$ (Steinsalztypus), welches durch das Hinzutreten des AgJ eine leichte Erweiterung erfährt, das andere mal das AgJ -Gitter (hexagonal dichtest gepackt oder Diamantgitter), welches durch die Anwesenheit des $AgBr$ leicht verengt erscheint. Bei einem Mischungsverhältnis bis 70% AgJ überwiegt das Gitter von Steinsalztypus. Die Erweiterung des $AgBr$ -Gitters durch den Zutritt von AgJ geht den photograph. Eigenschaften solcher Emulsionen parallel. (Journ. Franklin Inst. 200. 739—46. 1925.) BECKER.

F. M. Jaeger, **P. Terpstra** und **H. G. K. Westenbrink**, *Über die Kristallstruktur des Germaniumtetrajodids*. GeJ_4 kristallisiert kub. mit 8 Moll. im Elementarparallelepiped. Die Gitterkonstante ist $a = 11,89$ Å. $D_{\text{ber.}}$ 4,534. Die Raumgruppe ist wahrscheinlich T_h^6 . Von den 32 J-Atomen des Elementarparallelepipeds sind 24 + 8 gleichwertig. Die Atomkoordinaten sind: 8 Ge ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$), ($-\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}$), ($\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, -\frac{1}{8}$), ($\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}$), ($-\frac{1}{8}, \frac{5}{8}, \frac{3}{8}$), ($\frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}$), ($\frac{3}{8}, -\frac{1}{8}, \frac{5}{8}$), ($\frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}$); 32 J ($0, 0, \frac{1}{4}$), ($\frac{1}{4}, 0, 0$), ($0, \frac{1}{4}, 0$), ($-\frac{1}{4}, 0, 0$), ($0, -\frac{1}{4}, 0$), ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}$), ($-\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$), ($\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$), ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$), ($\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0$), ($0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$), ($\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 0$), ($\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$), ($\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, 0$), ($0, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$), ($\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0$), ($0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), ($-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}$), ($\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{4}$), ($\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$), ($-\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$), ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$), ($\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$), ($\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$). Das Resultat steht in Übereinstimmung mit den Bestst. DICKINSONS (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 958; C. 1924. I. 546) am SnJ_4 . (Koniukl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 721—40. 1925. Groningen, Univ.) BECKER.

Wheeler P. Davey, *Die Gitterkonstante und Dichte von reinem Wolfram*. (Vgl. Physical Review [2] 25. 753; C. 1925. II. 1332.) Reines W-Pulver wird mit $NaCl$ u. Au als Vergleichssubstanz gemischt u. die Gitterkonstante mit Hilfe des Debye-Scherrer-Verf. bestimmt. Es ergab sich $a = 3,155 \pm 0,001$ Å, $D_{\text{ber.}}$ $19,32 \pm 0,02$. (Physical Review [2] 26. 736—38. 1925. Schenectady, Gen. Electric. Comp.) BECKER.

F. Krüger und A. Sacklowski, *Röntgenographische Untersuchungen von wasserstoffbeladenen Palladium-Silberlegierungen*. Es werden nach dem Bohlinischen Verf. Pd-H₂- u. Pd-Ag-H₂-Legierungen untersucht. Mit reinem Pd geht H₂ in eine feste Lsg. bis zu einem gewissen Sättigungswert ein, wobei wie bei allen Mischkristallen das Pd-Gitter erweitert wird. Durch Zusatz von Ag zum Pd werden ebenfalls Mischkristalle gebildet, wobei nach dem Vegardschen Additivitätsgesetz die Gitterkonstante sich vergrößert. Ist das Gitter eines Pd-Ag-Mischkristalles kleiner als das Gitter des gesätt. Palladiumwasserstoffes, so kann er noch H₂ adsorbieren. Denn die Menge des adsorbierbaren H₂ scheint nur von der möglichen Gittererweiterung abzuhängen. Mischkristalle mit 70% Ag zeigen ein gleich großes Gitter wie der gesätt. Palladiumwasserstoff. Von dieser Zus. an wird kein weiterer H₂ aufgenommen. (Ann. der Physik [4] **78**. 72—82. 1925. Greifswald, Univ.)
BECKER-ROSE.

G. Shearer, *Die Röntgenstrahlenanalyse organischer Verbindungen*. Vf. gibt eine kurze Übersicht über die Ergebnisse der Röntgenstrahlenunterss. von Kristallen organ. Verb. (Science Progress **20**. 450—60. London, DAVY FARADAY Res. Labor.)
JOSEPHY.

Stephen Harvey Piper, Dennis Brown und Stanley Dymont, *Röntgenstrahlenuntersuchung und Konstitution der Kohlenwasserstoffe aus Paraffinwachs*. Vf. bestimmen die Netzebenenabstände folgender KW-stoffe: C₂₂H₄₈, C₂₄H₅₀, C₂₆H₅₄, C₂₈H₅₈, C₂₉H₆₀, C₃₀H₆₂, C₃₁H₆₄, C₃₂H₆₆, C₃₄H₇₀. Der Netzebenenabstand nimmt mit steigendem Mol.-Gew. von 30,6 Å bei C₂₂H₄₈ auf 45,3 Å bei C₃₄H₇₀ zu u. ist eine lineare Funktion der C-Atomzahl. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2194—2200. 1925. Bristol, Univ.)
BECKER.

William G. Plummer, *Die Kristallstruktur von Hexachlorbenzol und Hexabrombenzol*. Vf. untersucht nach der Pulvermethode C₆Cl₆ u. C₆Br₆. Beide sind monoklin prismat. u. besitzen 2 Moll. im Elementarparallelepiped, welches der Raumgruppe C_{2h}⁴ angehört. Die Kantenlängen der Elementarparallelepiped sind:

	a	b	c	β	D _{gem.}
C ₆ Cl ₆	8,10 Å	3,86 Å	16,68 Å	116° 52'	2,044
C ₆ Br ₆	8,50 „	4,2 „	17,6 „	116° 28,5'	3,33

Das C₆Cl₆ bzw. C₆Br₆-Mol. ist zentrosymmetr. Ohne die Schwerpunkte der einzelnen Atome genau zu bestimmen, wird ein Modell des Gitters angegeben. (Philos. Magazine [6] **50**. 1214—20. 1925. Royal Inst.)
BECKER.

Kathleen Yardley, *Eine Röntgenstrahlenuntersuchung der Malein- und Fumarsäure*. Maleinsäure kristallisiert monoklin u. gehört der Raumgruppe C_{2h}⁵ an. Das Elementarparallelepiped enthält 4 Moll. u. besitzt die Abmessungen a = 7,49, b = 10,14, c = 7,12 Å; β = 117° 7'. Die Koordinaten der Schwerpunkte der 4 Moll. im Elementarparallelepiped sind (000), (1/2 v 1/2), (u 1/2 w), (u + 1/2, v + 1/2, w + 1/2). Die Parameter u, v, w, können nicht exakt berechnet werden, doch kann die Lage der Mol. u. ihre Atomanordnung angenähert aus Symmetriebetrachtungen u. aus der Intensitätsfolge bestimmter Reflexionen festgelegt werden. Die Projektion der so aufgestellten Atomanordnung des Elementarparallelepipeds auf die (100)-, (010)- u. (001)-Ebenen ist in Figuren wiedergegeben. Auch die Spaltbarkeit wird aus dem angenommenen Modell gut erklärt. Fumarsäure kristallisierte triklin mit 6 Moll. im Elementarparallelepiped. Die Netzebenenabstände der Grundflächen sind d₁₀₀ = 7,56, d₀₁₀ = 15,00, d₀₀₁ = 6,20 Å; α = 90° 40', β = 88° 30', γ = 89° 48'. Da ein triklin Elementarparallelepiped nur ein oder zwei gleichwertige Fundamentalbereiche enthalten kann, muß im festen Aggregatzustand eine Assoziation von 3 oder 6 C₂H₂(COOH)₂-Moll. zu einem Komplex stattgefunden haben, dessen C₂H₂(COOH)₂-Bestandteile aber sämtlich kristallo-

graph. ungleichwertig sein müssen. Diese Assoziation im festen Krystall wurde auch schon bei anderen Verbb. beobachtet. (Journ. Chem. Soc. London. 127. 2207—19. 1925. Royal Inst.) BECKER.

O. L. Sponsler, *Röntgenstrahl-Beugungsaufnahmen von Pflanzenmaterialien*. Vf. untersucht nach dem Debye-Scherrerverf. *Cellulose* (Ramie), *Hemicellulose* (Phytelephas), *Stärke* (Kartoffel u. Getreide), welche sämtlich krystallin. sind u. ähnliche Röntgenogramme geben. Das Vol. einer $C_6H_{10}O_6$ -Gruppe, welche in Stärkekörnern u. Pflanzenfasern den Elementarkörper zu bilden scheint, wird zu $6 \times 5,5 \times 5 \text{ \AA}$ berechnet. (Science 62. 547—48. 1925. Los Angeles, Calif.) BECKER-ROSE.

Max Morand, *Über die Gesetzmäßigkeiten der positiven Emission in einer neuen Metallröhre mit erhitzter Anode*. In einer früheren Unters. des Vf. (vgl. Journ. de Physique et le Radium [6] 5. 105; C. 1924. II. 1051) wurde eine Röhre zur Herst. von Anodenstrahlen beschrieben, die aus Glas gefertigt war; die Anode bestand aus einer Pt-Spitze, die mit Li-Halogenid überzogen wurde. Da die zur Unters. der Gesetzmäßigkeiten der Emission notwendigen großen Potentialänderungen bei einem Glasrohr schwer auszuführen sind, wird das Rohr nunmehr aus Metall gefertigt, das Potentialdifferenzen bis zu 100000 V bequem aushält. Vf. untersucht die Abhängigkeit der Ausbeute an positiven Strahlen von der angelegten Spannung. Die Ausbeute hängt außer von der Spannung von der Temp. der durch eine Hilfs-Spannung erhitzten Anoden u. von der Natur des Anodenüberzuges (Mischung von LiCl, LiBr u. LiJ) ab. Die Stromspannungskurven für verschiedene Temp. sind einander ähnlich. Unterhalb einer bestimmten Spannung V_0 , die von der Form der Anode, ihrer Temp. u. ihrem Abstand von der Kathode abhängt, werden keine positiven Strahlen ausgesandt. Dann folgt ein Bereich, in dem die Beziehung: $i = k(V - V_0)^{3/2}$ erfüllt ist. Schließlich steigt die Ausbeute stärker an u. erreicht einen konstanten Wert. Nunmehr ändert sich das Verh. der Röhre vollständig, sie arbeitet jetzt bei konstantem Potential V_1 , das vom Abstand der Elektroden abhängt. Das Potentialgefälle in der Röhre ist gleichmäßig mit Ausnahme in der Nachbarschaft der Anode; dort befindet sich ein ungewöhnlich großer Abfall. Vf. gibt noch eine kurze Deutung seiner experimentellen Ergebnisse. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 544—45. 1925.) STEINER.

Herbert E. Ives, *Über die positive Strahlung in Alkalimetalldämpfe enthaltenden Vakuum-Thermo-Ionenröhren*. Durch einen erhitzten W-Draht läßt sich eine Strahlung positiver Elektrizität in Röhren erzeugen, die den Dampf eines Alkalimetalles enthalten. Die Träger dieser Elektrizität sind positiv ionisierte Alkalimetall-Partikel. Die Strahlung beginnt bei der Temp. des W-Drahtes, bei der sich kein Belag von Alkalimetall mehr auf ihm halten kann. Die obere Temp.-Grenze zur Beobachtung der reinen positiven Strahlung ist durch die Eigenemission von Elektronen seitens des W-Drahtes gegeben. Vf. bestimmt die Masse der Ionen nach der Formel:

$$i^{1/2} = k(e/m)^{1/2}(l/r)^{3/2}V,$$

worin i die Stromintensität, l die Länge, r den Radius des dem W-Draht koaxialen Auffangzylinders aus Pt, u. V die angelegte Spannung bedeuten. Es ergibt sich, daß die Masse mit steigender Temp. des Alkalimetalldampfes bis zur atomaren abnimmt. Eine Ausnahme macht das Na, bei dem kleinere als zweiatomige Werte für die Ionenmasse nicht erreicht werden. Vf. erklärt dieses abweichende Verh. aus der hohen Ionisierungsspannung für das Na-Einzelatom. Als unabhängige Kontrolle für die Massenbest. dient die Ablenkbarkeit der Strahlung im magnet. Feld bis zu 1600 Gauß. Es ergibt sich die gleiche Abhängigkeit der Masse vom Dampfdruck. Befindet man sich in dem Temp.-Gebiet, in dem mit Sicherheit die Einzelatome als Träger der Ladung betrachtet werden können u. macht man gleichzeitig die Annahme, daß jedem Atom beim Aufprall auf den W-Draht ein Elektron

entrissen wird, so kann man aus der Intensität des positiven Stromes den *Dampfdruck der Alkalimetalle* nach der Formel:
$$p = \frac{(2\pi\mu M k T)^{1/2}}{e} \cdot i$$
 errechnen; hierin bedeuten p = Druck in Dyn/qcm, μ = Masse des H-Atoms, M = At.-Gew., k = Boltzmann'sche Gaskonst., e = Ladung des Elektrons, i = Stromintensität pro Flächeneinheit des Drahtes. Man gelangt so zu Dampfdruckwerten, die sich den besten Bestst. aus der Literatur vorzüglich anschließen. Vf. erklärt die positive Strahlung unter Annahme einer besonderen Anziehungskraft des W-Drahtes für die freien Elektronen, die aus der therm. Dissoziation des Metaldampfes stammen. (Journ. Franklin Inst. 201. 47—69.) HEIMANN.

C. T. Kwei, *Die Charakteristiken und Spektren der Niederspannungsbögen in H₂, N₂ und in Gemischen von H₂ mit Hg und N₂*. Vf. untersucht die Charakteristik, vor allem die Zünd- u. Löschpotentiale von Niederspannungsbögen in H₂, N₂ u. Gemischen dieser Gase mit u. ohne Ggw. von Hg bei niedrigen Gasdrucken. Die Entladungsröhre ist kugelförmig u. enthält eine Scheibenelektrode aus Ni, einen W-Glühdraht, Quarzfenster zur spektroskop. Beobachtung u. einen Ansatz zur Aufnahme von fl. Hg. Nach Berücksichtigung der Korrekturen für Spannungsabfall im Glühdraht u. Austrittsgeschwindigkeiten der Elektronen (mittels eines Voltmeters von hohem Widerstand) lassen sich ziemlich konstante Werte für die Löschpotentiale erzielen. Mit reinem H₂ treten keine Oscillationen der Spannung auf: der Bogen verlischt bei 16,2 Volt, dem Ionisierungspotential des H₂; das Ionisierungspotential des Hg-Atoms ergibt sich zu 13,7 Volt, wenn man die $^{2/3}$ -Potenz der Stromstärke gegen die Spannung aufträgt. Etwa 0,5 Volt sind — entsprechend dem Kontaktpotential von diesen Werten abzuziehen. Bei reinem N₂ entspricht das Löschpotential 16,2 Volt nicht dem Ionisierungspotential, da unterhalb 16,9 Volt, dem wahren Ionisierungspotential, Oscillationen auftreten; letztere werden mittels des Oscillographen festgestellt. In Gemischen von H₂ mit Hg wird das ganze Gebiet von 0,1—3 mm H₂-Druck bei Heizung des Hg von Zimmertemp. bis 100° untersucht. Unterhalb eines krit., vom Hg-Druck abhängigen H₂-Druckes lassen sich Oscillationen von zweierlei Art feststellen. Bei nicht zu heißem Glühdraht, 0,8 mm H₂-Druck u. Hg-Temp. = 20° beobachtet man 2 Zünd- u. 2 Löschpotentiale. Die Kurve ist reversibel bzgl. des 2. Löschpotentials. Die Differenz zwischen beiden Zündpotentialen beträgt 10,4 Volt = Ionisierungspotential des Hg. Bei Feststellung eines einzigen Löschpotentials sinkt es mit abnehmendem H₂-Druck u. stellt einen Mittelwert aus den Löschpotentialen in beiden reinen Gasen dar. Gemische von H₂ u. N₂ verhalten sich ähnlich wie die Gemische mit Hg. Das Löschpotential erreicht für gleiche Drucke von H₂ u. N₂ einen Minimalwert. Unter gewissen Bedingungen lassen sich 2 Zündpotentiale (3 Volt Differenz) u. 2 Löschpotentiale feststellen; ebenso erhält man Oscillationen von zweierlei Art. Ein bei 22,7 Volt beobachtetes Löschpotential scheint ein krit. Potential des N₂ zu sein. Vf. berichtet weiterhin über spektroskop. Beobachtungen der Leuchterscheinungen der Niederspannungsbögen. Neben anderen Feststellungen über die Art der zur Emission kommenden Linien findet Vf. Anzeichen dafür, daß die ultraviolette, bei einem krit. Potential von 22,5 Volt auftretende Bande des Ammoniaks einem Mol. NH_x zuzuschreiben ist, wobei x vermutlich = 3 ist u. daß die, lediglich in Ggw. von O₂ emittierte „Schusterbande“ einem Mol. N_xH₇O_x, vermutlich NH₄OH zuzuschreiben ist. Letztere Bande tritt nur bei Spannungen auf, die noch höher als das krit. Potential des „aktiven Stickstoffs“ (70 Volt) liegen. (Physical Review [2] 26. 537 bis 560. 1925. Princeton, New Jersey.) FRANKENBURGER.

Wilhelm Groth, *Eine besondere Form der Glimmentladung im transversalen Magnetfeld*. (Ann. der Physik [4] 78. 680—96. 1925. Kiel, Phys. Inst. der Univ.) HANTKE.

Georges Fournier, *Über die Halbwertszeit von Radium E*. In Abweichung von dem bisher angenommenen Wert von 4,85 Tagen hatte BASTINGS (Philos. Magazine [6] 48. 1075; C. 1925. I. 1476) die Halbwertszeit von Ra E auf $4,985 \pm 0,004$ Tage bestimmt. Vf. teilt nun mit, daß seine an 3 verschiedenen Ra E-Präparaten ausgeführten Unterss. doch wieder den alten Wert ergeben. Vf. hat seine Messungen über 5—9 Halbwertszeiten erstreckt, nach 2 Monaten die von Spuren von Ra D herrührende Aktivität bestimmt u. seine vorher gefundenen Aktivitäten entsprechend korrigiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 502—4. 1925.) PHILIPP.

St. Maracineanu, *Spezielle Wirkungen der Sonne auf die Radioaktivität des Bleis und des Urans*. Über dem von Vf. gefundenen Einfluß der Sonnenstrahlen auf den radioaktiven Zerfall (Bull. Section scient. Acad. Roumaine 9. 1; C. 1925. II. 5) macht Vf. noch folgende Angaben. Die Wrkg. soll besonders stark sein, wenn die exponierte Substanz sich auf einem Isolator befindet. Die einmal von den Sonnenstrahlen hervorgerufene Erregung hält sich monatelang. Pb ist am stärksten erregbar. Die von Pb ausgesandte Strahlung bringt auf einem ZnS-Schirm starke Szintillationen hervor, ähnlich denen, die von α -Strahlen herrühren. Die Zahl der Szintillationen steht im Einklang mit dem vom selben Objekt hervorgerufenen Ionisationsstrom. — Beim U hatte Frau CURIE seit langem eine unregelmäßige leichte Schwankung der Aktivität (2—3%) beobachtet. Vf. will diese Erscheinung auch auf den Einfluß der Sonnenstrahlen zurückführen. Nach der Exposition zeigte Uranoxyd (2 Monate hindurch gemessen) 12% bzw. 22% Schwankung, je nachdem, ob Pb oder Glas als Unterlage verwandt wurde. In letzterem Falle erhöhte sich die Schwankung sogar auf 50%, wenn gleichzeitig eine schwache Beschießung mit α -Teilchen von Po stattfand. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 774—76. 1925.) PHILIPP.

William D. Harkins und W. G. Guy, *Die Radioaktivität von Kalium, Rubidium und anderen Elementen*. Mit Hilfe eines empfindlichen App., bei dem der natürliche Abfall einer großen Ionisationskammer, in der sich das zu untersuchende Präparat befindet, durch Kombination mit einer kleinen Kammer, die in Al-Folie eingeschlossenes U_3O_8 enthält, kompensiert wird, wird die Radioaktivität von K u. Rb sicher nachgewiesen. Die Strahlung von Rb-Salzen ist 10—15-mal schwächer als die von K-Salzen u. wahrscheinlich heterogener. Die Absorptionskoeffizienten in Al sind höher als die in der Literatur angegebenen Werte. Die Aktivität der Salze von Na, Ca, Ba, Sr, C, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, Ag u. Zn u. der Elemente Ta, W, La, Sc, As, Sn, Au, Sb, Al u. Hg kann noch nicht $\frac{1}{300}$ derjenigen des K betragen. Die Aktivität der K-Salze ist dem Gehalt an K direkt proportional. Vf. nehmen als Ursprung seiner Radioaktivität die Ggw. eines Isotopen vom At.-Gew. 40 oder 41 an, daß unter Abgabe von β -Strahlung in das betreffende Ca-Isotop übergeht. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 628—30. 1925. Chicago, Univ.) KRÜ.

Ernst Brummer, *Gesetzmäßigkeit in den Wirkungen der elektromagnetischen Wellen. Kernzerstörende Wirkung*. Vf. gibt einen Überblick über die Wrkgg. der elektromagnet. Wellen auf Molekeln, Ionen u. Elektronen u. leitet daraus die Gesetzmäßigkeit ab, daß sich mit abnehmender Wellenlänge der Ort der Wrkg. in die Nähe der Atomkerne verschiebt. Demnach ist, da man zwischen dem Atomkern u. den übrigen Teilen der Materie keinen wesentlichen Unterschied machen kann, zu erwarten, daß mit weiterhin abnehmender Wellenlänge sich die Wrkg. der elektromagnet. Wellen von den äußeren Teilen der Materie auf den Atomkern verschoben wird, d. h. daß ihnen eine kernzerstörende Wrkg. zukommt, die bei den bisher bekannten Strahlen jedoch nicht auffindbar ist. Er berechnet aus der zur Zertrümmerung einiger Atomkerne erforderlichen Energie der α -Strahlteilchen, daß die aktive Wellenlänge von der Größenordnung $\lambda = 10^{-11}$ cm ist. Die Berechnung unter Zugrundelegung des Massendefektes führt zu nahezu demselben Werte. Beim

He ist die aktive Wellenlänge von der Größenordnung $\lambda = 10^{-12}$ cm, also erheblich kleiner. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 7—13. Budapest.) BÜTGER.

E. Goldstein, *Über sekundäre Magnetkanalstrahlen*. Stoßen zwei verschiedene weite Teile eines Entladungsgefäßes aneinander u. tritt dabei in Richtung Anode → Kathode eine Verengung ein, so treten bei genügender Gasverdünnung die sogenannten Striktionskathodenstrahlen auf. (Vom Vf. bereits 1876 gefunden.) Ganz analog fanden GEHRCKE u. REICHENHEIM (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 10. 217; C. 1908. I. 2008) bei ihren Arbeiten über Anodenstrahlen positive Striktionsstrahlen, wenn sie dem Gas im Entladungsgefäß etwas Joddampf hinzufügten. Dem Vf. ist es nun unter Zuhilfenahme eines Magnetfeldes gelungen, auch bei Verwendung von ganz reinen Gasen positive Striktionsstrahlen zu erhalten. Die Strahlen zeigen unter geeigneten Bedingungen sehr große Apertur. Innerhalb dieser Apertur wandert bei geänderter Richtung des Magnetfeldes nur die Intensität der Strahlen. Die Richtung der vom Vf. „positive Magnetstriktionsstrahlen“ oder „pos. M.-S.-Strahlen“ genannten Strahlen soll dabei ungeändert bleiben. (Ztschr. f. Physik 34. 893—97. 1925. Berlin-Schöneberg, Lab. d. Univ.-Sternwarte.) PHILIPP.

Richard Conrad, *Über die Streuungsabsorption von Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff und Helium*. Es wurde mit der Durchströmungsmethode nach WIEN gearbeitet. Der H_2 wurde durch Elektrolyse von verd. H_2SO_4 hergestellt u. über P_2O_5 getrocknet. Das He wurde vom Bureau of Mines, Department of Interior, Washington U. S. A. in Bomben zur Verfügung gestellt. In der Hauptsache wurden die Verss. bei vier verschiedenen Potentialen u. bei Drucken von 0,0015—0,017 mm Hg durchgeführt. Es zeigt sich, daß die Absorption der Kanalstrahlen beim Durchgang durch H_2 u. He unterhalb eines Druckes von 0,05 mm Hg u. für Geschwindigkeiten von der Größenordnung $2,10^8$ cm/Sek. überwiegend durch Streuung verursacht wird. Auf Grund der elementaren Streuungsformeln wird ein Näherungsverfahren angegeben zur Berücksichtigung des endlichen Öffnungswinkels des Kanalstrahlbündels. Es wird experimentell festgestellt, daß der Streuungsexponent für H-Kanalstrahlen in H_2 u. He direkt proportional dem Druck u. umgekehrt für H proportional der 4. Potenz der Strahlgeschwindigkeit unterhalb eines Druckes von $20 \cdot 10^{-3}$ mm Hg zunimmt. (Ztschr. f. Physik 35. 73—99. 1925. Freiburg i. Br.) K. WOLF.

Otto Hahn und Lise Meitner, *Die β -Strahlspektren von Radioactinium und seinen Zerfallsprodukten*. Die Vff. haben mit dem von MEITNER (Ztschr. f. Physik 11. 35; C. 1923. I. 999) beschriebenen App. das β -Strahlspektrum des RaAc, getrennt von seinen Zerfallsprodd. photographiert u. durch Wiederholung der Aufnahmen zu verschiedenen Zeiten eine mit der Neubildung der Zerfallsprodd. parallel gehende Veränderung des Spektrums feststellen können, die eine Zuordnung der β -Strahllinien zum RaAc bzw. zu seinen Zerfallsprodd., AcX u. akt. Nd., ermöglichte. Zur Kontrolle sind auch die Spektren von reinem AcX + akt. Nd. u. von akt. Nd. allein aufgenommen worden. Es konnten beim RaAc, AcX u. akt. Nd. bzw. 49, 21 u. 9 Linien ausgemessen werden, deren H_e -Werte bzw. zwischen 378 u. 2010, 524 u. 1880, 734 u. 2772 lagen. Das Spektrum des akt. Nd. ist sicher noch sehr unvollständig, da bei der kurzen Halbwertszeit von 36 Min. zur Erzeugung wirklich deutlicher Spektren sehr starke Präparate erforderlich gewesen wären. — Bei der Beschreibung der zur Herst. der Präparate verwandten Methoden betonen Vff. besonders die Schwierigkeit, das RaAc aus dem Ac frei von allen Zerfallsprodd. in möglichst gewichtsloser Form chem. abzutrennen u. dann elektrolytisch auf einen sehr dünnen Draht niederzuschlagen. Die Ausbeute bei der Elektrolyse schwankte zwischen 40 und 60%. Die gewonnenen RaAc-Präparate enthielten höchstens 0,5% AcX. (Ztschr. f. Physik 34. 795—806. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chemie.) PHILIPP.

Lise Meitner, *Die γ -Strahlung der Actiniumreihe und der Nachweis, daß die γ -Strahlen erst nach erfolgtem Atomzerfall emittiert werden.* In der vorst. referierten Arbeit ist HAHN u. MEITNER durch Verwendung von sehr dünnen Strahlenquellen eine recht genaue Ausmessung der β -Strahlenspektren der Ac-Reihe gelungen. An Hand dieser Resultate kann Vf. nunmehr den Beweis für ihre früher (Ztschr. f. Physik 26. 169; C. 1924. II. 1770) gegebene Vorstellung erbringen, daß die γ -Strahlen erst nach erfolgtem Atomzerfall emittiert werden. Vf. kann von den 49 β -Strahlgruppen des RaAc 33 als von 10 Kern- γ -Strahlen ausgelöst u. 4 weitere Gruppen als Photoeffekte der K_{α_1} - u. K_{α_2} -Linie deuten. Diese Deutung ist durch die Beziehung ermöglicht, daß die Energie der γ -Strahlung gleich der Energie des sekundär ausgelösten β -Strahles ist, vermehrt um die Energie, die nötig war, dieses Elektron aus dem Atomverband zu befreien. Diese Ablösungsarbeit ist durch das betreffende Niveau, aus welchem das Elektron stammt, u. durch die Ordnungszahl Z des Atoms bestimmt. Es zeigt sich nun, daß bei Einsetzung der dem zerfallenen Atom (AcX; $Z = 88$) entsprechenden Ablösungsarbeit nur Abweichungen auftreten, die keinen systemat. Gang zeigen u. innerhalb der Meßfehler liegen, die für $Z = 90$ (RaAc) erhaltenen Werte jedoch einen deutlichen Gang u. bedeutend größere Abweichungen aufweisen. Entsprechend ergibt sich beim AcX, wo von den 21 ausgemessenen β -Strahlgruppen 12 als Photoeffekte von 5 γ -Linien u. 2 als von der K_{α} -Strahlung herrührend gedeutet werden können, daß die ausgelösten sekundären β -Strahlen aus dem zerfallenen Atom (AcEm, $Z = 86$) stammen. Dadurch ist aber nach unserer Auffassung über die Auslösung eines Photoeffektes auch der Beweis geführt, daß die γ -Strahlen nach dem Zerfall ausgesandt werden. — Vf. weist ferner darauf hin, daß man den Photoeffekt im eigenen Atom statt durch wirkliche Absorption der γ -Strahlung richtiger auf strahlungslose Quantenübergänge entsprechend zuerst von SMEKAL u. ROSSELAND entwickelten Vorstellungen zurückführt. Dieser inneratomist. Photoeffekt erfolgt bei großer Energie der γ -Strahlen, wenn mehrfache Niveaus vorhanden sind, wesentlich nur im Niveau mit der größten Ablösungsarbeit, also bei den L -Niveaus im L_I -Niveau. Schließlich schätzt Vf. aus den vorliegenden Messungen, daß die Wahrscheinlichkeit der inneratomist. Absorption der K -Strahlung für die Ordnungszahlen $Z = 86$ u. 88 etwa 10% betragen müßte. (Ztschr. f. Physik 34. 807—18. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.)

PHILIPP.

Fritz Kirchner, *Über die Leuchtdauer der Röntgenstrahlen.* Vf. verwendet die Wiechertsche Methode der direkten Messung der Kathodenstrahlengeschwindigkeit in etwas modifizierter Form zur Messung der Leuchtdauer von Röntgenstrahlen. Dabei ergibt sich, daß die Abklingungszeit von Röntgenstrahlen von etwa 2 \AA (K_{α} -Strahlung von Fe) zusammen mit der zur Auslösung eines Photoelektrons erforderlichen Zeit kleiner als $4 \cdot 10^{-10}$ Sek. sein muß. Dieselbe Größenordnung ergibt sich für die Zeitdauer der Auslösung von Sekundärelektronen durch primäre Kathodenstrahlen. Bis auf eine Belichtungsdauer von 10^{-9} Sek. ist die Ausbeute an Photoelektronen bei Röntgenstrahlen unabhängig von der Belichtungszeit. Photoelektronen, welche an einer Metalloberfläche ausgelöst sind, verschwinden unter dem Einfluß eines rücktreibenden elektr. Feldes nicht momentan. Sie besitzen eine Verweilzeit von etwa 10^{-9} Sek. (Ann. der Physik [4] 78. 277 bis 304. 1925. München, Univ.)

BECKER.

D. B. Mair, *Der Krystall als Beugungsgitter.* Vf. zeigt, daß der Krystall als Beugungsgitter zur Messung der Wellenlängen von Röntgenstrahlen eine hübsche Illustration für die Vektoranalysis bildet. (Nature 117. 157—58.)

JOSEPHY.

G. Hagen, *Versuche über den Comptoneffekt.* Zur experimentellen Prüfung des Comptoneffektes wird Mo-, Rh-, Ag-, Ta- u. W-Strahlung an Li, Mg u. Paraffin gestreut u. die Streustrahlung unter verschiedenen Winkeln spektroskop. gemessen.

Bei Verwendung von Mo-, Rh- u. Ag-Strahlung ergab sich Übereinstimmung mit der Theorie. Jedoch bei der härteren Ta- u. W-Strahlung war keinerlei Compton-effekt nachweisbar. (Ann. der Physik [4] 78. 407—20. 1925. München.) BECKER.

F. Kirchner, *Bemerkung zur vorstehenden Arbeit von G. Hagen*. Vf. glaubt aus den Verss. von HAGEN (vorst. Ref.) noch nicht den Schluß ziehen zu können, daß der Comptoneffekt bei Ta- u. W-Strahlung nicht existiert. (Ann. der Physik [4] 78. 421—22. 1925. München, Univ.) BECKER.

Jesse W. M. Du Mond, *Ein neuer Versuch zur Prüfung des Comptoneffektes*. Um die Belichtungszeiten beim Nachweis des Comptoneffektes herabzusetzen, konstruiert Vf. eine Röntgenröhre, welche in unmittelbarer Nähe der Antikathode einen Metallbehälter mit dem Streustrahler u. dem Gitterkristall enthält. Dadurch wird die Intensität der zerstreuten Strahlung derart gesteigert, daß man beim photograph. Nachweis des Comptoneffektes mit Belichtungszeiten von 40 Min. auskommt. (Nature 116. 937. 1925. Pasadena [Cal.], Inst. of Techn.) BECKER.

H. M. Sharp, *Eine Präzisionsmessung der Wellenlängenänderung gestreuter Röntgenstrahlen*. Vf. weist die Comptonverschiebung bei der Streuung von K-Mo- u. K-Zr-Strahlung an Paraffin nach. Die gemessene Verschiebung stimmt mit der berechneten überein. Die Comptonverschiebung kann auch zur Berechnung der Masse eines Elektrons benutzt werden. Es ergab sich $m = 8,99 \pm 0,039 \cdot 10^{-28}$ g. (Physical Review [2] 26. 691—96. 1925. Chicago, Univ.) BECKER.

Helmuth Kulenkampff, *Bemerkung über die Reflexion von Röntgenstrahlen an Bromkaliumkristallen*. Vf. prüft die Verss. über die selektive Reflexion von Röntgenstrahlen in KBr-Kristallen von CLARK u. DUANE (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 126; C. 1923. III. 104) nach, indem er einen Schneidenspektrographen, Cu-Strahlung u. gute KBr-Kristalle verwendet. Es ließ sich jedoch ebensowenig eine selektive Reflexion der Br-Strahlung nachweisen wie bei den früheren Verss. von WALTER (Ztschr. f. Physik 20. 257; C. 1924. I. 1149) mit dem Drehkristallverf. (Physikal. Ztschr. 26. 657—58. 1925. München, Techn. Hochschule.) BECKER.

Axel Larsson, *Experimentelle Untersuchung über Brechung und Dispersion der Röntgenstrahlen bei Krystallreflexion in Glimmer*. Zur Messung des Glanzwinkels mit Röntgenstrahlen in verschiedenen Ordnungen bei einem Glimmerkristall wurde der Siegbahnische Vakuumspektrograph benützt. Der Glanzwinkel, welcher für die Spektrallinien CuK_α , VK_α , $\text{SnL}_{\beta 1}$, $\text{KK}_{\beta 1}$, MoL_β , SiK_α u. AlK_α bestimmt wurde, berechnet sich zu $\varphi = 0,25 [4\varphi_0 + 180/\pi \times a/R]$, worin a den Abstand der Spektrallinien in mm bei doppelseitiger Aufnahme, φ_0 die Drehung des Plattenhalters zwischen beiden Expositionen, welche mit einem Okularmikrometer auf einer Präzisionsskala mit 2 Mikroskopen bestimmt wurde u. R den Radius des Spektrographen bedeutet. Es wurden Abweichungen vom einfachen Bragg'schen Gesetz gefunden, die als ein Brechungsphänomen der Kristallfläche zu betrachten sind. Der Brechungsindex für verschiedene Wellenlängen wurde bestimmt. Er beträgt im Mittel $\delta \cdot 10^6$ für CuK_α 9,35, $\text{VK}_{\alpha 1}$ 26,4, $\text{SnL}_{\beta 1}$ 49,2, $\text{KK}_{\beta 1}$ 51,4, $\text{MoL}_{\beta 1}$ 106,5, SiK_α 186,2, AlK_α 249. Für die n. Dispersion der Röntgenstrahlen gilt dasselbe Gesetz wie innerhalb des opt. Gebiets. (Ztschr. f. Physik 35. 401—10. Upsala, Univ.) ENSZLIN.

D. H. Loughridge, *Die Austrittsrichtung der Photoelektronen, welche durch Röntgenstrahlen angeregt werden*. Stereoskop. Aufnahmen von Photoelektronen, welche durch K-Mo-Strahlung ausgelöst wurden, ergeben als wahrscheinlichsten Winkel zwischen Austrittsrichtung u. Primärstrahl etwa 70°. (Physical Review [2] 26. 697—700. 1925. Pasadena [Cal.], Inst. of Technology.) BECKER.

T. E. Aurén, *Messungen der absoluten Intensität von Röntgenstrahlen*. Vf. beschreibt eine Versuchsanordnung, mittels welcher die absolute Intensität von

Röntgenstrahlen durch die Erwärmung gemessen werden kann, die bei der Absorption von Röntgenstrahlen in Metallen auftritt. Verss. mit Cu, Ag u. Pb als absorbierende Medien ergeben, daß die Art des Metalls für die absoluten Energiemessungen ohne Einfluß ist. Die Messungen wurden mit konstanter u. variabler Spannung vorgenommen u. gefunden, daß die Intensität der filtrierten Strahlung pro qcm/sec in 1 m Entfernung von der Antikathode bei einer Stromstärke von 1 Milliampère durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$\text{bei streng konstanter Spannung } J = 0,0055 V^2 - 12,7,$$

$$\text{bei variabler Spannung } \dots J = 0,0041 V^2 - 2,0,$$

wenn V in Kilovolt ausgedrückt wird. Die totale Intensität eines kontinuierlichen Röntgenstrahlenbündels, welches durch eine Al-Folie von der Dicke d filtriert wird, ist $J = J_0 e^{-m a^n}$, wenn J_0 die Anfangsintensität u. m u. n Konstanten sind. Energiemessungen des Vfs. zeigen, daß die Energie, welche notwendig ist, um ein Ion zu erzeugen, mit zunehmender Wellenlänge der primären Röntgenstrahlung keine Änderung erfährt. (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 6. Nr. 13. 1—23. 1925. Stockholm, Nobel-Inst.)

BECKER.

G. W. C. Kaye, *Röntgenstrahlen in der Industrie*. Allgemeine Übersicht. (Nature 117. 123—26.)

JOSEPHY.

J. Stark, *Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen den chemischen Elementen im Effekt des elektrischen Feldes auf ihre Serienlinien*. Vf. stellt auf Grund spektroskop. Versuchsmaterials Regeln auf über den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Wasserstoffdifferenz (d. h. der Differenz der Laufzahl der Serienlinie eines Elements gegen die Laufzahl der Wasserstoff-Serienlinie gleicher Nummer) u. dem Starkeffekt für die entsprechenden Serienlinien chem. Elemente. Es zeigt sich, daß bei den Linien der scharfen, fast scharfen u. diffusen Serien der schweren Elemente der Effekt $\Delta\lambda$ eines elektr. Feldes dasselbe Vorzeichen wie die Wasserstoffdifferenz ihrer Laufzahlen hat u. innerhalb einer Serienart für verschiedene Elemente um so kleiner ist, je größer die zugeordnete Wasserstoffdifferenz ist. Vf. bringt eine atomtheoret. Deutung für diese u. verwandte spektroskop. Regeln. (Ann. der Physik [4] 78. 425—33. 1925. Ullersricht bei Weiden i. d. Oberpfalz.)

FRANKENBURGER.

J. Becquerel, **H. Kamerlingh Onnes** und **W. J. de Haas**, *Die Absorptionsbanden der Verbindungen der seltenen Erden, ihre Änderung durch das magnetische Feld und die magnetische Drehung der Polarisationssebene bei sehr tiefen Temperaturen*. Die Verss. beziehen sich auf 4 opt. einachsige Krystalle: *Xenotim* [(Y, Er, Ce)PO₄], *Tysonit* [(Ce, La, Nd + Pr)F₃], *Parisit* [(Ce, La, Nd + Pr)CaF₂(CO₃)₃], *Bastnäsit* [(Ce, La, Nd + Pr)₂(CO₃)₃(Ce, La, Nd + Pr)F₃]. Es ergaben sich folgende allgemeine Resultate: 1. Effekt der Temp. Beim Kp. von He (4,2° K.) sind die Spektren einfacher; manche Banden, die bei tieferen Temp. durch ein Absorptionsmaximum gingen u. die noch bei 14° K. sichtbar bleiben, sind ganz verschwunden. 2. Spaltung der Banden in einem magnet. Feld. Vf. untersuchten bis 4,2° K. den Einfluß eines magnet. Feldes auf die Absorptionsbanden. Eine merkwürdige Erscheinung ist die Verschärfung der Dissymmetrie in Intensität der Komponenten, die entgegengesetzten kreisförmigen Schwingungen entsprechen. Bis zur Temp. 14° K. scheint es Regel zu sein, daß die allgemeine Richtung der Dissymmetrie in einer Verstärkung der kurzen Wellenlängenkomponenten bestand. Unter den Dissymmetrien entgegengesetzter Richtung, die bei gewöhnlicher Temp. oder noch bei der Temp. fl. Luft sichtbar waren, hatten die meisten ihre Richtung geändert bei Kp. u. Gefrierpunkt von fl. H₂, andere waren in Größe verringert, so daß ein Vorzeichenwechsel bei noch tieferen Temp. zu erwarten war. 3. Magnet. Drehung der Polarisationssebene. Für Parisit ist die magnet. Drehung 4mal größer bei

20° als bei 80° K. u. sie steigt nochmals bis zum vierfachen, wenn die Temp. bis 4,2° K. erniedrigt wird. Bastnäsit zeigt eine Zunahme von derselben Größenordnung wie für Tynosit u. Parisit. Die drei Krystalle haben ihren Paramagnetismus denselben Elementen: Nd. u. Pr zu verdanken. Für Xenotim sind die Erscheinungen verwickelter. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 1179—91. 1925. Leiden.) K. WOLF.

H. Kopfermann und **R. Ladenburg**, *Elektrooptische Untersuchungen am Natriumdampf. Anomale elektrische Doppelbrechung; Starkeffekt an der Resonanzstrahlung.* (Vgl. Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1925. 420; C. 1925. II. 2129.) Ausführlicher Bericht über in der Hauptsache bereits früher veröffentlichte Verss. Der Unterschied der Verschiebung der Schwerpunkte der π - u. σ -Komponente aus der Größe der Doppelbrechung u. der der Messung der magnet. Drehung der Polarisationsenebene wird zu etwa 0,001 Å-E. bei 30 000 Volt/cm bestimmt. Ferner wird berichtet von neuen Verss. im Anschluß an frühere, die den Nachweis des direkten elektr. Effekts an den Resonanzlinien des Na gestattet, desgleichen von Erscheinungen bei polarisierter Anregung (ohne Trennung der D-Linien). Die letzteren Erscheinungen stehen mit denen der elektr. Aufspaltung gut im Einklang. Die Versuchsanordnung wird genau beschrieben. (Ann. der Physik [4] 78. 659—79. 79. 96. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Institut f. physikal. u. Elektrochemie.) HAASE.

Wilhelm Orthmann, *Über die Stoßdämpfung der Quecksilberresonanzlinie.* Es wird gezeigt, daß die Verbreiterung einer Spektrallinie durch die Lorentzsche Stoßdämpfung gesondert von den übrigen Ursachen einer Linienverbreiterung untersucht werden kann. Das Prinzip beruht darauf, daß Hg-Dampf in einem Absorptionsgefäß bei gleicher Anzahl Hg-Atome mit einem fremden Gas gemischt wird; dann werden die Stöße oder die Mol.-Felder oder beides die Breite der Absorptionslinie verändern. Druckerhöhung durch Zusatz einer größeren Menge Gas bei konstanter Temp. erhöht die Halbwertbreite der Linie proportional p durch Vergrößerung einerseits der Stoßzahl, andererseits der mittleren Feldstärke. Druckerhöhung bei konstanter Gasmenge durch Temp.-Steigerung erhöht nur die Stoßzahl proportional \sqrt{T} . Wird bei beiden Verff. die gleiche Verbreiterung der Absorptionslinie beobachtet, so ist bewiesen, daß die Stöße die maßgebende Ursache sind. Die Verss. zeigen, daß dies der Fall ist. — Vf. führt einige Berechnungen über die Gesamtabsorption in einer Hg-Dampfschicht durch u. findet sie durch das Experiment bestätigt. Andere Verss. beschäftigen sich mit der Linienverbreiterung durch den Dopplereffekt bei steigender Temp., der durch die Abnahme der Gesamtabsorption bei gleicher Hg-Dampfdichte experimentell nachgewiesen wird. (Ann. der Physik [4] 78. 601—40. 1925. Berlin, Univ., Physik. Inst.) HANTKE.

William W. Watson, *Der Ursprung der Satelliten in den ultravioletten OH-Banden.* Die Messungen der OH-Bande λ 3064 des Vf. zeigen, daß die meisten Satelliten durch Kombinationen der Terme in den Hauptzweigen dargestellt werden können u. stützen somit die Vermutung von DIEKE (Nature 116. 194; C. 1925. I. 1681), daß die Satelliten der OH-Banden ihren Ursprung in denselben Quantenzuständen des Mol. haben wie die Hauptlinien. Dieselben Kombinationen bestehen auch in den Magnesiumhydridbanden. (Nature 117. 157. Chicago, Univ.) JOSEPHY.

M. A. Mac Nair und **W. H. Mc Curdy**, *Über die Struktur der D_3 -Linie des Heliums.* Nach den Unterss. der Vf. scheint die Struktur der $(1\pi - m\delta)$ -Serie des He nicht der äquivalenten Serie der Erdalkalimetalle zu entsprechen. (Nature 117. 159. Baltimore [Md.] JOHNS HOPKINS Univ.) JOSEPHY.

W. H. Mc Curdy, *Absorption und Resonanzstrahlung von angeregtem Helium.* Angeregtes He absorbiert bei den folgenden Linien 5875, 4471, 4026; 3889, 3187; 5016, 3964, 3614; 6676, 4921 Å. Davon wird die Linie 3889 sehr stark absorbiert.

Vf. beobachtet die Resonanzstrahlung dieser Linie in schwach angeregtem He. (Nature 117. 122. Baltimore [Maryland], JOHNS HOPKINS Univ.) JOSEPHY.

W. de Groot, *Erregung von Resonanz in Neon durch Linien aus dem sichtbaren Neonspektrum*. Vf. ist es gelungen, in einfacher Weise das Resonanzlicht des Ne sichtbar zu machen. Eine 1 mm weite, mit Ne gefüllte Geißleröhre wurde durch eine Linse derart abgebildet, daß das Bild im Innern einer Entladungsröhre entstand u. darin beobachtet werden konnte. Im Spektroskop waren die Linien am stärksten, die nach DORGELO u. MEISZNER stark absorbiert werden. In geschichteter Säule mit ruhenden Schichten zeigten sich an verschiedenen Stellen der Entladungsröhre Intensitätsunterschiede, was auf eine Veränderung der Konz. der metastabilen Atome an den Stellen hinweist. An ein HERTZsches Rohr (vgl. HERTZ, Ztschr. f. Physik 22. 18. 31. 470; C. 1924. I. 2669. 1925. I. 2530) konnte eine solche Spannung angelegt werden, daß die $2s$ -, aber nicht die $2p$ -Zustände durch Elektronenstoß angeregt wurden. Dann war das rote Resonanzlicht erst sichtbar, wenn das Geißlerrohr in Betrieb gesetzt war. Wurde das Licht des Geißlerrohres in ein Spektrum zerlegt, dann wurden nebeneinander 2 Lichtspuren bemerkt, von denen die rote von 6402, die orange von 6143 herrührt. Das durch 6143 ($2s_5-2p_6$) angeregte Licht sollte außer dieser Linie noch die Linien 6929 ($2s_3-2p_6$) u. 6304 ($2s_4-2p_6$) enthalten; bei monochromat. Erregung konnte Vf. diese letzten Linien noch nicht bestätigen. (Naturwissenschaften 14. 104. Eindhoven.)

JOSEPHY.

E. Gehrcke, *Bemerkungen über die Arbeit von van Cittert: „Zur Messung der Feinstruktur der Wasserstofflinien mit der Lummer-Gehrcke-Platte.“* Berichtigende Feststellungen zu der Arbeit von VAN CITTERT (Ann. der Physik [4] 77. 372; C. 1925. II. 2128); es werden besonders die Vorteile der Interferenzmessung gegenüber der Stufengittermessung bei der Unters. breiter Linien hervorgehoben u. einige andere Punkte, welche die Auswertung der Messungen betreffen, richtig gestellt. (Ann. der Physik [4] 78. 461—64. 1925. Charlottenburg, Phys. Techn. Reichsanstalt.)

FRANKENBURGER.

Ralph A. Sawyer und Norman C. Beese, *Eine pp'-Gruppe im Bogenspektrum von Zink*. Vf. untersuchen am Zn die beim Cd bereits durch RUARK (S. 585) bestätigte Regel, daß in den 2-Valenzsystemspektren die Frequenz der 1. pp'-Gruppe fast gleich dem Mittel zwischen der Frequenz der 1. Linie der Hauptserie der Singulets u. der 1. Linie der Hauptserie der Dubletts des einmal höher ionisierten Atoms ist, u. finden ebenfalls eine Bestätigung Zn I, $1S-2P: \nu = 46745,8$; Zn I, $2p_1-2p': \nu = 47894,0$; Zn II, $1s-2p_1: \nu = 49354,7$. Es ergibt sich daraus auch die Trennung der beiden bekannten p -Niveaus $\Delta p_1 p_2 = 388,9$; $\Delta p_0 p_1 = 189,8$. Die vollständige Zn-Gruppe besteht aus den Linien $\lambda 2104,34$; $2096,88$; $2087,27$; $2079,10$. Die Linie $\lambda 2087$ scheint von einer diffusen Linie begleitet zu werden. Vielleicht gehört auch eine 5. Linie $\lambda 2070,11$, die allerdings stark diffus ist, noch zu dieser Gruppe. (Nature 116. 936—37. 1925. Ann Arbor [Mich.], Univ.)

JOSEPHY.

Ralph A. Sawyer, *Ein metastabiler P-Term im Bogenspektrum des Mangans*. (Vgl. vorst. Ref.) Unterss. von ZUMSTEIN über die Absorption im Mn-Spektrum lassen erkennen, daß 6 Linien ein pp'-Multiplet im Octetssystem des Mn(I) bilden mit einem metastabilen dreifachen P-Term. (Nature 117. 155. Ann Arbor [Mich.], Univ.)

JOSEPHY.

K. Bechert und M. A. Catalán, *Der Aufbau des Palladiumspektrums*. Vf. stellen keine eigenen Verss. an, sondern benutzen die Daten anderer Forscher. Die Multipletts sind, wie aus der Stellung des Pd im period. System folgt, ungerade: einfache Linien u. Triplets. Der Grundterm ist ein Singulett (S -Term mit $j=0$). Die Konfiguration ist beim Pd wahrscheinlich stabiler als beim Ni u. Pt. Das

Ionisationspotential ist wahrscheinlich um 1 V höher als beim Ni. Pd-Dampf müßte diamagnet. sein. Die Vff. versuchen, den Termen die Azimutalquanten zuzuordnen. Der Grundterm von Pd⁺ ist wahrscheinlich ²D. In der Pd-Triade sind die Terme alle „verkehrt“, wie auch in der Fe-Triade, aber die *l*-Werte der Grundterme sind in beiden Triaden nicht immer gleich. — Die Magnetonenkurve ist für die Pd-Reihe anders als für die Fe-Reihe, wie folgende Tabelle zeigt:

Fe-Reihe	$\mu_{\text{(Bohr)}}$	$\mu_{\text{(Bohr)}}$	Pd-Reihe
18 Ar	(0)	(0)	36 Kr
19 K	1	1	37 Rb
20 Ca	0	0	38 Sr
21 Sc	1,20	1,20	39 Y
22 Ti	1,33	0	40 Zr
23 V	0,60	1,67	41 Nb
24 Cr	6	6	42 Mo
25 Mn	5	(7)	43 Ma
26 Fe	6	7	44 Ru
27 Co	6	6	45 Rh
28 Ni	5	0	46 Pd
29 Cu	1	1	47 Ag
30 Zn	0	0	48 Cd

189 Linien des Bogenspektrums von Pd werden mit ihren Wellenlängen, ihrer Intensität, Absorption, Schwingungszahl u. ihren Termen tabelliert. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 457—76. 1925. Ztschr. f. Physik 35. 449—63. Madrid, Lab. de Invest. Fis.) W. A. ROTH.

O. Reinkober, Ultrarote Spektren von Lösungen. Im ultraroten Reflexionspektrum von Wasser zwischen 2 u. 9,5 μ werden in Übereinstimmung mit der Literatur zwei Hauptmaxima bei 3,23 u. 6,22 μ gefunden, ferner ein schwächeres bei 4,7 μ ; das Reflexionsvermögen für 3,23 u. 6,22 μ beträgt 3,4 bzw. 2,4%. Im Reflexionsspektrum einer gesätt. wss. Lsg. von NH_4Cl erscheint die W.-Frequenz 6,22 μ an derselben Stelle, die NH_4 -Schwingungen dagegen bei 7,01 μ u. 3,08 μ , also gegenüber der festen Substanz nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Bei KNO_3 rückt dagegen das Reflexions- u. das Absorptionsmaximum beim Übergang in Lsg. nach längeren Wellen (7,44 bzw. 7,22 μ). Allgemein scheint bei den Eigenschwingungen komplexer Anionen Verschiebung nach längeren, bei den Eigenschwingungen komplexer Kationen Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen eintreten. Im Reflexionsspektrum von NH_4NO_3 u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ treten beide Verschiebungen gleichzeitig ein. Die Reflexionsmaxima konz. wss. Lsgg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ liegen bei 6,97 μ (NH_4) u. 9,12 μ (SO_4). Bei NH_4Cl , NH_4Br u. NH_4J wandert die innere NH_4 -Schwingung bei 7 μ ebenfalls nach kürzeren Wellen, eine Veränderung nach der langwelligen Seite hin ist jedoch nicht festzustellen. In der Lsg. von NH_4F erfährt dagegen die 3 μ u. die 7 μ -Schwingung eine verhältnismäßig große Verschiebung nach der langwelligen Seite, auch weicht die Wellenlänge der 7 μ -Schwingung — 6,65 μ — beträchtlich von den Werten (7,04—7,14 μ) bei den anderen Halogeniden ab. — Eine Untersuchung der Verschiebungen im Absorptionsspektrum von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ war wegen eintretender Linienverbreiterungen ergebnislos. — Um den Einfluß des Lösungsm. auf die Verschiebung der Eigenfrequenzen gel. Stoffe zu ermitteln, nimmt Vf. die Absorptionsspektren der Lsgg. von NH_4Cl in W., A., Methylalkohol, Propylalkohol u. Glycerin u. NH_4NO_3 in Methylalkohol u. die Spektren der reinen Lösungsmm. auf. Im Absorptionsspektrum von W. werden die in der Literatur angegebenen Hauptschwingungen bei 3,04 u. 6,05 μ u. die schwächere bei 4,66 μ bestätigt. Die Spektren der Alkohole haben bis 7 μ den

gleichen Typus: Hauptbande mit der Wellenlänge $3,05 \mu$ mit einem schwächeren Trabanten bei $3,5 \mu$; eine intensive Bande zwischen $6,85$ u. $7,00 \mu$ u. die auch bei W. vorhandenen Absorptionsmaxima bei $4,66$ u. $6,05 \mu$; A. zeigt ferner eine schwache Schwingung bei $5,2 \mu$; oberhalb 7μ finden sich unregelmäßig verteilte Banden. Die Eigenfrequenzen der Lösungsm. oberhalb 7μ u. das Minimum bei 6μ werden durch die Ggw. von gel. NH_4Cl nicht beeinflusst, das Minimum bei $4,7 \mu$ liegt dagegen, wahrscheinlich infolge der Erhöhung des Extinktionskoeffizienten, bei längeren Wellenlängen. Die Größe der kurzwelligen Verschiebung der NH_4 -Absorptionslinie bei 7μ ist in allen Lösungsm. auf einige Hundertstel μ gleich. (Ztschr. f. Physik 35. 179—92. 1925. Greifswald, Univ.) KRÜGER.

Paul F. Gaehr, *Projektion von ultravioletten Linien*. Der ultraviolette Teil des Lichtes einer gewöhnlichen Quecksilberlampe wurde durch ein Flintprisma u. eine Kronglaslinse auf einen Tageslichtschirm (Trans-Lux) projiziert. Dabei fanden sich auf dem Schirm — kein Fluoreszenzschirm! — deutlich, wenn auch nicht stark, einige mit bloßem Auge sichtbare Linien, die vom Vf. als ultraviolett identifiziert wurden. (Science 63. 18. Wells Coll.) HANTKE.

K. Lialikow und **A. Terenin**, *Spektroskopische Untersuchung des Reaktionsleuchtens*. Vf. verfolgen die Rk. zwischen Alkalidämpfen (Na, K, Rb) u. Joddampf spektroskop. Die reagierenden Dämpfe wurden in zwei Ansätzen eines Quarzglasrohres im Vakuum erzeugt. Beobachtung erfolgte durch ein Quarzfenster. Die Aufnahmezeiten betragen 15—30 Min. Entsprechend den freiwerdenden Rk.-Energien werden nur diejenigen Linien der Hauptserien der Alkalimetalle beobachtet, zu deren Anregung diese Energien ausreichen. Im allgemeinen tritt das 1. Glied der Serie mit größerer Intensität auf als das 2. Die beobachteten Linien sind tabellar. zusammengestellt. Neben den Serienlinien sind auch Banden vorhanden, die mit den bei Fluoreszenz u. Absorption der Alkalien auftretenden ident. zu sein scheinen. Demnach werden also die Alkalimoleküle angeregt. Emission des Jodmoleküls wurde jedoch nicht beobachtet. — Die D-Linien erscheinen stärker verbreitert als dem herrschenden Dampfdruck u. der Temp. entspricht, u. zwar ist die D_1 -Linie breiter als die D_2 -Linie. Vf. schließen daraus, daß diese Linien von abnorm schnellen Atomen emittiert werden, die den Überschub der Rk.- über die Anregungsenergie beibehalten haben. (Naturwissenschaften 14. 83. Jekaterinoslaw u. Leningrad.) JOSEPHY.

K. R. Ramanathan, *Die Struktur von Molekülen in Beziehung zu ihrer optischen Anisotropie*. II. Benzol und cyclo-Hexan. Zu dem Ref. nach Nature (C. 1925. II. 2130) ist nachzutragen: Die opt. Anisotropie von Benzol wird für 2 verschiedene Strukturen berechnet. Unter der Voraussetzung, daß jedes Atom isotrop ist u. für die Atomrefraktion von C der Wert des Diamanten u. für H der Wert des gasförmigen H_2 angenommen werden darf, liefert die Berechnung der opt. Anisotropie für das Modell des C_6H_6 , in dem die C-Atome in einem gezackten Ring (wie im Diamant) u. die H-Atome im Tetraederwinkel dazu angeordnet sind, eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Dieselbe Übereinstimmung ist bei der Molekularrefraktion zu finden. Dagegen kommt der Wert der opt. Anisotropie für das C_6H_6 -Modell, in dem die C-Atome in einer Ebene in den Ecken eines regulären 6-Ecks (wie Graphit) liegen, sogar unter Vernachlässigung der H-Atome, zu hoch heraus. — Für cyclo-Hexan wird die Depolarisation zu 0,011 gemessen. Die Berechnung liefert hinreichende Übereinstimmung mit diesem Wert bei Benutzung eines Modells des C_6H_{12} , dessen 6 zum C_6H_6 hinzukommende H-Atome abwechselnd auf beiden Seiten des C-Ringes angeordnet sind. (Proc. Royal Soc. London Serie A 110. 123—33. Rangoon Univ. Coll.) HANTKE.

Albert Pérard, *Brechungsindex der Luft im sichtbaren Spektrum zwischen 0° und 100°* . Gelegentlich von Unterss. über die Ausdehnung von Maßstäben mit

Hilfe der Interferenzmethode von FIZEAU bestimmte Vf. den Brechungsindex von Luft durch Vergleich der Interferenzstreifen im Vakuum u. in trockener u. CO₂-freier Luft. Die Messungen wurden bei fünf Wellenlängen aus dem Spektrum von Hg u. Cd ausgeführt, bei verschiedenen Temp. zwischen 0° u. 100°. Die bereits früher untersuchte Druckabhängigkeit u. die Temp.-Abhängigkeit für verschiedene Wellenlängen werden in einer allgemeinen empir. Formel zusammengefaßt, die für Drucke unterhalb einer Atmosphäre u. im Temp.-Bereich von 0—100° Gültigkeit besitzt. (Journ. de Physique et le Radium [6] 6. 217—27. 1925.) STEINER.

E. Darmais, *Molekulare Dissymetrie und optische Aktivität*. Eine krit. Musterung der verschiedenen Theorien der opt. Aktivität angefangen von DRUDE bis auf OSEEN, BORN u. MALLEMANN ergibt, daß keine der Theorien imstande ist, die große Änderung des opt. Drehungsvermögens mit der Temp. u. dem Verdünnungsgrad zu erklären. Die rein physikal. Theorien sind daher durch eine physikal.-chem. Theorie zu ergänzen, z. B. durch die Annahme von Assoziation der gel. Moll. untereinander oder mit dem Lösungsm., ferner von chem. Rkk. zwischen Lösungsm. u. gel. aktiver Substanz. Vf. weist ferner darauf hin, daß das beobachtete Drehungsvermögen einen Mittelwert darstellt, der durch die therm. Bewegung der Moll. verursacht ist, die für eine ungeordnete Richtungslage der Moll. sorgt. Zwingt man den Moll. durch ein elektr. Feld eine Orientierung auf, so wird, wie MALLEMANN (Ann. de Physique [10] 2. 5; C. 1924. II. 1564) nachwies, das Drehungsvermögen geändert. (Journ. de Physique et le Radium [6] 6. 232—40. 1925.) STEINER.

E. Darmais und **P. Gabiano**, *Polarimetrische Untersuchung der Di-Molybdänmalate anorganischen und organischen Ursprungs*. Über eine Anwendung des Gesetzes von Oudemans. Vf. untersuchten Na- u. NH₄-Salze der von Molybdän- u. Äpfelsäure gebildeten Komplexe von dem Typus 4MoO₃, 2C₄H₄O₆M_x, xH₂O, wobei M ein Alkalimetall bedeutet. Ferner untersuchten sie auch Salze, bei denen K, Ba, Cu, Ni, Li, Ca, Methylamin, Diäthylamin, Anilin u. p-Toluidin an die Stelle von M traten. Als Lichtquelle zur Messung der Drehung der Polarisationsebene diente die grüne Hg-Linie. Die Drehung erfolgt zunächst proportional der Menge der zur stets gleichen Säuremenge zugesetzten Base, geht dann durch ein Maximum u. nimmt darauf schnell ab.— Die benutzten Salze werden eingehend beschrieben, ihr Wassergehalt, den die einzelnen Salze schon bei 1½-stdg. Trocknen bei 100° verlieren u. der zwischen 1 u. 18 Moll. bei den verschiedenen Salzen schwankt, u. endlich folgt eine kurze Angabe über die Beziehungen der Mol-Rotation. Das Gesetz von OUDEMANS, welches die gleiche Rotation in äquivalenten Lsgg. opt.-akt. Systeme fordert, wird durch die vorliegenden Unterss. bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 269—71.) HAASE.

S. Loria, *Indirekt angeregte Fluoreszenzspektren*. Vf. beschreibt Verss., in welchen die Experimente von CARIO u. FRANCK (Ztschr. f. Physik 17. 202; C. 1924. I. 132) über die Anregung des Leuchtens von Tl-Dampf, der mit zur Resonanzstrahlung angeregtem Hg-Dampf gemischt ist, wiederholt werden. Das bestrahlte, metall. Tl enthaltende Ende des Quarzrohrs ist im heißesten Teil des Heizofens angebracht, um Kondensation des Metalls zu verhüten. Alle theoret. zu erwartenden Tl-Linien werden identifiziert. Es geht daraus hervor, daß die mittlere Lebensdauer des 2p₁-Zustandes für Tl-Atome etwa 10⁻⁸ Sek. beträgt. Bei Zufügung indifferenten Gase (Ar u. N₂) wächst die Intensität einzelner Linien des Tl-Spektrums bis zu einem Maximum an (bei 5—20 mm Ar oder 5—10 mm N₂), Zufügen einer Spur O₂ unterbindet diesen Verstärkungseffekt. Läßt man den Tl-Dampf hinter dem Bestrahlungsfenster destillieren, so tritt ein „negativer Effekt“ auf, indem nämlich Zugabe der Gase die Fluoreszenz vermindert. Dies ist vermutlich auf einen verzögernden Einfluß des indifferenten Gases auf die Destillationsgeschwindigkeit u. damit auf die Menge des hinter dem Fenster befindlichen Tl-Dampfes zurückzuführen. Verss.

mit geschlossenen, auf gleichmäßige Temp. erhitzten Röhren erwiesen, daß der Verstärkungseffekt nicht irgend einer Beeinflussung der Dest. des Tl zuzuschreiben ist. Diese Ergebnisse bestätigen die Annahmen von FRANCK u. DONET über die Art der Energieübertragung von den metastabilen, im $2p_3$ -Zustand befindlichen Hg-Atomen auf die Tl-Atome. Ein Vergleich der bei verschiedenen Partialdrücken erhaltenen Spektrogramme erweist, daß das metastabile Hg-Atom viele Zusammenstöße mit Ar oder N₂-Molekeln überdauern kann, dagegen seine Energie beim Zusammenstoß mit Tl oder Hg-Atomen leicht abgibt. (Physikal Review [2] **26**. 573 bis 584. 1925. Lwow, Polen. Pasadena, Californien.) FRANKENBURGER.

Paul Fröhlich, *Die Polarisation des Fluoreszenzlichts von Farbstofflösungen*. Bei gleichem Polarisationsgrad P des Fluoreszenzlichtes von *Fluoresceinlsgg.* in Glycerin, Zuckersirup, Glucose, Albumin, Gelatine u. arab. Gummi, bei 25° ist die Viscosität des Lösungsm. sehr verschieden; in den Kolloidlsgg. ist bei gleicher Viscosität u. Konz. P bedeutend kleiner. In Wasserglas u. W. ist $P = 0$. Einfrieren der Glycerin- u. A.-Lsgg. ändert den Polarisationsgrad nicht. Von den reinen Lösungsm. sind *Glycerin*, *Zuckersirup*, *Ricinusöl* u. eingetrocknete Schichten von *Gelatine* u. *arab. Gummi* bei Erregung mit blauem u. violettem polarisiertem Licht ebenfalls fluoreszierend u. das Fluoreszenzlicht ist polarisiert; Verd. mit W. oder A. u. Erhöhung der Temp. vermindern den Polarisationsgrad. — An Lsgg. von Fluorescein in Glycerin, Zuckersirup, Gelatine u. arab. Gummi, von *Phloxin B* in W. u. von *Acridinorange*, *Monochromatfluorescein*, *Eosin*, *Phloxin B*, *Rhodamin 5 G*, *3*, *S* u. *B extra* in Glycerin bei verschiedener Konz. u. Temp. wird der Zusammenhang des Polarisationsgrades mit der erregenden Wellenlänge untersucht. P nimmt durchweg bei Verkürzung der erregenden Wellenlänge ab; die Größe des Effektes ist je nach der Lage der Absorptionsbande des Farbstoffs verschieden, wird jedoch von Konz. u. Temp. fast gar nicht beeinflusst. — Bei Erregung mit polarisiertem Licht ist P von der Erregungs- u. Beobachtungsrichtung unabhängig. (Ztschr. f. Physik **35**. 193—206. 1925. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) KRÜGER.

Z. Gyulai, *Lichtelektrische und optische Messungen an blauen und gelben Steinsalzkrystallen*. (Vgl. Ztschr. f. Physik **33**. 251; C. 1925. II. 1935.) In natürlichem blauen u. violettem, lichtelektr. leitenden Steinsalzkrystallen zeigt die elektr. Lichtempfindlichkeit eine ausgesprochene Selektivität, dabei hat die Bestrahlung mit elektr. wirksamem Licht keinen Einfluß auf das Absorptionsspektrum. Mit Na-Dampf blaugefärbtes NaCl verhält sich analog dem natürlichen, während sich das auf dieselbe Art gelb gefärbte NaCl ebenso verhält wie durch Röntgenstrahlen gefärbtes. Das Absorptionsmaximum liegt bei ihm bei Zimmertemp. bei 0,47 μ . Bei letzterem verändert die lichtelektr. Erregung das Absorptionsspektrum. Die Gelbfärbung rührt von einzelnen Na-Atomen her. (Ztschr. f. Physik **35**. 411—20. Göttingen, Univ.) ENSZLIN.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Andrieux, *Schmelzelektrolyse von Oxyden, welche in Borsäure oder Boraten gelöst sind*. In einem zylindr. Kohletiegel, der je nach Bedarf als Anode oder Kathode dient, wurde das Salz im Ofen eingeschmolzen. Zur Elektrolyse von Borax wurde als Kathode ein Eisenstab verwandt. Soll das Na gewonnen werden, so darf die Schmelze, wenigstens an der Kathode, nicht über 800° haben, was durch Wasserkühlung derselben erreicht werden kann. Die übrige Schmelze muß höher erhitzt sein, da sie sonst zu zähfl. ist u. den O₂ nicht entweichen läßt. Es gelang unter diesen Bedingungen auch bei 2,5 Amp. u. 4 Volt Na abzuscheiden mit verhältnismäßig wenig Bor. Erhöht man die Temp. auch an der Kathode, so nimmt die Ausbeute an Na rasch ab. Bei 950° erhält man nur noch Bor. Durch Lösen von Metalloxyden in Borsäure oder Borax oder einem Gemisch von beiden

u. nachfolgender Elektrolyse können Metalle wie Zn u. Cd oder Bronzen, wie beim Wolfram erhalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 126—27.) ENSZLIN.

Per K. Frölich und George L. Clark, *Die kathodische Abscheidung von Metallen*.

I. *Theorie des Mechanismus*. Vff. behandeln die *Polarisationserscheinungen* bei der elektrolyt. Abscheidung der Metalle (Konzentrationspolarisation, chem. Polarisation, die Vorgänge in Ggw. von kolloiden Stoffen, Polarisation der Metalle der Fe-Gruppe) u. die hierfür aufgestellten Theorien. Bei der Abscheidung in Ggw. von Kolloiden nehmen einige Autoren die Existenz eines Zwischenstadiums zwischen Entladung u. Krystallisation an: Ionenentladung \rightarrow ungeladenes Hydrat \rightarrow Metallatom \rightarrow krystallines Metall. Diese Auffassung wird durch die Form der Stromdichte-Potentialkurven widerlegt, u. Vff. zeigen, daß bei der Entladung der Ionen das Metallatom unmittelbar an das Raumgitter der auf der Kathode vorhandenen Krystalle angelagert wird. Entladung u. Krystallisation sind also ein Prozeß. Bei der Besprechung der H_2 -Überspannung an Metallen wird die Hydridtheorie (vgl. F. FOENSTER, *Elektrochemie wss. Lsgg.* Leipzig 1922 u. NEWBERY, *Journ. Chem. Soc. London* 109. 1107; C. 1917. I. 725) akzeptiert. Die H_2 -Überspannung steht zu der Metallüberspannung in dem Verhältnis, daß jene in der Reihenfolge Pd, Pt, Ni, Co, Fe, Zn, Cu, Au, Hg steigt, während diese in der umgekehrten Reihenfolge wächst. In Verb. gebracht mit der Neigung der Metalle zur Hydridbildung formulieren Vff. das Ergebnis: „Je größer die Neigung der Metalle zur Hydridbildung ist, desto größer ist auch der Widerstand, den sie ihrer Abscheidung entgegensetzen.“ Hieraus wird geschlossen, daß der H_2 beim Aufbau des Metallraumgitters störend wirkt u. die Metallüberspannung hervorruft. (*Ztschr. f. Elektrochem.* 31. 649—55. 1925.)

HANTKE.

George L. Clark und Per K. Frölich, *Die kathodische Abscheidung von Metallen*. II. *X-Strahlen-Untersuchung am Elektrolytnickel*. (I. vgl. vorst. Ref.) Zum Studium der Struktur der Elektrolytmetalle u. des Mechanismus der kathod. Metallabscheidung wurden Ni-Häutchen, die aus verschiedenen Elektrolyten unter Variation von Temp. u. Konz. auf Pt-, Al- u. Ni-Kathoden niedergeschlagen waren, röntgenoskop. untersucht. Es zeigt sich, daß ein gewisser Grad von Orientierung des abgeschiedenen Ni vorhanden ist, der stark von den Versuchsbedingungen abhängt. Zur Erzeugung der Faserstruktur ist günstig: geringe Stromdichte u. niedrige Temp. H_2 -Entw. hindert die regelmäßige Krystallanordnung. Gelegentlich wird auch eine andere als die Orientierung mit [001] als Faserachse beobachtet, in diesem Falle sucht der Ni-Nd. die darunterliegende Struktur der Elektrodenplatte abzubilden. Auf Al wird Ni in vollständig zufälliger Anordnung abgeschieden, weil die Oxydschicht ein Durchdringen der ersten abgeschiedenen Krystalle mit dem Grundmetall unterbindet, was bei Pt u. Ni, die beide Raumgitterstruktur besitzen (Al ist flächenzentriert), der Fall ist. Die Achse der Faserstruktur verläuft parallel mit den Stromlinien; das beweist, daß Entladung u. Krystallisation gleichzeitige Vorgänge sind (vgl. vorhergehendes Ref.). Ein kolloider intermediärer Zustand wäre unverständlich. Dagegen lassen sich für die Hydridtheorie keine Schlüsse aus diesen Verss. ziehen. (*Ztschr. f. Elektrochem.* 31. 655—58. 1925. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.)

HANTKE.

I. Schtscherbakow (i. Orig. Stscherbakoff), *Einige Anmerkungen über die Anwendung der Quecksilberkathode bei den Anoden-Oxydationsprozessen*. (Vgl. *Ztschr. f. Elektrochem.* 31. 360; C. 1925. II. 1837.) Bei der *Chloroformdarst.* ist bei Benutzung einer *Hg-Kathode* die Ergänzungskathode durch ein Diaphragma vor der desoxydierenden Wrkg. der H_2 -Entwicklung zu schützen. Durch das Diaphragma wird bei Erhöhung der Stromdichte gewöhnlich eine bessere Stromausbeute erzielt. — Die *Chromatelektrolyse* kann unter Verwendung der Hg-Kathode bis zur Entstehung aller bekannten Polychromate weitergeführt werden. Ebenso ist bei anderen Fällen

von Anionenpolymerisation die Hg-Kathode am Platz. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 617. 1925. Swerdlowsk, Elektrochem. Lab.) HANTKE.

G. Michel und H. J. Spanner, *Der Abkühlungseffekt an Oxydkathoden*. Zur Messung des Abkühlungseffekts wurde im wesentlichen die von COOKE u. RICHARDSON für Metalle aufgestellte Versuchsanordnung benützt. Die Gesamtenergie U ist nach der Richardsonsehen Theorie $U = N(\epsilon \delta \varphi + 2KT)$, worin N die Anzahl der entweichenden Elektronen, $\delta \varphi$ die Arbeit, welche das Elektron beim Durchsetzen der Oberfläche in Volt ausgedrückt leistet, K die Boltzmannsche Konstante u. T die absol. Temp. ist. Man bestimmt U , T u. $N\epsilon$ u. kann daraus $\delta \varphi$ berechnen. Für CaO beträgt dasselbe 2,45 (2,40), für SrO 2,27 (2,15) u. für BaO 1,69 (1,85). Die in Klammern angegebenen Zahlen bedeuten die von SPANNER (Ann. der Physik 75. 609; C. 1925. I. 607) nach der Methode der Sättigungsströme gefundenen Werte. (Ztschr. f. Physik 35. 395—400. Berlin, Univ.) ENSZLIN.

George William Fraser Holroyd, Harry Chadwick und Joseph Ernest Halstead Mitchell, *Die elektrische Leitfähigkeit von Phosphorpentachlorid*. (Vgl. HOLROYD, Chemistry and Ind. 1923. 348; C. 1923. III. 987.) Beschreibung der Methode u. Apparatur zur Darst. von reinem PCl_5 u. PCl_3 u. deren Nitrobenzollsgg. u. zur Messung der elektr. Leitfähigkeit der Lsgg. in N_2 -Atmosphäre. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2492—93. 1925. Blackburn, Municipal Techn. Coll.) KRÜ.

Edwin H. Hall, *Messungen der vier magnetischen Umwandlungseffekte*. Erweiterte Wiedergabe der Arbeit von S. 295. (Physical Review [2] 26. 820—40. 1925. HARVARD Univ.) BECKER.

G. J. Sizoo, W. J. de Haas und H. Kamerlingh Onnes, *Einfluß der elastischen Deformation auf die magnetische Störung der Supraleitung bei Zinn*. *Hysteresiserscheinungen*. (Vgl. S. 24 u. 1630.) Vorliegende Arbeit bezweckt eine eventuelle Verschiebung der „magnet. Übergangslinie“ mittels elast. Deformation des Drahtes festzustellen. Bei den Messungen zeigte sich außer der erwarteten Verschiebung eine neue Erscheinung. Es ergab sich, daß die magnet. Übergangslinie in Wirklichkeit eine Hysteresisschleife ist. 5 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. Auf Grund der Versuchsergebnisse kann an der Existenz der Hysteresis nicht mehr gezweifelt werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 1150—61. 1925.) K. WOLF.

W. J. de Haas, G. J. Sizoo und H. Kamerlingh Onnes, *Über die magnetische Störung der Supraleitung bei Quecksilber*. Vf. stellten sich die Aufgabe, festzustellen, ob auch bei der magnet. Störung der Supraleitung bei Hg eine Hysteresis auftritt, wie bei Sn (vgl. vorst. Ref.) beobachtet wurde. Zahlenmaterial in 11 Tabellen im Original. Es ergibt sich, daß die Hysteresis nicht nur tatsächlich existiert, aber außerdem, daß die magnet. Störungsfiguren sehr scharfe Diskontinuitäten aufweisen. Die Hysteresis ist eine Eigenschaft der Supraleitung u. hat ihre Ursache nicht in Verunreinigung durch Fe. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 1162—78. 1925. Leiden.) K. WOLF.

A. Glaser, *Über die beim Magnetismus der Gase beobachtete Anomalie*. Für CO u. O_2 werden die magnet. Suszeptibilitäten gemessen. Diese zeigt beim O_2 keine Abweichung von der Druckproportionalität, trotzdem der Druck von 1—15 at u. das Feld von 42—5100 Gauss variiert wurde. CO dagegen gibt ein ähnliches Abweichen von der Druckproportionalität wie N_2 (Ann. d. Physik [4] 75. 459; C. 1925. II. 708). Rein empir. werden die Drucke, bei denen für die einzelnen Gase (H_2 , N_2 , CO_2 , CO) der Beginn dieser Abweichung konstatiert wurde, als Abhängige einerseits von der Feldstärke, andererseits vom Trägheitsmoment des betr. Mol. dargestellt. Für die Feldstärke ergibt sich: $p = C_1 \cdot \sqrt{\delta}$, für das Trägheitsmoment $p = C_2 \cdot Z/\sqrt{\delta}$, worin Z die Zahl der im Mol. enthaltenen Elektronen darstellt. Für CO_2 wird das

Trägheitsmoment zu $\Theta_{CO_2} = 59,5 \cdot 10^{-40}$ berechnet. (Ann. der Physik [4] **78**. 641 bis 58. 1925. München, Phys. Inst. d. Univ.) HANTKE.

Paul Pascal, *Magnetochemie geschlossener Ketten*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1596; **C. 1925**. II. 1013.) Vf. untersucht die diamagnet. Eigenschaften einer Reihe von cycl. Verb. u. stellt die Befunde wie folgt zusammen:

Verbindung	$-10^{-7} \chi_m$	Ber.	$10^7 \Delta$
Trimethyldicarbonsäureäthylester	1104	1140	+36
Acetyltrimethylencarbonsäureäthylester	892	925	+33
Trimethylentetracarbonsäureäthylester	1891	1925	+34
Tetramethyldicarbonsäureäthylester	1246	1252	+13
Acetyltetramethylencarbonsäureäthylester	1034	1043	+ 9
cyclo-Pentan	590	592	+ 3
cyclo-Pentanol	640	639	- 1
cyclo-Pentanon	515	517	+ 2
Camphersäure	1298	1296	- 3
Urazol	462	469	+ 7
Camphylamin	1220	1212,5	- 7,5
3-Methylpyrazolon	508	509,5	+ 1,5
Dimethylpyrazol	562	645	+83
Methyldiphenylglyoxalin	1432	1510	+78

Δ ist die Differenz zwischen den gefundenen u. den auf Grund der additiven Formeln des Diamagnetismus errechneten Werten. Die Pentamethylene, welche sich auch chem. wie gesättigte KW-stoffe verhalten, zeigen keine Differenzen zwischen berechneten u. gefundenen Werten, was sich auch mit der Bayerschen Theorie der Spannungen in Zusammenhang bringen läßt, welche ebenfalls für Fünfringe einen Drehungswinkel von nur $0^\circ 44'$ verlangt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 656—58. 1925.) TAUBE.

H. Gregory und C. T. Archer, *Experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten von Gasen*. Nach der Methode der Widerstandsmessung eines in Gasatmosphäre befindlichen Pt-Drahtes wird die Wärmeleitfähigkeit K von Luft u. Wasserstoff gemessen. Es beträgt bei $0^\circ K_0$ für Luft 0,000 0583, für H_2 0,000 4043. Die Temperaturkoeffizienten sind $\gamma_{Luft} = 0,000 297$ u. $\gamma_{H_2} = 0,00265$, berechnet nach der Gleichung $K_T = K_0 (1 + \gamma T)$. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **110**. 91—122.) HANTKE.

R. W. Fenning, *Gasverbrennung bei mittleren Drucken*. I. Kohlenoxyd-Luft-Explosionen in einem geschlossenen Gefäß. II. Methan-Luft-Explosionen in einem geschlossenen Gefäß. Im 1. Teil der Arbeit wird der Einfluß von Wasserdampf u. von Wasserstoff-Luft-Gemischen auf die Explosion von Kohlenoxyd-Luft-Mischungen experimentell studiert. In einem geschlossenen Gefäß werden bei 50° u. einem Anfangsdruck von 76,8 engl. Pfund/Quadratzoll die entsprechenden Mischungen mittels eines elektr. Funkens zur Rk. gebracht u. die Druck-Zeit-Kurven aufgenommen. Die dem CO-Luft-Gemisch zugefügte H_2 -Luft-Menge variierte in den Verss. zwischen 0,2 u. 100%, der Zusatz von H_2O -Dampf betrug 0,3—2,38 Vol.-%. In einer 3. Versuchsserie wurde zu den CO- H_2 -Luft-Gemischen noch 1,2 Vol.-% H_2O -Dampf addiert. Die Zus. der CO H_2 -Luft-Mischung betrug $2(mH_2 + nCO) + O_2 + 3,8 N_2$; darin ist m u. n variabel, aber stets $m + n = 1$. — Der Zusatz von H_2 -Luft verringert die Explosionszeit, d. i. das Intervall vom Überspringen des Funkens bis zur Erreichung des Maximaldrucks, ganz erheblich, ändert aber den Maximaldruck wenig oder garnicht. Die Abkühlungskurven zeigen, daß nach der Explosion der Druck der Gasmischung mit zunehmendem Gehalt an H_2 schnell abnimmt, das Intervall der Konstanz des Druckmaximums verringert sich von 0,004 Sek. bei der reinen CO-Luft-Mischung mit steigendem H_2 -Gehalt auf 0,001 bis

0 Sek. Eine ähnliche Wrkg. wie die H_2 -Luft-Mischung hat auch der Zusatz von H_2O -Dampf. Die Explosionszeiten nehmen mit wachsendem H_2O -Gehalt ab, die Druckabnahme nach dem Verlauf von $\frac{1}{10}$ Sek. nach der Explosion wird bei wachsendem H_2O -Gehalt größer. Auf eine Mischung von CO -Luft u. H_2 -Luft wechselnder Zus. wirkt die Ggw. von H_2O innerhalb eines kurzen Bereichs ver-ringernd auf die Explosionszeit ein, desgleichen wird der Maximaldruck verkleinert. Auf die Form der Abkühlungskurven wird ebenfalls nur in einem kurzen Abschnitt ein merklicher Einfluß ausgeübt. Bei einem Vergleich, ob der Zusatz von H_2O als Dampf oder der aus dem H_2 während der Explosion gebildete H_2O -Dampf einen größeren Effekt hat, ergibt sich, daß die Luft- H_2 -Mischung stärker wirkt als der von vornherein zugesetzte H_2O -Dampf.

Die Verss. mit *Methan*-Luft-Gemischen, die bei einem Anfangsdruck von 95 engl. Pfund/Quadratzoll u. einer Anfangstemp. von 100° ausgeführt wurden, zeigen bei einem Methangehalt von ca. 9,7% ein Minimum der Explosionszeit. In einer anderen Versuchsreihe wird der Effekt von Anfangsdruck u. Anfangstemp. (bis 400°) studiert, der Methangehalt war bei 9,9% konstant gehalten. Die Explosionszeit wird vergrößert 1. durch Druckerhöhung, 2. durch Erniedrigung der Anfangstemp. u. 3. durch Zusatz von H_2O -Dampf. (Philos. Transact. Roy. Soc. London Serie A. 225. 331—56.)

HANTKE.

E. Jouguet, *Vergleich der Theorie der Explosionswelle mit einigen neueren Versuchen*. LAFITTE (Thèse de la Fac. des Sciences de Paris, 1925) konnte in neueren Verss. im Gegensatz zu einer früher ausgesprochenen Theorie des Vf. (*Mécanique des Explosifs*, Paris 1917) Detonations- u. sphär. Verbrennungswellen nachweisen, die die Geschwindigkeit der ebenen Explosionswelle besitzen. Vf. zeigt, daß durch eine kleine Abänderung seine Theorie dem neuen experimentellen Befund gerecht wird. Um die beobachteten u. berechneten Werte der Geschwindigkeit von Explosionswellen zu vergleichen, berechnet Vf. diese Werte nach den Formeln von KAST (Spreng- u. Zündstoffe, Braunschweig 1921), die auf den Verss. von PIER u. BJERRUM beruhen, u. vergleicht sie mit seinen früher berechneten Werten, die die spezif. Wärmen nach MALLARD u. LE CHATELIER enthalten. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung u. Beobachtung ist besonders für das Knallgasgemisch gut, weniger gut aber für die Mischung $CO + O_2$. Vf. glaubt die Abweichung dadurch verursacht, daß in den Formeln von KAST die spezif. Wärmen, vor allem die von CO_2 , zu langsam mit der Temp. ansteigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 546 bis 548. 1925.)

STEINER.

Kurt Wohl und **Walter Kadow**, *Die Dissoziation und spezifische Wärme von Chlor und Chlorwasserstoff bei hohen Temperaturen*. Vf. bestätigen die schon früher (WOHL, Ztschr. f. Elektrochem. 30. 36. 49; C. 1924. I. 1163. 2415) bestimmten Werte für die mittlere spezif. Wärme von undissoziiertem Cl_2 u. die Dissoziation von Cl_2 in die Atome, durch eine neuartige Explosionsmethode u. Berechnungsweise. Beide Größen werden zwischen 1335 — 2054° absol. verfolgt u. mit dem Massenwirkungsgesetz geprüft. — Die Gleichgewichtskonstante der *HCl*-Dissoziation messen Vf. zwischen 2055 — 2803° absol.; die erhaltenen Werte stimmen mit den durch Extrapolation der Messungen bei Zimmertemp. gefundenen überein. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 460—74. 1925. Berlin, Univ.)

ULMANN.

Wendell M. Latimer und **Howard D. Hoenshel**, *Die spezifische Wärme und Entropie von Bleibromid und Brom*. Die Entropie des Broms wird nach zwei voneinander unabhängigen Methoden bestimmt. 1. Wird die spezif. Wärme von festem Brom zwischen $14^\circ K$ u. dem F. gemessen u. die Entropie durch graph. Integration

des Ausdrucks $S = \int_0^T C_p d \ln T$ bestimmt. Mit Hilfe der Schmelzentropie u. be-

kannten Werten der spezif. Wärme von fl. Br₂ wurde die Entropie bei 298° K erhalten. Es ergab sich $S_{298} = 18,4 \pm 0,2$ cal pro Grad. 2. Wird in analoger Weise die Entropie von PbBr₂ zu $S_{298} = 13,23 \pm 0,15$ cal pro Grad pro g Atom oder $39,7 \pm 0,45$ Entropieeinheiten pro Mol. bestimmt u. daraus mit Hilfe der Werte für die Entropie des Pb u. für ΔS der Rk. $\text{Pb} + \text{Br}_2 = \text{PbBr}_2$ die Entropie des Broms berechnet. Auf diese Weise ergibt sich $S_{298} = 18,6 \pm 1,0$. Die Übereinstimmung der beiden nach verschiedenen Methoden gefundenen Werte ist also recht gut. — Ferner beschreiben Vf. einen App. zur Messung der spezif. Wärmen bei tiefen Temp. Die Temp.-Messungen wurden mit Pb-Widerstandsthermometern ausgeführt, für die die Beziehung zwischen Temp. u. Widerstand tabellar. angegeben ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 19—28. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

Vladimir Njegovan, *Über den absoluten Wert der Entropie realer Gase*. Es wird gezeigt, daß die sog. Entropiekonstante S_0 (in der Gleichung $S = C_p \ln T - R \ln p + S_0$) nicht den Charakter einer Integrationskonstanten besitzt. Sie läßt sich nach dem 3. Hauptsatz ableiten, verschwindet für $T = 0$ u. scheint im übrigen mit den qualitativen Änderungen der inneren Energie in Beziehung zu stehen. — Der Wert der Integrationskonstanten der Entropiegleichung wird gleich Null gesetzt u. damit die Entartung der Gase in Einklang mit dem 3. Hauptsatz gebracht. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 631—33. 1925. Zagreb [Jugoslavien], Techn. Hochsch.) HANTKE.

W. Herz, *Über die Gültigkeitsgrenzen von Gasgleichungen*. II. (I. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 30. 604; C. 1925. I. 939.) Vf. prüfte die Zustandsgleichungen von D. BERTHELOT u. von WOHL an einem Material, bei dem die Molekularvoll. von Gasen bei sehr verschiedenen Temp. mit ihren Sättigungsdrucken kombiniert wurden. Beide Gleichungen geben den Zusammenhang zwischen v , p u. T in großen Zügen richtig wieder u. stimmen, wenigstens bei einer größeren Zahl von Stoffen, bis zu nicht allzu hohen Drucken, gut. Beide Zustandsgleichungen sind somit im gleichem Maße brauchbar; indes kann vielleicht der Gleichung von WOHL ein ganz geringer Vorzug vor derjenigen von BERTHELOT zugesprochen werden. Die Prodd. $p \cdot v$ gehen mit steigender Temp. durch ein Maximum; die ihm entsprechende Temp. liegt für die meisten Stoffe bei einem annähernd gleichen Bruchteil der krit. Temp. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 31—33. Breslau.) BÜTTGER.

C. G. Maier, *Die Dampfdrucke der gewöhnlichen Metallchloride und eine statische Meßmethode bei hohen Temperaturen*. Hinweis auf direkte stat. Messungen des Dampfdruckes der gewöhnlichen Metallchloride bis 1250° hinauf u. ihre Auswertung zur Ermittlung der therm. Daten, die in einem Merkblatt des U. S. Bureau of Mines (Technical Paper 360) niedergelegt sind. (Journ. Franklin Inst. 201. 119—20.) HEIMANN.

N. A. Yajnik, M. D. Bhalla, R. C. Talwar und M. A. Soofi, *Die Beziehung zwischen der Viscosität und dem Dampfdruck binärer Gemische*. Wird der Dampfdruck von zwei Gemischen über einen sehr großen Temperaturbereich bestimmt, so lassen sich gewisse Temp. finden, bei denen ihre Dampfdrucke gleich groß sind, u. wenn man eine Kurve zeichnet, die das Verhältnis ihrer absol. Temp. gegen die absol. Temp. des einen Gemisches darstellt, so erhält man eine Gerade. Auch die Viscositäten von Gemischen stehen in ähnlicher Beziehung. — Vf. messen die Viscositäten einer Reihe binärer Gemische, deren Dampfdruck durch ZAWIDZKI (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 129; C. 1900. II. 1005) bestimmt waren u. finden 1. Wenn die Dampfdruckwerte eines Gemisches durch eine Gerade dargestellt werden, ist auch die Viscositätskurve eine gerade Linie; vorliegend bei: $\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{J}$, $\text{Bzl.} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{Bzl.} + \text{Äthylendichlorid}$ u. $\text{Propylen-dibromid} + \text{Äthylendibromid}$. 2. Wenn die Dampfdruckkurve eines Gemisches durch ein Minimum geht, zeigt die Viscositätskurve ein Maximum; vorliegend bei: $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{Propionsäure}$, $\text{Methylalkohol} + \text{Jodäthyl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{Buttersäure}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} +$

Et. u. Chlf. + Aceton. 3. Wenn die Dampfdruckkurve durch ein Maximum geht, zeigt die Viscositätskurve ein Minimum; vorliegend bei: *Aceton + CS₂, CCl₄ + Äthylacetat, CCl₄ + Aceton, CCl₄ + Äthyljodid u. Äthyljodid + Äthylacetat.* — Von den verschiedenen bis jetzt vorgeschlagenen Viscositätsformeln für Gemische bewährt sich keine in allen Fällen, was nach Vff. nicht überraschend ist, da keine die beim Mischen auftretende Assoziation, Dissoziation oder Volumenänderung der Fl. berücksichtigt. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 305—17. 1925. Lahore, Univ.) UL.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

K. C. Sen, *Über die Theorie der Peptisation.* Es wird angenommen, daß der Peptisation eines Kolloids eine Adsorption des Peptisators vorausgeht. Auch muß eine entsprechende Elektrolytkonz. vorhanden sein. Bei gleicher Elektrolytkonz. u. gleicher Substanz hängt die Peptisation in gewissem Grade von dem Betrag der Adsorption ab. Bei verschiedenen Säuren u. demselben Adsorbens besteht kein Zusammenhang zwischen dem Betrag der Adsorption u. der Leichtigkeit der Peptisation. Die Peptisation wird durch die Ggw. von 2- oder 3-wertigen negativen Ionen merklich verzögert, obwohl diese Säuren meist am besten adsorbiert werden. Einwertige Säuren folgen meist der Regel, daß mit höherer Adsorption auch die peptisierende Kraft größer wird. — Es wird gezeigt, daß alle Fälle von Kolloidbildung in wss. Lsg. entweder als Ionenpeptisation oder als durch Ionen peptisierte Kolloide erklärt werden können. — Peptisation durch ein nicht ionisiertes Salz ist nicht wahrscheinlich. — Die Haltbarkeit eines Hydrosols ist abhängig von der B. einer geeigneten Oberflächenschicht, die meist elektr. Ursprungs ist. (Journ. Physical Chem. 29. 1533—47. 1925. Allahabad, Univ. Indien.) LASCH.

R. O. Herzog, *Anwendung der Röntgenspektrographie für die Untersuchung kolloider Systeme.* Vf. behandelt auf Grund bereits früher veröffentlichter Arbeiten die Unters. der Umwandlung vom amorphen in den kristallisierten Zustand, des Krystalltypus, der Krystallitgröße u. Form, ferner der Krystallitanordnung in Gelen. (Kolloid-Ztschr. 37. 355—58. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für Faserstoffchemie.) HAASE.

H. Mark, *Die experimentelle Methodik der Röntgenoskopie kolloider Systeme.* Zusammenfassende Darst. der zur Unters. von kolloiden Gebilden angewandten Methoden, ihre Ausführung u. ihre theoret. Begründung. (Kolloid-Ztschr. 37. 351 bis 355. 1925. Berlin-Dahlem.) HAASE.

William D. Harkins und **Norvil Beeman**, *Die Theorie der gerichteten Molekelschichtung bei Emulsionen.* Die Folgerung aus der Langmuir-Harkinschen Theorie, daß die Größenhäufigkeitsverteilung von Öltröpfchen in verd. wss. Lsgg. von Alkali-seife von dem At.-Vol. des Alkaliatoms abhängt, konnte nicht bestätigt werden. Verss. an den Emulsionen eines schweren Paraffinöls (*Stanolax*) u. von *Octan* in $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. von *Na*-, *K*- u. *Cs*-Oleat ergaben die gleiche Größenhäufigkeitskurve (Maximum bei ca. $1,5 \mu$); in dem schweren Paraffinöl sind allerdings die großen Tropfen erheblich zahlreicher, auch die bei Ggw. von *Mg*- oder *Al*-Oleat entstehenden Wasser in Ölemulsionen weisen prakt. dieselbe Häufigkeitskurve auf; in *K-Chaulmoogratslg.* liegt dagegen das Maximum bei erheblich kleineren Tröpfchen. Die Größenhäufigkeitsverteilung hängt von der Intensität u. Dauer der Mischung ab u. bleibt in $\frac{1}{10}$ -n. Seifenlsgg. monatelang unverändert, während sich in $\frac{1}{20}$ -n. Lsgg. in wenigen Tagen das Maximum nach größeren Tröpfchen verschiebt. — Nach Ansicht der Vff. kann sich der Einfluß der Voll. der polaren u. nicht polaren Gruppen erst bei Emulsifizierungsmitteln mit größeren Molekeln bemerkbar machen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 631—37. 1925.) KRÜGER.

William D. Harkins und **J. W. Morgan**, *Polymolekulare und monomolekulare Filme.* (Vgl. HARKINS u. LAUGHLIN, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1610; C. 1925.

II. 1345.) Vff. bestimmen die Beziehung zwischen der Kompressionskraft u. der von einer Molekel eingenommenen Fläche an Filmen von *Phenanthrol*, *Didiphenylmethylamin*, *Phenanthren*, *9,10-Dibromanthracen*, *Triphenylmethylcyanid*, *Hexachlorbenzol* u. *α-Bromnaphthalin* auf wss. CaCl_2 -Lsgg., von *Di-β-naphthylamin* auf W., von *symm. Di-β-triphenyläthylharnstoff* auf W. u. CaCl_2 -Lsgg. u. von *Stearinsäure* auf W. u. verschiedenen Salzlsgg. Die untersuchten Stoffe breiten sich sämtlich auf konz. CaCl_2 -Lsg. erheblich leichter aus als auf W. Die Häute von *Phenanthrol*, *Didiphenylamin*, *Stearinsäure* u. s. *Di-β-triphenyläthylharnstoff* auf W. sind monomolekular, die übrigen polymolekular; die dicksten Filme — *Di-β-naphthylamin*, *Dibromanthracen* u. *Anthracen* — sind bei starker, zur Oberfläche nahezu paralleler Beleuchtung sichtbar u. anscheinend kristallin. Bei den monomolekularen Schichten u. bei *Triphenylmethylcyanid* nimmt die von einer Molekel eingenommene Fläche linear mit der Kompressionskraft ab. Der Youngsche Modul beträgt bei *Stearinsäure* auf W. 39; die polymolekularen Filme sind erheblich schwächer als die monomolekularen. Gemische von *Stearinsäure* u. *Cetyl-* oder *Myrcylalkohol* geben monomolekulare, solche von *Stearinsäure* u. *Phenanthren* polymolekulare Häute; der Zusatz von *Phenanthren* vergrößert die Fläche, die einer Molekel *Stearinsäure* bei der Kompressionskraft 0, erheblich, ist aber fast ohne Einfluß auf die Fläche, die die Säuremoll. beim Zerreißen des Films einnehmen; die *Stearinsäure* bildet wahrscheinlich eine monomolekulare Schicht unter den *Phenanthrenmoll.* (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 637—43. 1925. Chicago, Univ.) KRÜGER.

Robert Kenworthy Schofield und **Eric Keightly Rideal**, *Die kinetische Theorie von Oberflächenfilmen. II. Gas-, gedehnte und kondensierte Filme.* (I. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 109. 57; C. 1925. II. 2133.) Die Verss. von FRUMKIN (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 476; C. 1925. II. 1512) u. ADAM (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 101. 516; C. 1923. I. 271) über die Oberflächenschichten von organ. Säuren auf W. u. $\frac{1}{100}$ -n. HCl werden so ausgewertet, daß die FA/RT -Werte als Abhängige von F' ($= F \cdot T_0/T$) graph. aufgetragen u. mit den entsprechenden $p v/RT$ - u. p' ($= p T_0/T$)-Kurven für CO_2 verglichen werden. Die Kurven für *Caprylsäure* (C_8) u. *Capronsäure* (C_{10}) zeigen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den Isothermen der Gase oberhalb ihrer krit. Temp., so daß sie als *Gasfilme* zusammen mit den löslicheren Säuren mit kurzer C-Kette charakterisiert werden. Dagegen ist das Verh. von *Laurinsäure* (C_{12}) u. *Myristinsäure* (C_{14}) ähnlich dem von Fll. unterhalb ihrer krit. Temp., sie werden nach ADAM (l. c.) *gedehnte* (expanded) *Filme* genannt. Bei hohen Oberflächendrucken (>10 dyn/cm) verlaufen die Kurven der gedehnten Filme geradlinig u. parallel zu denen der kurzkettingen Säuren. Aus einem Vergleich mit der Amagatschen Gasgleichung $F(A - B) = \alpha R T$ ist zu entnehmen, daß in diesem Gebiet eine Analogie zwischen Fll. u. gedehnten Filmen besteht. B hat den Wert von 24—25 Å u. bestätigt die Langmuirsche Orientierungstheorie, α hat einen Wert, der in der Größenordnung liegt, wie ihn Fll. auch besitzen. α nimmt mit der Länge der C-Kette ab u. deutet auf ein Anwachsen der seitlichen Kohäsion. Bei niedrigen Oberflächendrucken ist die Übereinstimmung mit dem Verhalten von Fll. nicht so exakt; die vorhandene Abweichung wird einer veränderten Molekülorientierung in der Schicht zugeschrieben. Die *kondensierten Filme* (*Myristinsäure* unter 6°) zeigen keine Analogie zu den Fll., auch nicht zu den festen Körpern. Aus der Größe von α ergibt sich, daß der kondensierte Film mit fl. Krystallen verglichen werden kann. Die nach außen wirkende Kraft der Gas- u. gedehnten Filme wird kinet. gedeutet, während für die kondensierten Filme eine Anwendung der kinet. Theorie unmöglich erscheint. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 110. 167—77.) HANTKE.

Arthur Kenneth Goard, *Negative Adsorption. Die Oberflächenspannungen und Aktivitäten einiger wässriger Salzlösungen.* (Vgl. GOARD u. RIDEAL, S. 327.) Vff.

bestimmen die Oberflächenspannungen σ wss. Lsgg. von LiCl , NaCl , KCl , CdCl_2 u. AgNO_3 verschiedener Konz. C bei 20° . Die σ - C -Kurven sind bei LiCl , NaCl u. KCl durchweg schwach konvex gegen die C -Achse, bei CdCl_2 u. AgNO_3 erst konkav, dann konvex. Wird aus den σ -Werten die Dicke τ der an der Oberfläche adsorbierten Schicht von W.-Moll. nach der Gibbsschen Gleichung berechnet, in der statt der Konz. die in der Literatur mitgeteilten Aktivitäten eingesetzt sind, so zeigt sich, daß τ von der Natur u. der Konz. des Salzes abhängt, im Widerspruch mit der Annahme von LANGMUIR, daß stets eine monomolekulare W.-Schicht vorhanden ist. Bei Lsgg. von CdCl_2 u. AgNO_3 wird die Adsorption wahrscheinlich sowohl durch die Ionen, als auch durch undissoziierte Moll. bestimmt. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2451—58. 1925. Cambridge, Labor. of Physical Chem.)

KRÜGER.

Eric K. Rideal, *Über den Einfluß dünner Oberflächenschichten auf die Verdampfung des Wassers*. Vf. beweist, daß die Verdampfung von W. durch die Ggw. einer monomolekularen Schicht von Fettsäuren wie *Stearin-*, *Lawrin-* u. *Ölsäure* an der Oberfläche stark vermindert wird gegenüber der Verdampfung von freier Oberfläche (vgl. HEDESTRAND, Journ. Physical Chem. 28. 1244; C. 1925. I. 939.) Eine Vermehrung der Konz. oder des Drucks an der Oberfläche verzögert ebenfalls die Verdampfung. Auch Oberflächenschichten im kondensierten oder Dampfzustand üben denselben Einfluß aus. (Journ. Physical Chem. 29. 1585—88. 1925. Abtlg. f. physikal. Chemie Cambridge.)

LASCH.

A. G. B. Whitehouse, *Die Adsorptionswärme von Gasen durch Kohle und Holzkohle*. Es wird die Adsorptionswärme von CO_2 , SO_2 , O_2 , N , CH_4 u. CO bei der Adsorption an *Kohle* u. *Holzkohle* bei 0° gemessen. — Der für 1 ccm Gas auftretende Betrag nimmt mit der Menge des adsorbierten Gases ab. Die für verschiedene Kohlesorten u. Holzkohle erhaltenen Resultate sind sehr ähnlich. — Die bei der Adsorption von 1 ccm Gas auftretende Wärme beträgt für CO_2 0,346—0,255 cal., für SO_2 0,627—0,359 cal., für CH_4 0,245—0,199 cal., für O_2 0,19—0,17 cal., für N 0,22—0,17 cal., für CO 0,198—0,188 cal. — Es wird eine einfache Exponentialgleichung angegeben, die die Gesamtwärme enthält, die bei der Adsorption von Gasen durch 1 g Adsorbens bis zur Sättigung auftritt u. das von den Verss. eingeschlossene Gebiet umfaßt. — Die untersuchten Gase werden von Holzkohle rascher adsorbiert als von anderen Kohlesorten. Der Unterschied tritt bei CH_4 u. N besonders hervor. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 13—20. Birmingham, Univ.)

LASCH.

Paul Arendt und Hartmut Kallmann, *Über den Mechanismus der Aufladung von Nebelteilchen*. (Ztschr. f. Physik 35. 421—41. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst.)

ENSZLIN.

B. Anorganische Chemie.

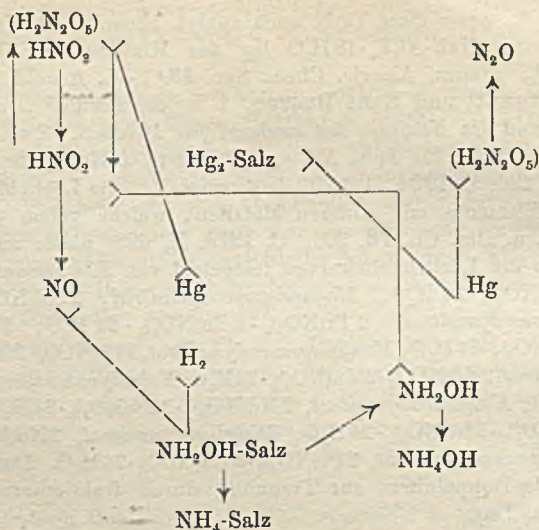
Erik Hägglund und Anders Ringbom, *Über die Sulfitaddition an ungesättigte Verbindungen*. Vf. untersucht die Addition von Na_2SO_3 an folgende ungesätt. Säuren: *Acrylsäure*, *Crotonsäure*, *Zimtsäure*, *Triphenylacrylsäure*, *Sorbinsäure*, *Fumarsäure*, *Maleinsäure*, *Citraconsäure* u. *Mesaconsäure*. Mit Ausnahme von Acrylsäure wurden durchweg gute Konstanten für bimolekulare Rkk. erhalten. Bei der Addition ist die *Reaktionsgeschwindigkeit* von der Konz. der ungesätt. Verb. u. des NaHSO_3 abhängig; neutrales Sulfit nimmt an der Rk. nicht teil. Die Stärke der ungesätt. Säure ist insofern von Bedeutung, als dadurch die anwesenden Mengen von H_2SO_3 , NaHSO_3 oder Na_2SO_3 geregelt werden. Im allgemeinen verläuft die Umsetzung am schnellsten, wenn zu der neutralisierten Säure ein Überschuß von NaHSO_3 zugesetzt wird. — Von den geometr. Isomeren addiert die cis-Form schneller als die trans-Form. Für die zweibas. Säuren besteht ein Unterschied

zwischen der Fähigkeit des sauren u. neutralen Salzes, NaHSO_3 zu addieren, indem das saure Salz der Fumarsäure schneller addiert als das neutrale, während das saure Salz von Maleinsäure wesentlich langsamer als das neutrale reagiert. Ein Vergleich der verschiedenen Reaktionskonstanten zeigt, daß dieselbe um so kleiner wird, je schwerer die KW-stoffradikale sind, welche an den Äthylen-KW-stoffatomen haften. (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 150. 231—53. Åbo, Akad.) ULMANN.

B. F. Goldstein, *Mitteilung über die Stereoisomerie des vierwertigen Schwefels, Selens und Tellurs*. Die Wernersche Hypothese, nach der die 3 Alkylgruppen u. der S oder das Se in den Ecken eines Tetraeders ohne Zentralatom angenommen werden, läßt sich auch auf die kürzlich von PHILLIPS (vgl. S. 1538) entdeckten opt.-akt. Sulfinsäureester ausdehnen, die damit in Analogie zu MEISENHEIMERS opt.-akt. Aminoxyden kommen, u. ebenso auf Se. Anders ist es bei Te, wo die beobachteten Isomerien am besten mit der Annahme erklärt werden, daß die 4 Valenzen in einer Ebene liegen (vgl. VERNON, *Journ. Chem. Soc. London* 119. 687; C. 1921. III. 610), wobei 2 von den anderen verschieden zu sein scheinen. (*Chemistry and Ind.* 44. 1011—12. 1925.) SPIEGEL.

V. Sihvonen, *Elektrolytische Reduktion der Salpetersäure*. Zweck der Arbeit ist zu beweisen, daß in einer Salpetersäurelsg. mit der Erhöhung des Potentials u. der Stromdichte an der Kathode die elektrolyt. Reaktionsreihe: HNO_3 , HNO_2 , Stickoxyd, H_2 , Hydroxylaminsalz, NH_3 aus Hydroxylamin, Ammoniumsalz aus Hydroxylaminsalz auftritt. — Da die meisten Elektrolysen in schwefel- oder phosphorsaurer Lsg. eine Hg-Kathode ausgeführt wurden, wurde in Vorvers. der Einfluß der HNO_3 auf die HNO_2 in einer 50%ig. Schwefel- oder Phosphorsäurelsg., die sich auf Hg befand, untersucht. Auf Grund dieser Verss. nimmt Vf. an, daß in stark saurer Lsg. die HNO_3 auf die HNO_2 unter B. einer schnell oxydierenden Verb. einwirkt. Vf. glaubt, daß die neue Verb. durch gegenseitige Oxydation u. Red. der beiden Säuren vierwertigen N enthält. Er nimmt an, daß 1 Mol. HNO_3 , 1 Mol. HNO_2 einfach addiert unter B. der zweibas. Säure $\text{O}[\text{HO}]\text{N}-\text{N}[\text{HO}]\text{O}$. — Die Versuchsanordnung bei der Elektrolyse der HNO_3 war folgende: Als Anode wurde eine Pt-Spirale mit einer dünnen Kühlschlange zusammen in ein kleines mit H_2SO_4 gefülltes Tondiaphragma eingestellt, unterhalb dessen das Kathodenblech (Cu oder Pt), dessen untere Fläche mit Vaseline u. Kautschuklsg. isoliert wurde, sich in dem Kathodenraum horizontal befand. Bei Verwendung von Hg als Kathode, das in den meisten Fällen der Fall war, wurde das Hg in ein flaches Glasgefäß gefüllt u. unter das Tondiaphragma gestellt. Ohne den Depolarisator diente als Katholyt 50% u. 25%ig. Phosphor- oder Schwefelsäure. Das Kathodenpotential wurde in bezug auf die Normalkalomelektrode gemessen. Zuerst wurde ohne Depolarisator eine halbe Stde. lang mit 10 Amp. elektrolysiert, sodann der Strom 20 Min. geöffnet u. das Potential stromlos gemessen. Hierauf wurde mit derselben Stromstärke nochmals eine halbe Stunde vorpolarisiert, dann ein Teil der HNO_3 zugegeben (gewöhnlich wurden im ganzen 20 ccm Säure zugegeben) u. noch 10 Min. weiter elektrolysiert. Hierauf wurde die Elektrolyse 10 Min. unterbrochen, um danach zu Ende fortgesetzt zu werden, indem die HNO_3 allmählich eingetropft wurde. Während der Elektrolyse wurden kleine Proben des Katholyten entnommen, um das Hydroxylamin zu bestimmen. In dem zweiten Teil seiner Arbeit elektrolysiert Vf. *Hydroxylamin* in 50%ig. Phosphor- oder Schwefelsäurelsg., um zu untersuchen, ob sich das Hydroxylaminsalz in bezug auf die elektrolyt. Red. ähnlich verhält wie das Hydroxylamin bei seiner kathod. B. aus HNO_3 . Als Kathode dienten wiederum Cu oder Hg. — Als Hauptergebnis gibt Vf. das nachstehende Schema an.

Die untereinander folgenden Verbb. werden in der sauren Lsg. auf immer höherem kathod. Potential reduziert. Bis zum Stickoxyd einschließlich erfolgt die Red. ohne Wasserstoffentw. Durch Steigerung der Stromdichte wird die verhältnis-



mäßig leicht ausführbare Red. des sich aus dem Salz befreienden Hydroxylamins befördert. Wenn von vornherein Hydroxylamin zugegen ist, findet bei niedrigem Potential schwache N_2O -Entw. statt. Die unsicheren Zwischenprodd. sind eingeklammert. (Annales Academiae Scientiarum Fennicae. Serie A. 24. 32 Seiten. 1925. Sep.)

GOTTFRIED.

A. Kling und **A. Lassieur**, *Stabilität von Lösungen mit gasförmiger Kohlensäure*. Zum Nachweis, ob die p_{H} reinen dest. W. von etwa gelöstem CO_2 herrühre, wurden wss. Lsgg. von CO_2 hergestellt u. ihre Veränderung beim Stehen an der Luft titrimetr. verfolgt. Das CO_2 entweicht sehr rasch, so daß titrimetr. nichts mehr nachgewiesen werden kann. Die Lsg. zeigt dann die p_{H} des reinen W. (5,8). Auch in Lsg. von $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. NaOH , welche mit CO_2 gesätt. wurden, konnte nach dem Stehen an der Luft keine freie CO_2 mehr nachgewiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 130—31.)

ENSZLIN.

Martin Tosterud, *Eine Untersuchung der Fluoride und Doppelfluoride des Aluminiums*. Das Aluminiumfluorid $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ wird durch Zugabe von Al_2O_3 im Überschuß von 10% zu einer 14%ig. HF-Lsg. im Bakelitbecher dargestellt, indem die Lsg. auf 15—20° abgekühlt, mit Krystallen geimpft u. weiter bis zur Krystallisation mit Eis gekühlt wird. Zur Best. des Krystallwassergehalts wurden die mit A. u. Ä. getrockneten Krystalle im Pt-Tiegel gewogen, dann über P_2O_5 getrocknet, dabei wird nur ein Teil des W. abgegeben; der Rest des W. wurde durch Verbrennen der über P_2O_5 getrockneten Substanz mit Bleioxyd u. Auffangen des W. in H_2SO_4 bestimmt. Zwecks Best. des Al wurde die getrocknete Substanz mit Natriumbisulfat geschmolzen, mit wenigen Tropfen H_2SO_4 behandelt, erhitzt, um die letzten Spuren HF auszutreiben. Dann wurde Al in der üblichen Weise bestimmt. Bei Zimmertemp. geht $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ in ein anderes Hydrat der annähernden Zus. $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ über, das noch oberhalb von 100° beständig zu sein scheint. Ferner stellt Vf. die Doppelsalze $4\text{KF} \cdot \text{Al}_2\text{F}_6$ u. $4\text{RbF} \cdot \text{Al}_2\text{F}_6$ in kristallisierter Form dar, indem er die nach BAUD (Ann. Chim. et Phys. 1. 8 [1904]) erhaltenen gelatinösen Ndd. im geschlossenen System auf hohe Temp. erhitzt. Die entsprechende Na-Verb. wurde nicht in zur Analyse ausreichender Menge erhalten. Durch Leitfähigkeitsmessungen wurden die K- u. Rb-Doppelfluoride bestätigt. Im System $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ lag das Minimum der Leitfähigkeit ebenfalls bei

$4\text{NH}_4\text{F}$ auf $1\text{Al}_2\text{F}_6$, wenn diese Verb. auch analyt. chem. nicht identifiziert werden konnte. Im System $\text{NaF}-\text{Al}_2\text{F}_6-18\text{H}_2\text{O}$ lag das Minimum der Leitfähigkeit bei 5NaF auf $1\text{Al}_2\text{F}_6$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1—5. Arnold [Penns.]) Jos.

Wilhelm Prandtl und **Hans Ducrue**, *Über die Löslichkeit der Doppelnitrate des Praseodyms und des Neodyms mit zweiwertigen Metallen*. Zwecks Ausarbeitung einer Trennungsmethode für *Pr* u. *Nd* (vgl. PRANDTL u. HUTTNER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 289; C. 1924. II. 1570) bestimmen Vf. die Löslichkeit von Doppelnitraten dieser Elemente mit anderen Metallen, welche schon von G. JANTSCH (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 76. 303; C. 1912. II. 693) näher untersucht worden sind. Es werden die Löslichkeitskurven festgelegt von *Magnesiumpraseodymnitrat*, $2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; *Magnesiumneodymnitrat*, $2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; *Zinkpraseodymnitrat*, $2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; *Zinkneodymnitrat*, $2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; *Manganpraseodymnitrat*, $2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; *Manganneodymnitrat*, $2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; *Kobaltpraseodymnitrat*, $2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; *Kobaltneodymnitrat*, $2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; *Nickelpraseodymnitrat*, $2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; *Nickelneodymnitrat*, $2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ u. *Kupferpraseodymnitrat*, $2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Danach eignet sich am besten das Mg-Doppelnitrat zur Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus neutraler wss. Lsg.

Unters. einer Reihe bekannter Gemische von $\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ (vgl. PRANDTL u. HUTTNER, S. 855) an akt. O zeigte, daß das Verhältnis akt. O : Pr_2O_3 mit abnehmendem Pr_2O_3 erst ansteigt, bei $\text{Pr}:\text{Nd} = 3:2$ ein Maximum erreicht, um nachher abzufallen; aber langsamer als bei Pr -La-Gemischen. — Nd_2O_3 nimmt beim Erhitzen im O_2 -Strom oder beim Schmelzen mit NaClO_3 , im Gegensatz zu Pr_2O_3 keinen O_2 auf. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. 105—16. München, Akad. d. Wiss.)

ULMANN.

A. J. Bradley und **E. F. Ollard**, *Allotropie von Chrom*. Vf. untersuchen die Struktur von *Cr* mittels Röntgenstrahlen, wobei sich ergab, daß das untersuchte *Cr* ein Gemisch von 2 allotropen Modifikationen war; neben einer kleinen Menge der n. kub. Modifikation wurde die Hauptmenge von einer bisher noch nicht beschriebenen Form gebildet. Die Atome sind in 2 hexagonalen Gittern angeordnet, fast hexagonal dicht gepackt. Das Achsenverhältnis c/a beträgt 1,628 anstatt 1,633, das ideale Verhältnis für dichte Packung. Die Entfernung zwischen benachbarten Atomzentren beträgt 2,714 u. 2,705 Å. Die Bedingungen, unter denen die allotropen Modifikationen gebildet werden, werden noch untersucht. (Nature 117. 122. Manchester, Metropolitan-Vickers Electrical Co.)

JOSEPHY.

Franz Wever, *Über die Konstitution des technischen Eisens*. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 682—88. 1925. — C. 1926. I. 1633.)

SITTIG.

F. H. Loring, *Die mittels Röntgenstrahlen vorausgezeigten Elemente der Ordnungszahlen 75, 85, 87 und 93*. Vf. präzisiert einige seiner zum Teil mit DRUCE in Chem. News (vgl. S. 857 u. 858) gemachten Ansführungen u. gibt noch einige Erläuterungen zu den Röntgenspektrenaufnahmen. Zum Schluß teilt Vf. mit, daß er selbst nur die Elemente 75 u. 87 als durch das Röntgenspektrum nachgewiesen betrachtet u. zwar im Mangansulfat, nicht im Pyrolusit, daß vielmehr die Linien des Röntgenspektrums des Pyrolusits schwer zu identifizieren seien. (Nature 117. 153.)

JOSEPHY.

V. Dolejšek und **J. Heyrovský**, *Das Vorkommen von Dwi-mangan (Ordnungszahl 75) in Mangansalzen*. (Chemické Listy 20. 4—12. — C. 1926. I. 859.) Jos.

V. Dolejšek, **Gerald Druce** und **J. Heyrovský**, *Das Vorkommen von Dwi-mangan in Mangansalzen*. (Vgl. DRUCE S. 856 u. DOLEJSEK u. HEYROVSKÝ S. 859.) Vf. teilen nochmals mit, daß sie sowohl polarograph. als auch spektrograph. im Mangansulfat 1%, vom Element 75 nachgewiesen haben, u. daß die von

DRUCE (vgl. I. c.) chem. untersuchte $MnSO_4$ -Lsg. sich elektrochem. ebenso verhalte wie von DOLEJŠEK u. HEYROVSKÝ (I. c.) beschrieben. (Nature 117. 159. Prag, Univ.) JOSEPHY.

Robert Martin Caven und Thomas Corlett Mitchell, *Gleichgewichtsuntersuchungen in Systemen vom Typus $Al_2(SO_4)_3 - M^{II}SO_4 - H_2O$. II. Aluminiumsulfat — Nickelsulfat — Wasser bei 30°*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 527; C. 1925. I. 2277). $Al_2(SO_4)_3$ u. $NiSO_4$ bilden in wss. Lsg. bei 30° kein Doppelsalz. — Ni läßt sich bei Ggw. von Al schnell u. genau durch Titration mit KCN u. AgJ als Indicator bestimmen, wenn man der Mischung Na-Pyrophosphat bis zu beginnender Wiederauflösung des gebildeten Nd. u. dann NH_3 im Überschuß setzt, verd., mit verd. H_2SO_4 fast neutralisiert u. in schwach ammoniakal. Lsg. titriert. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2549—50. 1925.) KRÜGER.

Robert Martin Caven und Thomas Corlett Mitchell, *Das System Silbersulfat — Aluminiumsulfat — Wasser bei 30°*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus gemischten Lsgg. von $Al_2(SO_4)_3$ u. Ag_2SO_4 entsteht bei 30° kein kristallisierter Ag-Alaun. Die Löslichkeit von $AgSO_4$ nimmt mit steigender Konz. von $Al_2(SO_4)_3$ beträchtlich zu; auch AgCl ist in $AlCl_3$ -Lsg. zl. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2550—51. 1925. Glasgow, Royal. Techn. Coll.) KRÜGER.

Vincent Joseph Occleshaw, *Das Gleichgewicht in den Systemen Aluminiumsulfat-Kupfersulfat-Wasser und Aluminiumsulfat-Ferrosulfat-Wasser bei 25°*. (Vgl. CAVEN u. MITCHELL, Journ. Chem. Soc. London 127. 527; C. 1925. I. 2277.) $Al_2(SO_4)_3$ u. $CuSO_4$ bilden bei 25° in wss. Lsg. kein Doppelsalz. Im System $Al_2(SO_4)_3 - FeSO_4 - H_2O$ tritt die Verb. $Al_2(SO_4)_3 \cdot FeSO_4 \cdot 24 H_2O$ auf; ihr Existenzbereich ist erheblich größer, als von WIRTH (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 181; C. 1913. I. 1087) angegeben wird. Sie kristallisiert aus wss. Lsg. u. bildet nach dem Trocknen mit A. u. A. weiße, verfilzte Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2598—2602. 1925. Liverpool, Univ.) KRÜGER.

Kai-Ching Lu, *Studie über Erweichung verschiedener Aluminosilicate und Borosilicate*. Eine kurze Übersicht über die Literatur betr. thermochem. Verb. von Silicaten, Aluminosilicaten u. Borosilicaten wird gegeben. Die zu erprobenden Mischungen wurden in Form von Segerkegeln zusammen mit Normalkegeln erhitzt. Die gefundenen Eutektica stimmen innerhalb 2,5 Molekular-%.

PbO : 0,254 Al_2O_3 : 1,91 SiO_2	erweicht bei 650°
ZnO : 0,225 Al_2O_3 : 0,906 SiO_2	„ „ 1360°
PbO : 0,238 B_2O_3 : 0,78 SiO_2	„ „ 415°
Na_2O : 1,29 B_2O_3 : 1,73 SiO_2	„ „ 570°
K_2O : 2,11 B_2O_3 : 2,585 SiO_2	„ „ 655°

Mischungen aus diesen Eutektica wiesen keine Senkung des Erweichungspunktes auf. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 29—54. Ohio Univ.) SALMANG.

Wilhelm Biltz, *Über Entschwefelung von Schwermetallsulfiden durch Bariumoxyd*. Nach Beobachtungen von Ernst von Mühlendahl. Auf Grund thermochem. Berechnungen sowie aus den Ergebnissen früherer Verss. von HEDVALL bezw. TAMMANN ist zu vermuten, daß sich die Sulfide des Cu u. der Bleiglanz durch festes BaO unter Ausschluß der Luft u. bei Abwesenheit von C mehr oder weniger vollständig zu Metall reduzieren lassen. Dies wurde experimentell durch Erhitzen der Gemenge von Cu_2S , CuS u. PbS mit BaO in verschiedenem Molarverhältnis u. auf verschiedene Temp. u. durch die chalkograph. sowie analyt. Unters. der erhaltenen Schlacken festgestellt. Die Rk. beginnt zwischen etwa 200 u. 400°, also weit unterhalb der FF. der reagierenden Stoffe. Ersatz des BaO durch CaO ist nicht möglich. (Ztschr. f. angew. Ch. 150. 1—9. 1925. Hannover, Techn. Hochsch.) BÖTTGER.

William M. Dehn, *Komplexsalze von Chinolin, Metallchloriden, Wasser und Chlorwasserstoff*. Nach folgender Methode versucht Vf., Komplexsalze vom Typus $2\text{Ch}\cdot\text{MCl}_n\cdot 2\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ch} = \text{Chinolin}$) darzustellen: 1 mol. Äquivalent oder mehr Chinolin in konz. HCl gel. wurde mit 1 mol. Äquivalent des Metallchlorids behandelt, das Gemisch bis zur klaren Lsg. erhitzt, falls nötig, mehr konz. HCl zugegeben, dann zur Krystallisation stehen gelassen. Salze von obigem Typus wurden erhalten von Cu, Co, Ni, Zn, Ca u. Sr. Nach derselben Methode wurden von Pb u. Fe(III) Salze vom Typus $\text{Ch}\cdot\text{MCl}_n\cdot\text{HCl}$; von Cd vom Typus $2\text{Ch}\cdot\text{MCl}_n\cdot 2\text{HCl}$; von As, Sb u. Bi vom Typus $\text{Ch}\cdot\text{MCl}_n\cdot\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. von Mn vom Typus $\text{Ch}\cdot\text{MCl}_n\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ erhalten. — *Dichinolinhydrochloridkupferchlorid*, F. 110°, ll. in W., gefärbt wie Dichromat. — *Dichinolinhydrochloridkobaltochlorid*, große dunkelblaue, rhomboedr. Platten, F. 118°, ll. in h. A. u. Acetonitril. — *Dichinolinhydrochloridnickelchlorid*, gelbliche Nadeln werden bei 125° grün, bis 250° noch nicht geschmolzen, sehr ll. in W. — *Dichinolinhydrochloridzinkchlorid*, große Rhomboeder, F. 119°, ziemlich schwer l. in A. — *Dichinolinhydrochloridcalciumchlorid*, ll. weiße Nadeln. — *Dichinolinhydrochloridstrontiumchlorid*, hygroskop. weiße Nadeln, F. >250°. — *Chinolinhydrochloridbleichlorid*, lange silberige Nadeln, F. >250°, wl. in konz. HCl. — *Chinolinhydrochloridferrichlorid*. — *Dichinolinhydrochloridcadmiumchlorid*, schneeweiße Nadeln, F. >250°, ll. in W. — *Chinolinhydrochloridarsenrichlorid*, durchsichtige hexagonale Prismen, F. 145°. — *Chinolinhydrochloridantimonrichlorid*, dünne rhomb. 2,5 cm lange Nadeln, F. 198°, wl. in konz. HCl. — *Chinolinhydrochloridwismutchlorid*, durchsichtige Prismen, F. 212°. — *Chinolinhydrochloridmanganochlorid*, schwach rosa, ll. Nadeln, F. >250°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 275—77.) Jo.

William M. Dehn, *Komplexsalze von Chinolin, Mercurihalogeniden, Wasser und Halogenwasserstoffsäuren*. (Vgl. vorst. Ref.) Folgende Komplexsalze der Mercurihalogenide mit Chinolin wurden dargestellt: Typus I, *Chinolinmercurichlorid*, $\text{Ch}\cdot\text{HgCl}_2$, durch Behandlung von Chinolin mit einem Überschuß von HgCl_2 in W. oder A. oder durch Behandeln von $2\text{Ch}\cdot\text{HgCl}_2$ mit HgCl_2 . Aus h. W. prismat. Nadeln, aus A., Aceton, Bzl. durchsichtige rhomboedr. Prismen u. Platten, F. 223,5°. — Typus II, $\text{Ch}\cdot\text{HgX}_2\cdot\text{HX}$. Das Chlorid konnte nicht dargestellt werden. *Chinolinhydrobromidmercuribromid* aus $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}\cdot\text{HBr}\cdot\text{HgBr}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Dehydratation u. Rekrystallisation aus Acetonitril. Durchsichtige Rhomboeder, F. 121°. *Chinolinhydrojodidmercurijodid* aus h. Aceton oder Acetonitril, lange gelbe Nadel, F. 147°. — Salze vom Typus III, $\text{Ch}\cdot\text{MX}_n\cdot\text{HX}\cdot\text{H}_2\text{O}$, die beim Cd u. Mn existieren, konnten nicht erhalten werden. — Typus IV, $\text{Ch}\cdot\text{HgX}_2\cdot\text{HX}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: *Chinolinhydrobromidmercuribromid* aus äquimol. Mengen der Komponenten in h. Aceton. Durchsichtige, prismat. Nadeln, die an der Luft undurchsichtig werden, F. 118°. — Typus V, $2\text{Ch}\cdot\text{HgX}_2$: *Dichinolinmercurichlorid* durch langsame Zugabe einer absol. alkoh. Lsg. von HgCl_2 zu einer absol. alkoh. Lsg. eines Überschusses von Chinolin, Erwärmen auf dem Wasserbad, um die nach Typus I gefüllte Verb. in V umzuwandeln. Oder durch Erwärmen von I mit Chinolin. Oder durch Erhitzen von Kalomel mit einem Überschuß von Chinolin, F. > 200°, Zers. unter B. von I. *Dichinolinmercuribromid* aus h. Acetonitril, dünne weiße, hexagonale Platten, F. 185°. *Dichinolinmercurijodid* aus h. Acetonitril, gelbe hexagonale Platten, F. 154°. — Typus VI, $2\text{Ch}\cdot\text{HgX}_2\cdot\text{HX}$, *Dichinolinmercurichloridhydrochlorid* a) aus h. gesätt. absol. alkoh. Lsg. oder Acetonitrillsg. von I u. einer ebensolchen Lsg. von Chinolinhydrochlorid, F. 141°. b) Aus der Verb. vom Typus VIII durch Erwärmen mit Chinolin, F. 139°. c) Aus der Verb. vom Typus IX durch Erwärmen mit einem Überschuß von Chinolin, F. 143°. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton hatten alle 3 Arten F. 142°, unregelmäßige hexagonale Platten. Mit h. W. entsteht I, mit konz. HCl die Verb. vom Typus VIII. *Dichinolinmercuribromidhydrobromid* aus äquimol. Mengen $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}\cdot\text{HBr}$, HgBr_2 u. $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. Kurze Prismen in Acetonitril, F. 147°.

Dichinolinmercurijodidhydrojodid, aus Acetonitrillsg. gelbe Prismen, F. 106°. — Typus VII, $2\text{Ch} \cdot \text{HgX}_2 \cdot 2\text{HX}$, *Dichinolinhydrochloridmercurichlorid* aus 2 Moll. Chinolinhydrochlorid u. 1 Mol. HgCl_2 in einem wasserfreien Lösungsm. Oder durch Entwässern u. Rekrystallisation der Verb. vom Typus VIII aus Acetonitril, weiße Nadeln. Aus Aceton weiße Prismen, F. 130°, unl. in Chlf. u. Bzl., 2 g lösen sich in 1 l h. Aceton, ll. in h. Acetonitril oder Nitrobenzol, löslicher in A. als die Verb. vom Typus IX, mit h. W. entsteht durch Hydrolyse I, mit konz. HCl die Verb. vom Typus VIII. *Dichinolinhydrobromidmercuribromid* aus $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr} \cdot \text{HgBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Entwässern u. Rekrystallisation aus h. Acetonitril, in dem es sehr l. ist. Hexagonale Platten, F. 118°. *Dichinolinhydrojodidmercurijodid* durch Lösen von 2 mol. Teilen Chinolinhydrojodid u. 1 Teil HgJ_2 in h. HJ. Gelbe rhomb. u. hexagonale Platten, F. 160°. — Typus VIII, $2\text{Ch} \cdot \text{HgX}_2 \cdot 2\text{HX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *W.-haltiges Dichinolinmercurichloridhydrochlorid* durch Auflösen von Verb. von einem anderen Typus in h. konz. HCl, beim Abkühlen Rhomboeder, F. 91°; beim Kochen mit W. oder Behandeln mit NaHCO_3 entsteht I, mit Chinolin in alkoh. Lsg. eine Verb. vom Typus VI. *W.-haltiges Dichinolinhydrobromidmercuribromid* aus 2 Moll. Chinolinhydrobromid u. 1 Mol. HgBr_2 in h. HBr-Lsg. oder h. A., aus der 1. Lsg. rhomboedr. Platten, aus der 2. weiße Nadeln, F. 120°. Die analoge Jodverb. konnte nicht dargestellt werden, die Verss. führten immer zur Verb. vom Typus VII. — Typus IX, $2\text{Ch} \cdot 3\text{HgX}_2 \cdot 2\text{HX}$, *Dichinolinhydrochloridtrimmercurichlorid* aus äquimol. Mengen Chinolinhydrochlorid u. HgCl_2 in wasserfreier Lösungsmm., A. oder Acetonitril, anfangs werden glitzernde weiße Nadeln ausgeschieden, F. 160°, dann Krystalle der Verb. $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$. Am besten aus 2 mol. Teilen Chinolinhydrochlorid u. 3 Teilen HgCl_2 in h. Acetonitril. Mit sd. W. entsteht I, mit konz. HCl Typus VIII, mit Chinolinhydrochlorid die Verb. vom Typus VII, mit Chinolin Typus VI, mit HCl in Aceton Typus VII, mit HCl in Toluol tritt keine Änderung ein. *Dichinolinhydrobromidtrimmercuribromid*, durchsichtige Prismen, F. 145°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 277—82. Seattle [Wash.], Univ.) JOSEPHY.

T. Karantassis, *Versuche über das Chlorjodür, Bromjodür und das Chlorbromid des Zinns*. Durch Zufügen von J_2 u. Sn zu einer salzsauren Lsg. von SnCl_2 erhält man beim Abkühlen lange Nadeln oder Prismen, welche im Vakuum abgesaugt u. über H_2SO_4 getrocknet werden. An feuchter Luft zersetzen sie sich unter B. von Oxyjodid bei teilweiser Verflüssigung. Die ersten Krystalle sind bei einem Überschuß an J_2 meist rot (SnJ_2), in der Kälte setzen sie sich aber mit der Mutterlauge zu weißen Krystallen der Zus. SnClJ , *Stannoehlorjodid*, um. Die Zus. ist unabhängig von dem Gehalt an Cl' u. J' der Mutterlauge. Zur Feststellung, ob es sich nicht nur um Doppelsalz- oder Mischkrystallbildung handelt, wurde das Schmelzdiagramm SnCl_2 - SnJ_2 aufgenommen. Dieses zeigt bei 244° u. 52,4 Mol.-% SnJ_2 ein Eutekticum, bei 50 Mol.-% u. 259° befindet sich entsprechend der Verb. SnClJ ein Maximum, darauf fällt die Kurve zu einem 2. Eutektikum bei 221° u. 84,5 Mol.-% SnCl_2 u. steigt auf 254° für reines SnCl_2 . Ebenso wie SnClJ wird das *Stannobromjodid*, SnBrJ , dargestellt. Es bildet hellgelbe Nadeln. Die therm. Analyse des Systems SnBr_2 - SnJ_2 zeigt das Vorhandensein der Mischkrystallbildung mit dem Bestreben der B. einer Verb. bei 50 Mol.-%. *Stannoehlorbromid*, SnClBr , konnte auf nassem Wege bis jetzt nicht dargestellt werden. Bei der therm. Analyse erhält man mit steigendem Gehalt an SnCl_2 von 226,7° (F. des SnBr_2) an ein Absteigen der Kurve zu einem Eutektikum bei 213° u. 62,8 Mol.-% SnBr_2 . Sobald dieser Punkt überschritten ist, erhält man beim Zugeben von SnCl_2 eine Lsg., welche beim Krystallisieren sich so stark ausdehnt, daß der Tiegel zerspringt. Der F. steigt dann n. auf 245° (F. des SnCl_2). (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 134—36.) ENSZLIN.

A. Terni und C. Padovani, *Einwirkung des unterphosphorigsauren Natriums auf Zinnchlorid*. Bei der Einw. einer konz. Lsg. von Na_3PO_3 auf SnCl_4 erhielten

Vff. ein weißes Pulver, dem sie die Formel $\text{SnCl}_4 \cdot \text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zuerteilen. Das Salz ist unl. in den gewöhnlichen Lösungsm.; durch W. erleidet es eine Art Hydrolyse unter Verlust des gesamten Cl_2 , ohne jedoch eine Verb. konstanter Zus. zu liefern. Durch Erhitzen auf 140° wird das ganze W. abgespalten; bei weiterem Erhitzen auf 190° zersetzt sich die Verb. vollständig unter Entw. von reichlich PH_3 u. charakterist. Rotfärbung. Bei weiterem Erhitzen entfärbt sich die Verb. u. hinterläßt einen weißen fast chlorfreien Rückstand. Wurde das Erhitzen beim ersten Auftreten der Rotfärbung unterbrochen, dann erhielten Vff. ein lebhaft rot gefärbtes Pulver mit stark reduzierenden Eigenschaften u. einem P-Gehalt von $91,63\%$. Vff. nehmen an, daß es sich hierbei um ein Suboxyd des Phosphors ($\text{P}_2\text{O} = 88,57\%$ P) handelt, das durch roten Phosphor verunreinigt ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 501—05. 1925.)

GOTTFRIED.

W. A. Roth und **O. Schwartz**, *Physikalisch-chemische Eigenschaften der Lösungen von Germaniumdioxid (und Arsenitrioxid)*. Die Vff. verarbeiten Germanit-Tsumeb (D. 5,004) auf GeO_2 . GeO_2 ist im Gegensatz zu den anderen festen Dioxyden der 4. Gruppe in W. l. (bis ca. $\frac{1}{85}$ -n. bei Zimmertemp., bis $\frac{1}{50}$ bei 0°), seine Allotropie ist noch nicht genügend geklärt. Um Alkaliaufnahme zu verhindern, muß möglichst in Pt- u. Quarzgefäßen gearbeitet werden. Analysen durch Eindampfen u. Glühen, Leitvermögen, D. u. interferometr.; die Skalenteile des Löweschens Interferometers werden mit verd. KCl-Lsgg. auf Brechungsindices geeicht. Die Säurenatur der Lsg. ist schwach, aber nachweisbar. Die *D.D.* bei 18° :

$$= D_w + 80,6 \times 10^{-5} \times \text{g GeO}_2 \text{ in } 1000 \text{ g Lsg.}$$

Mol.-Vol. in Lsg. 20,2 ccm. Die Mol.-Voll. der festen Dioxyde MO_2 zeigen keine Regelmäßigkeit mit der Ordnungszahl von *M*.

Die *Atomrefraktion des Ge* berechnet sich aus den GeO_2 -Lsgg. zu 8,3, aus dem Tetrabromid u. dem Tetraäthyl zu 8,9—9,4; das GeCl_4 , dessen Brechungsexponent von DENNIS u. HANCE (Chem. News 124. 66; C. 1922. I. 1359) sicher zu klein angegeben ist, wie auch aus der DE. folgt, soll neu untersucht werden. Mit dem Wert 8,9 für die Atomrefraktion des Ge erhält man zwei regelmäßige Kurven, wenn man die Werte für C, Si, Ti, Ge, Sn u. Pb als Funktionen der Ordnungszahl aufträgt. Weitere Unters. folgt.

Die *Gefrierpunkterniedrigungen* der Lsgg. werden von 0,2—0,035% bestimmt, die mol. Erniedrigung ist $1,84 \pm 0,01^\circ$, also ganz normal, während sich für verd. H_2AsO_3 -Lsgg. trotz stärkerer Dissoziation kleinere Daten ($1,80 \pm 0,01^\circ$) ergeben, die auf Assoziation hinweisen. — Das *kolloide GeO₂* ist gegen W. negativ geladen. Die *Leitvermögen* der k. gesätt. Lsgg. ergeben bei 18° ein *K.* von $1,2 \times 10^{-7}$, also, wie auch aus dem chem. Verh. der Germanatlsgg. folgt, kleiner als CO_2 . Die h. gesätt. Lsgg. leiten besser, scheinen aber instabil zu sein u. ergeben keine gute *K.* Auf die Ähnlichkeit von GeO_2 u. As_2O_3 wird hingewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 338—48. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

W. A. ROTH.

Nicol H. Smith und **Hiram S. Lukens**, *Eine Untersuchung über die grüne Farbe des Wolframoxyds*. Um festzustellen, woher die Grünfärbung des an sich gelben WO_3 stammt, erhitzten Vff. WO_3 eine Stde. im O_2 -Strom, ohne jedoch Entfärbung oder Gewichtsveränderung nachweisen zu können. Das grüne Oxyd ist also nicht als ein Gemisch eines reduzierten Oxydes W_2O_5 mit WO_3 anzusehen. — Zum Nachweis, ob die grüne Färbung durch Spuren von Na-Salzen bedingt wird, verfahren Vff. folgendermaßen: Na-Wolframat wurde in W. sd. h. gel. u. mit konz. HNO_3 Wolframsäure ausgefällt. Nach dem Trocknen wurde ein Teil der Säure durch Glühen in ein grünes Oxyd übergeführt. Ein anderer Teil wurde in NH_4OH gel. u. die Säure wiederum mit HCl gefällt. Beim Glühen dieser Säure erhielten Vff. ein rein citronengelbes Pulver. Damit haben Vff. die Annahme ROSCOES bestätigt, wonach die Färbung des WO_3 auf Ggw. von Spuren von Na-Salzen zurück-

zuführen sei. Die NaCl-Konz., bei der die erste grünliche Verfärbung des WO_3 auftritt, wurde von den Vf. zu 0,055% bestimmt. Ein Einfluß des Lichtes auf die Verfärbung des gelben Oxydes konnte nicht nachgewiesen werden. (Chem. News 132. 33—35.)

GOTTFRIED.

W. Manchot und A. Leber, *Über die Verbindungen und Legierungen des Titans mit Aluminium*. Zur Darst. der Ti-Al-Reguli wurde geschmolzenes Al in geschmolzenes K_2TiF_6 eingetragen, welches durch das Al zu metall. Ti reduziert wird. Auf diese Weise konnten Legierungen mit einem Höchstgehalt von 37,3 Gewichtsproz. (25,08 Atomproz.) Ti hergestellt werden. Aus dem Schmelzpunktsdiagramm geht hervor, daß in dem untersuchten Gebiet der Al-Ti-Legierungen nur eine Verb. der beiden Elemente auftritt, welcher die Formel Al_3Ti zukommt. Sie läßt sich durch k. etwa 5%ig. NaOH aus allen Ti-Al-Reguli isolieren u. bildet Ag-glänzende Blättchen von der D. 2,74, die sehr spröde sind u. sich leicht zerreiben lassen. Beim Erhitzen an der Luft im Reagensglas über der Bunsenflamme laufen sie an ohne zu verbrennen. Mit Cl reagieren sie beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Sie lösen sich beim Erhitzen in starker HCl, HNO_3 u. NaOH. In der Literatur sich findende Angaben über Al-reichere Titanide sind unzutreffend. (Ztschr. f. angew. Ch. 150. 26—34. 1925. München, Techn. Hochsch.)

BÖTTGER.

D. Organische Chemie.

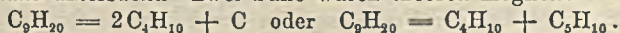
Friedrich Richter, *Wie benutzt man Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1096—98. 1925.)

BEHRLE.

L. Spiegel und Herbert Haymann, *Über Nitrierung aromatischer Verbindungen mit Wismutnitrat*. Es wurde beobachtet, daß das genannte Nitrat gewisse arom. Verbb. schon bei verhältnismäßig niedriger Temp. zu nitrieren vermag u. diese Wrkg. behält, gelegentlich sogar schon bei Zimmertemp. auszuüben vermag, wenn die Lsg. in ca. 5facher Menge Eg. verwendet wird. Wo die Nitrierung auf diesen Wegen nicht gelang, konnte sie gelegentlich (bei *Acetanilid*) durch Zusatz von Essigsäureanhydrid herbeigeführt werden, was aber den bekannten Nitrierungen mit Nitraten in Ggw. von stärkerer Säure an die Seite zu stellen ist. Bei KW-stoffen wirkt $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ schlecht, aus *Anthracen* entsteht dabei lediglich Anthrachinon. Gut ist die Wrkg. bei Phenolen u. namentlich Phenoläthern, deren Mononitroderiv. auf diesem Wege auch weiter nitriert werden können. Säuren, deren Ester u. Basen reagierten nicht. Die in den einzelnen Fällen erhaltenen Nitroverbb. waren die gleichen wie die mit HNO_3 erhältlichen. — Verss. über die *therm. Zers.* von $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ergaben, daß das Salz schon im Exsiccator über H_2SO_4 oder $CaCl_2$ Säure verliert u. daß die Temp. von 120° zur B. des beständigen bas. Salzes $BiO \cdot NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ genügt, wenn für ständige Entfernung der freigewordenen Säure durch einen Strom trockener Luft gesorgt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 202—04. Berlin, Univ.)

SPIEGEL.

Mildred V. Cox, *Über die Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Nonan und cyclo-Pentan*. Nachdem GRIGNARD u. STRATFORD (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2149; C. 1924. II. 834) gezeigt haben, daß aus aliphat. KW-stoffen mit hinreichend langer C-Kette unter der Wrkg. von $AlCl_3$ 1 Mol. u., wenn es die Länge der Kette erlaubt (Decan, Di-i-amy), 2 Moll. n-Butan abgespalten werden, während die ungesätt. Reste sich polymerisieren, hat Vf. den besonders interessanten Fall des *Nonans* untersucht. Zwei Fälle waren theoret. möglich:



Der zweite Fall tritt ein, man erhält *Butan*, sehr wenig einer gegen 50° sd. Fl., wahrscheinlich *cyclo-Pentan*, durch Isomerisierung des erst gebildeten *Pentens* entstanden, u. einen beträchtlichen undestillierbaren Rückstand, zweifellos ein

Polymerisationsprod. des Pentens. In einem besonderen Vers. wurde festgestellt, daß cyclo-Pentan, wenigstens bei seinem Kp., von AlCl_3 nicht angegriffen wird. — *Dibutylcarbinol*, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$. Aus Ameisensäureäthylester u. 2 Moll. $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$. Es entsteht ein Gemisch des Carbinols mit seinem Formiat, daraus durch Verseifung das reine Prod., Kp. 193—194°. — *Nonen-(A)*, C_9H_{18} . Durch Dehydratation des vorigen über Al_2O_3 bei 350—380°. Kp. 143—145°, D_4^{20} 0,7394. — *Nonan*, C_9H_{20} . Durch Hydrierung des vorigen über Ni-Bimsstein bei 160°. Kp. 139°. — Zwecks Zerlegung wurde das Nonan mit 30% AlCl_3 8 Stdn. auf 110—120° erhitzt, nachdem die Luft durch CO_2 verdrängt war. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1549 bis 1553. 1925. Lyon, Univ.)

LINDENBAUM.

Albert Kirrmann, *Einwirkung von metallischem Natrium auf Derivate des Bromäthylens*. Die Einw. von gepulvertem Na auf Bromäthylene des Typus I u. II liefert 1. größere Mengen Äthylen-KW-stoffe $\text{R}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$, 2. Acetylen-KW-stoffe $\text{R}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$, in größeren Mengen aus I, in Spuren aus II u. 3. im Falle des Typus III Erythren-KW-stoffe. Die Resultate lassen sich zu folgender Tabelle zusammenfassen:

Bromid	Typus	Äthylen	Acetylen	Erythren
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$	I	56%	12%	0%
$\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$	II	57	0,02	0
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$	II	67	0,002	0
$\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$	III	25	0	34
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$	I + II	58	14	0
$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Br}$	—	64	3	6
I $\text{R}\cdot\text{CH}=\text{CHBr}$	II $\text{R}\cdot\text{CBr}=\text{CH}_2$	III $\text{RR}'\text{C}=\text{CHBr}$		

Anwesenheit von W. ist, entgegen den Angaben von DELACRE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 345 [1906]) für die Rk. nicht erforderlich. Der zur B. der Erythren-KW-stoffe, sowie der unverhältnismäßig großen Mengen Äthylen-KW-stoffe notwendige H_2 stammt nicht aus anwesender Feuchtigkeit, sondern aus einer tiefgehenden Zers. des Destillationsrückstandes. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 671—73. 1925.)

TAUBE.

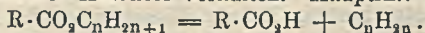
A. Terentjew, *Über Magnesiumalkoholate und ihre Anwendung zur Synthese von Alkoholen*. II. *Versuche mit i-Butyl- und i-Amylalkohol*. (I. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 1145; C. **1924**. II. 2579.) Der Verlauf der l. e. beschriebenen Rk. wurde besonders eingehend am *i-Butylalkohol* untersucht. Nach Trocknen über CaO u. Ca erhält man bei 280—300° leicht das *Magnesium-i-butylat* als weißes, unschmelzbares Pulver. Die weitere Rk. desselben mit dem Alkohol vollzieht sich bei 380—410° unter Entw. von Gasen, die II u. *i-Butylen* enthalten. Das in der aufgesetzten Kolonne befindliche Thermometer sinkt in Anfang beträchtlich infolge B. von *i-Butyraldehyd*, der im weiteren Verlauf der Rk. wieder verschwindet. Der feste Rohrrückstand besteht aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , Mg , $\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ u. Mg -Salzen höherer Säuren. Das fl. Prod. (60—70% des angewandten Alkohols) liefert folgende Fraktionen: 1. Einige Tropfen *i-Butyraldehyd*. — 2. *Di-i-propylketon*, Kp. 124—126°, D_4^{20} 0,8087, $n_D^{20} = 1,4007$. *Semicarbazon*, Blättchen, F. 150 bis 151,5°. — 3. *i-Buttersäure-i-butylester*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ (verunreinigt durch wenig der folgenden Verb.), Kp. 149°, D_4^{20} 0,8475, $n_D^{20} = 1,4010$. — 4. *Octylalkohol*, sehr wahrscheinlich $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$, Kp. 164—167°, D_4^{20} 0,8232, $n_D^{20} = 1,4236$. — 5. *i-Buttersäureoctylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, Kp. 199—202°, D_4^{20} 0,8545, $n_D^{20} = 1,4208$. Gibt bei der Verseifung den beschriebenen Octylalkohol. — Die B. der einzelnen Prodd. kann unter Berücksichtigung der Unterss. von TISCHTSCHENKO u. GRIGORJEW (Journ.-Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 540) durch folgende Rkk. erklärt werden:

1. $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHO} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
2. $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{O}]_2\text{Mg} + 2(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHO} =$
 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CHO}$
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CHO} =$
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
3. $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 =$
 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}]_2\text{Mg} + 2(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$.
4. $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}]_2\text{Mg} = \text{MgCO}_3 + [(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{CO}$.

(Mit A. Bolotin.) *i*-Amylalkohol liefert unter denselben Bedingungen einen Decylalkohol, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$, Kp. 210—213°, D.²⁰ 0,8322, $n_D^{20} = 1,4380$ (vgl. GUERBET, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 487). Aus dem Rohrückstand wurde *i*-Valeriansäure isoliert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1553—57. 1925. Moskau, Univ.) LI.

L. Mathus, Beitrag zur Untersuchung der Nitrile mit Organomagnesiumverbindungen. Die Einw. von Grignardverb. auf Chloracetonitril führte nicht zu den aus anderen α -Chlornitrilen erhaltenen Iminen (vgl. DE BOOSERÉ, Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 26; C. 1923. III. 1161). Die Polymerisationsrkk. waren besonders bei Anwendung von aliph. Grignardverb. so vorherrschend, daß hauptsächlich teerige Prodd. entstanden, aus welchen sich nur schwer reine Prodd. isolieren ließen. Bei der Anwendung von je 1 Mol. Nitril u. Phenyl-MgBr wurden als Reaktionsprodd. Chloracetophenon in geringer Menge u. als dessen Hydrolysenprod. Benzoylcarbinol isoliert. Bei der Anwendung von 2 Moll. Mg-Verb. auf 1 Mol. Nitril ließen sich überhaupt keine Prodd. isolieren. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 285—89. 1925. Löwen, Univ.) ZANDER.

A. Mailhe, Über die Zersetzung von Estern sekundärer Alkohole. Vf. hat die Zers. einiger Ester sekundärer Alkohole mit einbas. Säuren bei Temp. unter 400° in Ggw. verschiedener Metalloxyde untersucht. Dabei entstehen Gase u. fl. Kondensate. — 1. Mit Al_2O_3 . Essigsäure-*i*-propylester. Temp. 360°. Gase: 12% CO_2 , 80% Propen, 12% H. Fl.: H_2O , wenig Aceton, unveränderter Ester, Essigsäure. Die alkoh. Funktion wird also in erster Linie angegriffen. — Essigsäure-*sek*-amylester. Temp. 380°. Ziemlich stabil. Wenig Gase: 34% CO_2 , 60% Penten. Fl.: Penten, wenig Aceton, Ester, Essigsäure. — 2. Mit ThO_2 . Essigsäure-*sek*-butylester. Temp. 380°. Reichlich Gase: 52% $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 47% Buten, 1% H. Fl.: Buten, Aceton, *sek*-Butylalkohol, Ester. Der H stammt wahrscheinlich aus der Dehydrierung einer sehr kleinen Menge Butanol zu Methyläthylketon. — Essigsäure-*sek*-amylester. Gase: 72% CO_2 , 25% Penten, 3% H. Fl.: Penten, *sek*-Amylalkohol, Ester. — Benzoesäure-*i*-propylester. Temp. 400°. Regelmäßiger Zerfall in Propen u. Benzoesäure. — 3. Mit TiO_2 . Essigsäure-*i*-propylester. Temp. 370°. Gase: 18% CO_2 , 64% Propen, 8% H. Fl.: Wenig Aceton, Ester, Essigsäure. — Essigsäure-*sek*-butylester. Temp. 400°. Gase: 40% CO_2 , 50% Buten. Fl.: Buten, wenig Aceton, Ester, Essigsäure. — Essigsäure-*sek*-amylester. Gase: 55% CO_2 , 30% Penten. Fl.: Viel Penten, wenig Aceton, viel Essigsäure. — Propionsäure-*sek*-butylester. Temp. 380°. Gase: 18% CO_2 , 78% Buten. Fl.: Wenig Propion, viel Propionsäure. — Aus den Verss. folgt, daß sich die Ester sekundärer Alkohole unter 400° wie die früher untersuchten Ester primärer Alkohole verhalten. Hauptrk.:



Nebenrk.: $2\text{R}\cdot\text{CO}_2\text{H} = \text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{R} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Über 400° tritt die Nebenrk. stärker hervor, außerdem erfolgt teilweise Zerfall des Alkohols in H_2O u. C_nH_{2n} . (Caoutchouc et Guttapercha 22. 12937—39. 1925. Toulouse, Faculté des Sciences.) LI.

P. Bruylants und A. Castille, Ultravioletabsorptionsspektren der Butennitrile und der Butensäuren. Zweck der vorliegenden Verss. war: a) Feststellung der ster. Konst. der früher (BRUYLANTS, Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 175; C. 1923. I. 37) dargestellten geometr. isomeren Crotonitrile durch Vergleich ihrer Absorptions-

spektren mit denen der festen u. der *i*-Crotonsäure, wobei sich für das niedriger sd. Nitril (Kp. 108°) die Konfiguration der festen Crotonsäure u. für das höher sd. Isomere (Kp. 120°) die Konfiguration der *i*-Crotonsäure ergab; b) Unters. der Isomerisation des *Vinylacetonitrils* u. der *Vinyllessigsäure* zu Crotonderiv.; c) Vergleich der Spektren der *Trimethylencarbonsäure* (cyclo-Propancarbonsäure) u. ihres *Nitrils* mit denen der entsprechenden ungesätt. aliph. Verb. (*Vinyllessig-* u. *Crotonsäure*). Weiterhin wurde zur Vervollständigung der $C_4H_7 \cdot CN$ -Reihe das Spektrum des *Methylacrylsäurenitrils*, $CH_2 : CH(CH_3) \cdot CN$, u. wegen seiner engen Beziehungen zur *Vinyllessig-* u. *Crotonsäure* das Spektrum des β -*Oxybutyronitrils* untersucht. — Als Lösungsm. wurden verwandt: Hexan, dest. W. u. Natronlauge.

Versuchsteil. *Trimethylencarbonsäurenitril*, die Kurven der Spektren in den 3 Lösungsm. zeigen eine starke Biegung bei $\lambda = 2400$ ($\epsilon = 1$). — *Methylacrylsäurenitril*, Kp.₇₆₃ 91,3–91,5°, in Hexanlsg. Biegung bei $\lambda = 2400$ ($\epsilon = 2,7$). — *Vinylacetonitril*, in wss. Lsg. u. in Hexanlsg. Biegung bei $\lambda = 2350$ ($\epsilon = 1,75$), in alkal. Lsg. sind die Spektren von frisch bereiteten Lsgg. denen der anderen Lösungsm. ähnlich, nach längerem Stehen erfolgt Verschiebung nach dem Rot u. Erhöhung der Absorption. Diese Veränderungen, die von der Konz. des Alkalis u. der Dauer der Einw. des Alkalis abhängig sind, sind auf die durch Alkali katalyt. beeinflusste Isomerisation des *Vinylacetonitrils* zu *Crotonnitril* zurückzuführen. In sehr verd. alkal. Lsgg. ($1/1000$ -n. u. $1/10000$ -n.) verläuft die Isomerisation langsam u. unvollständig; es entsteht hier nur das *Crotonnitril* vom Kp. 108°. In stärker alkal. Lsgg. ist die Veränderung des Spektrums tiefergehender; hierfür können jedoch keine Erklärungen gegeben werden. — *Crotonnitril*, Kp. 108°, in allen 3 Lösungsm. kontinuierliches Spektrum ohne Biegung oder Krümmung. — *i-Crotonnitril*, Kp. 120°, bei starken Konz. eine ausgeprägte Krümmung. — β -*Oxybutyronitril*, Kp._{10,5} 102°, in wss. Lsg. eine leichte Biegung bei $\lambda = 2650$ ($\epsilon = 0,87$), in alkal. Lsg. verschieden je nach Konz. — *Trimethylencarbonsäure*, in Hexan Biegung bei $\lambda = 2500$ ($\epsilon = 35$). — *Vinyllessigsäure*, ziemlich schwache Biegung in Hexan bei $\lambda = 2500$ ($\epsilon = 14$), in alkal. Lsg. bei $\lambda = 2500$ ($\epsilon = 17,5$). Nach längerem Stehen erfolgt Verschiebung des Spektrums der alkal. Lsg. wie beim entsprechenden Nitril nach dem Rot zu unter Erhöhung der Absorptionsintensität u. Verstärkung der Biegung (Isomerisation zu *Crotonsäure*). Welche der beiden *Crotonsäuren* hierbei entsteht, konnte nicht festgestellt werden, auch nicht, ob nur eine Form oder ein Gemisch beider Formen entstanden ist. — *Crotonsäure*, in Hexanlsg. sehr schwache Biegung bei $\lambda = 2450$ ($\epsilon = 175$), in wss. Lsg. etwas markiertere Biegung bei $\lambda = 2620$ ($\epsilon = 42$). — *i-Crotonsäure*, F. 15,5°, wenig markierte Biegung bei $\lambda = 2450$ ($\epsilon = 359$). — β -*Chlorcrotonsäure*, F. 94°, kontinuierliches Spektrum ohne Biegung. — β -*Chlor-i-crotonsäure*, F. 61°, ziemlich starke Biegung am unteren Ende des Spektrums. — Der Vergleich der Kurven der beiden Gruppen der *Croton-* u. *i-Crotonreihe* zeigt die Ähnlichkeit der Kurven jeder Reihe. Die Beziehungen zwischen Konst. u. Spektrum werden auf Grund der Versuchsergebnisse erörtert, sowie der Einfluß der Lösungsm. auf die Gestaltung der Kurven. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 261–84. 1925. Löwen, Univ.)

ZANDER.

J. Errera und Victor Henri, *Optische Eigenschaften der Isomeren von Äthylen-derivaten*. (Vgl. S. 311.) Die opt. Eigenschaften verschiedener isomerer (*cis-trans*) Deriv. des Äthylens, nämlich des α, β -*Dichloräthylens*, des α -*Brom- α -butylens*, des α -*Brom- α -propylens*, des α -*Chlor- β -jodäthylens*, der *Malein-* bzw. *Fumarsäure*, der *Citracon-* bzw. *Mesaconsäure*, des *Croton-* bzw. *i-Crotonsäurenitrils* u. der *Croton-* bzw. *i-Crotonsäure*, werden in zwei Tabellen zusammengestellt u. aus ihnen die folgenden allgemeinen Gesetzmäßigkeiten abgeleitet: 1. Die Absorption im Ultravioletten ist bei dem *trans-Deriv.* stets größer als bei dem *cis-Deriv.* 2. Das

Brechungsvermögen für die D-Linie von Na ist ebenfalls für die trans-Derivv. größer. 3. Der Unterschied in der Absorption wächst mit abnehmender Wellenlänge. Vff. benutzen nun diese opt. Eigenschaften, um die cis- u. trans-Formen bei solchen Isomeren zu erkennen, bei denen das auf chem. Wege bisher nicht möglich war. Als Beispiel wird die Crotonsäure u. ihr Nitril angegeben. Aus den opt. Eigenschaften der Isomeren dieser beiden Verbb. folgt, daß die feste Crotonsäure u. das ihr entsprechende Nitril zu den trans-Verbb. gehören. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 548—50. 1925.) STEINER.

Walter Thomas James Morgan, *Butylester der einfacheren Aminosäuren*. I. Die Butylester sind beständiger u. weniger flüchtig als die entsprechenden Äthylester u. eignen sich daher besser zur Trennung der bei Hydrolyse von Proteinen entstehenden Monoaminosäuren. — *Salzsaures n-Butylglycin*. Darst. nach CURTIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 753 [1884]. 17. 953 [1885]). Blättchen; hygroskop. F. 69—71°. Ll. in W., A., Aceton; wl. in Ä., Chlf. — *Glycin-n-butylester*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, aus dem salzsauren Salz durch Barythydrat. Öl von charakterist. Geruch aller Aminosäureester. Kp_{18} 81—81,5°, D.¹⁶ 0,9703, l. in W., Ä., A. *Pikrat*. Blättchen. F. 113°; ll. in Aceton, wl. in Chlf. u. Ä., unl. in PAe. u. Lg. *Benzochinonderiv.* $(\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH})_2 \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2$. B. aus dem Ester u. Benzochinon in äth. Lsg. bei 0°. Nadeln. F. 179—180°. — *n-Butylcarbaminoacetat*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$. B. aus salzsaurem n-Butylglycin u. K-Cyanat beim Erwärmen. Nadeln. F. 119°. L. in h. A., wl. in k. Aceton, unl. in PAe. — *Salzsaures i-Butylglycin*. Sehr hygroskop. F. 84—88°. Ll. in A., Essigester, wl. in Ä., Chlf. — *Glycin-i-butylester*. Kp_{18} 79,5—80,5°, D.²⁰ 0,9609, D.¹⁷ 0,9618. Ll. in W., A., Chlf. *Pikrat*. Nadeln. F. 82—87°. Ll. in Ä. u. PAe., unl. in Lg. *Benzochinonderiv.* Nadeln. F. 171—172°. Ll. in k. Chlf. u. 50%ig. A., wl. in Ä., unl. in W. u. Lg. — *Salzsaures n-Butyl-d,l-alanin*. An der Luft leicht zerfließend. F. 58—61°. Ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton, wl. in Lg. u. Ä. — *d,l-Alanin-n-butylester*. Kp_{16} 81,5—82°. D.¹⁰ 0,9342. L. in W., Ä., A., Chlf. *Pikrat*. F. 124°. — *Salzsaures i-Butyl-d,l-alanin*. Platten. Verwandeln sich an der Luft schnell in eine sirupartige Masse. F. 60—63°. — *d,l-Alanin-i-butylester*. Kp_{19} 77—78°. L. in W., A., Lg., PAe. D.¹⁰ 0,9330. *Pikrat*, Schmale Blättchen. F. 132—133°. L. in A., Ä., Aceton; wl. in Chlf., unl. in PAe. u. Lg. — *Salzsaures n-Butyl-d,l-valin*. Nadeln. F. 59—60°. Ll. in A. u. Aceton, wl. in Ä. u. PAe. — *d,l-Valin-n-butylester*. Kp_{17} 98—98,5°. D.¹⁴ 0,9266. L. in W., A., Ä. oder Chlf. *Pikrat*. Lange Nadeln. F. 91—92°. L. in Aceton, Chlf., Ä.; wl. in Bzl.; unl. in PAe. — *Salzsaures n-Butyl-d,l-leucin*. F. 110—111°. Ll. in A.; wl. in Chlf. u. Ä. — *d,l-Leucin-n-butylester*. Kp_{18} 113,5°. D.^{15,5} 0,8733. L. in W., A., Ä. u. Chlf. *Pikrat*. Nadeln. F. 139°. L. in A., Ä. u. Aceton; unl. in Lg. u. Bzl. — *Salzsaures i-Butyl-d,l-leucin*. F. 97—99°. — *d,l-Leucin-i-butylester*. Kp_{19} 110°. D.^{18,4} 0,9066. L. in A., Chlf. u. Ä. *Pikrat*. Flache Platten. F. 135—136°. L. in h. W., Chlf. u. A.; wl. in k. W. u. Ä.; unl. in PAe. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 79—84. West Ham Municipal College.) WINK.

Karl Freudenberg und Alfons Noë, *Die Konfiguration der Asparaginsäure*. VII. Mitt. *Über sterische Reihen*. (VI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1753; C. 1925. II. 2269). Analog zu früheren Unterss. müssen auch die natürlichen Formen der Äpfelsäure u. Asparaginsäure dieselbe ster. Anordnung haben. — Zum Vergleich dienten analoge Derivv. der Diäthylester beider Säuren. Die Äpfelsäurederivv. sind bei 20° sämtlich fl., von den Abkömmlingen des Asparaginsäureesters nur die Formylverb. Die übrigen wurden im überschmolzenen Zustande unters. — Bei 20° zeigten die Derivv. der Äpfel- u. Asparaginsäure eine geringe Übereinstimmung von $[\text{M}]_{578}$, teilweise sogar völlige Regellosigkeit; dagegen stellt sich bei 100° eine ausreichende Übereinstimmung ein. — Die Äpfelsäurederivv. zeigten mit wenig Ausnahmen mit steigender Temp. Linksverschiebung, bei der

Asparaginsäure ist der Einfluß der Temp. völlig unregelmäßig u. häufig sehr stark. Offenbar liegen im überschmolzenen Zustande Assoziationen vor, die die Form des Mol. beeinflussen; die wahre Drehung des Mol. wird bei festen Substanzen eher in einem höheren Temp.-Bereich ermittelt, in dem die fl. Phase stabil ist. — Wenn die Drehung verschiedener Substanzen verglichen wird, sollten Lösungsm. grundsätzlich ausgeschlossen u. sogar überschmolzene Substanzen vermieden werden; nur bei Stoffen größter Ähnlichkeit darf eine Ausnahme gemacht werden. — Die Regel, daß die Äthylester der d-Reihe weiter rechts drehen als die Methyl-ester, ist einstweilen auf die α -Oxysäuren u. ihre Deriv. zu beschränken. — Für das Problem der *Waldenschen Umkehrung* ergeben die Feststellungen, daß bei der Einw. von HNO_2 auf Asparagin oder Asparaginsäure Äpfelsäure gleicher Konfiguration entsteht, also keine Umkehrung eintritt. — Mit Hilfe der Konfigurationslehre können biochem. Zusammenhänge aufgedeckt werden. — Für die Äpfelsäure ist die a. Hydrierung ihrer Oxostufe, u. zwar der *Oxalessigsäure* anzunehmen: Führt die Oxydation der Glucose (Vf. erklärt sich mit ihrer Umbezeichnung, die II. PRINGSHEIM, *Zuckerchemie* 1925, 156 vorschlägt, nicht einverstanden) zuerst zur Zuckersäure, die zur *Ketipinsäure* disproportioniert wird, so kann aus dieser die B. von *Citronensäure* erklärt werden (vgl. FRANZEN u. SCHMIDT, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 58. 222; C. 1925. I. 1063); aus der gleichen Ketipinsäure kann durch Säurespaltung u. anschließende Hydrierung Äpfelsäure entstehen, die fast immer in Gesellschaft von Citronensäure auftritt. Weiter spricht für die Oxalessigsäure als Vorstufe der Äpfelsäure der räumliche Zusammenhang zwischen Oxy- u. Aminosäuren. — In einer Nachschrift widerlegen Vf. den Einwand von KUHN u. EBEL (S. 1969) gegen die Ableitung der Konfiguration der Äpfelsäure von FREUDENBERG u. BRAUNS (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 55. 1339 C. 1922. III. 245).

Versuche. *Cinnamoyl-l-äpfelsäurediäthylester*, Kp._2 195°; $[\text{M}]_{578}^t = +6,7$ (bei 20°; D. 1,145); = -13,4 (bei 100°, D. 1,079). — *Benzoyl-l-äpfelsäurediäthylester*, $\text{Kp.}_{0,5}$ 152°; $[\text{M}]_{578}^t = -12,4$ (bei 20°; D. 1,156); = -27,7 (bei 100°, D. 1,090). Der Ester hat eine anomale Rotationsdispersion. — *Formyl-l-äpfelsäurediäthylester*, Kp._2 120–121°; $[\text{M}]_{578}^t = -56,0$ (bei 17°; D. 1,146); = -58,1 (bei 100°; D. 1,070). — *Hydrocinnamoyl-l-äpfelsäurediäthylester*, Kp._3 185–186°; $[\text{M}]_{578}^t = -55,8$ (bei 20°; D. 1,125); = -68,3 (bei 100°; D. 1,058). — *Acetyl-l-äpfelsäurediäthylester*, Kp._{10} 139°; $[\text{M}]_{578}^t = -53,3$ (bei 20°; D. 1,125); = -67,5° (bei 100°; D. 1,039). — *n-Heptoyl-l-äpfelsäurediäthylester*, Kp._2 140°; $[\text{M}]_{578}^t = -59,8$ (bei 20°; D. 1,030); = -70,1 (bei 100°; D. 0,969). — *Äthansulfonyl-l-äpfelsäurediäthylester*, $\text{Kp.}_{0,5}$ 154 bis 155°; $[\text{M}]_{578}^t = -105,2$ (bei 20°; D. 1,215); = -101,4 (bei 100°; D. 1,136). — *Äthansulfonyl-l-äpfelsäuredimethylester*, Kp._1 167–168°; $[\text{M}]_{578}^t = -98,3$ (bei 18°; D. 1,301). — *Äthansulfochlorid*, Kp._{13} 60–64°. — *p-Toluolsulfonyl-l-äpfelsäurediäthylester*, Kp._1 197–198°; $[\text{M}]_{578}^t = -104,1$ (bei 20°; D. 1,223); = -101,2 (bei 100°; D. 1,142). Der Ester, oder der Dimethylester, gibt mit alkoh. NH_3 bei -50° Fumarsäurediamid u. p-toluolsulfosaures Ammonium. — *Benzoyl-l-äpfelsäure*, F. 162°; $[\alpha]_{578}^{14}$ (in Aceton) = -1,2°. — *Acetyl-l-äpfelsäuredichlorid*, Kp._{14} 118°. — *Dimethylanilid der Acetyl-l-äpfelsäure*, F. 116°, aus wss. CH_3OH ; $[\text{M}]_{578}^t = +62,7$ (in A.; Konz. 20,6; bei 20°; D. 0,850). — *Dianilid der Acetyl-l-äpfelsäure*, F. 177°, aus CH_3OH ; $[\text{M}]_{578}^t = +166,6$ (in A.; Konz. 4,3; bei 20°; D. 0,802). — *Cinnamoyl-l-asparaginsäurediäthylester*, F. 72°; $[\text{M}]_{578}^t = +25,4$ (überschm.; bei 20°; D. 1,154); = +19,7 (fl., bei 100°; D. 1,099); = +63,5 (in Ameisensäure; Konz. 17,9; bei 22°; D. 1,175); = +79,4 (in Ameisensäure, Konz. 27,3; bei 18°; D. 1,172); = +94,8 (in Ameisensäure; Konz. 45,2; bei 18°; D. 1,161). — In Pyridin ist bei Konz. bis zu 54% keine Drehung wahrzunehmen. — *Benzoyl-l-asparaginsäurediäthylester*, $[\text{M}]_{578}^t = +11,8$ (fl., bei 100°; D. 1,095); = -67,6 (in A.; Konz. 3,9; bei 14°; D. 0,810); = -74,3 (in Pyridin; Konz. 3,0; bei 20°; D. 0,989); = -73,3 (in

Pyridin; Konz. 17,2; bei 20°; D. 1,007); = -69,7 (in Pyridin; Konz. 30,3; bei 20°; D. 1,031); = +142,9 (in Acetylentetrachlorid; Konz. 4,8; bei 20°; D. 1,587). — *Formyl-l-asparaginsäurediäthylester*, Kp.₁ 145–146°; $[M]_{578}^t = -0,3$ (fl., bei 20°; D. 1,163); = -12,9 (fl., bei 100°; D. 1,090). — *Hydrocinnamoyl-l-asparaginsäurediäthylester*, Kp.₂ 203°; F. 34°; $[M]_{578}^t = -17,8$ (überschm.; bei 20°; D. 1,132); = -9,1 (fl.; bei 100°; D. 1,069). — *Acetyl-l-asparaginsäurediäthylester*, Kp.₂₀ 183°; F. 31°, aus Bzl.; l. in W.; $[M]_{578}^t = -21,0$ (überschm.; bei 19°; D. 1,141); = -18,0 (fl.; bei 100°; D. 1,058). — *Acetyl-l-asparaginsäuredimethylester*, Kp._{1,5} 154–155°; F. 63° (aus Essigester); $[M]_{578}^t = -30,7$ (überschm.; bei 20°; D. 1,221); = -25,0 (fl.; bei 100°; D. 1,135). — *n-Heptoyl-l-asparaginsäurediäthylester*, F. 29° (aus wss. $\text{C}_{12}\text{O}_2\text{H}_2$); $[M]_{578}^t = -46,0$ (überschm.; bei 20°; D. 1,041); = -19,9 (fl.; bei 100°; D. 0,981). — *Äthansulfonyl-l-asparaginsäurediäthylester*, F. 50°, aus Lg.; $[M]_{578}^t = -28,7$ (überschm.; bei 20°; D. 1,229); = -31,2 (fl.; bei 100°; D. 1,149); = -59,1 (in Pyridin; Konz. 8,12; bei 17°; D. 0,986); = -62,9 (in Pyridin; Konz. 44,0; bei 17°; D. 1,076); = -57,3 (in Pyridin; Konz. 74,4; bei 17°; D. 1,156); = -49,1 (in Ameisensäure; Konz. 27,7; bei 18°; D. 1,213); = -48,3 (in Ameisensäure; Konz. 47,9; bei 18°; D. 1,214); = -39,7 (in Ameisensäure; Konz. 76,5; bei 18°; D. 1,214). — *p-Toluolsulfonyl-l-asparaginsäurediäthylester*, F. 79°, aus Lg.; $[M]_{578}^t = +37,5$ (überschm.; bei 20°; D. 1,230); = -36,0 (fl.; bei 100°; D. 1,52); = -59,3 (in Pyridin; Konz. 10,9; bei 22°; D. 1,000); = -60,7 (in Pyridin; Konz. 25,6; bei 22°; D. 1,034); = -61,7 (in Pyridin; Konz. 36,3; bei 18°; D. 1,062); = -58,5 (in Pyridin; Konz. 46,8; bei 22°; D. 1,082); = +9,6 (in Ameisensäure; Konz. 25,9; bei 18°; D. 1,206); = +14,5 (in Ameisensäure; Konz. 50,6; bei 18°; D. 1,206); = +17,8 (in Ameisensäure; Konz. 57,9; bei 18°; D. 1,216); = +19,3 (in Ameisensäure; Konz. 65,8; bei 18°; D. 1,217); = +109,2 (in Acetylentetrachlorid; Konz. 9,8; bei 18°; D. 1,551); = +96,6 (in Acetylentetrachlorid; Konz. 24,2; bei 18°; D. 1,475); = +85,0 (in Acetylentetrachlorid; Konz. 44,4; bei 18°; D. 1,413). — *p-Toluolsulfonyl-l-asparaginsäuredichlorid*, F. 96–97°, aus Ä. + PaC. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2399–2408. 1925. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) BUSCH.

Amé Pictet, *Über das Molekulargewicht der löslichen Stärke*. Aus Kartoffelstärke, die nach ZULKOWSKI zur Herst. von l. Stärke mit h. Glycerin behandelt wird, lassen sich beim weiteren Erhitzen der Lsg. auf 200° Hexa-, Tetra-, Tri- u. Dihexosane gewinnen, an denen Vf. die Beziehungen zwischen Drehungsvermögen u. Polymerisationskoeffizienten untersucht. Spezif. Drehung $[\alpha]_D$, Mol.-Gew. u. mol. Drehung $[\alpha]_D \cdot M/100$ werden in einer Tabelle zusammengestellt; die mol. Drehungsvermögen sind den Polymerisationskoeffizienten direkt proportional u. ergeben in graph. Darst. eine gerade Linie, auf der auch ein Punkt der l. Stärke entsprechen muß, wenn man diese als ein Polyhexosan ansieht. Für die $[\alpha]_D$ der l. Stärke, von der man bei dieser Extrapolation ausgehen muß, sind in der Literatur eine ganze Reihe von Werten zwischen 186° u. 202° von den verschiedensten Autoren, die nach ganz verschiedenen Herst.-Methoden arbeiteten, angegeben. Eine große Anzahl von Werten bewegt sich um den Wert 189°, der die Annahme zuläßt, daß es sich hier jedesmal um Stärken von gleicher Zus. handelte, u. als Grundlage für die folgende Berechnung angenommen wurde. Durch graph. Extrapolation kommt Vf. zu einem Wert 5600 für das mol. Drehungsvermögen, der einer $[\alpha]_D$ von 192° u. dem Polymerisationskoeffizienten 18 entspricht. $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_{18}$ wäre demnach l. Stärke. Auf Grund der zwei ersten Punkte der Geraden wird eine Gleichung für diese aufgestellt, in der das Mol.-Gew. als einzige Unbekannte enthalten ist, die mit den gefundenen Werten hinreichend gut übereinstimmt. Die Erscheinung, daß die mol. Drehungsvermögen auf einer geraden Linie liegen, ist nur so zu deuten, daß die

successive Kondensation der Hexosanmoll. durch Anlagerung eines Hexosanmol. an das andere vor sich geht; ein anderer Vorgang würde sich durch die Kurve nicht rechtfertigen lassen, wäre aber möglich bei Molekülen der 1. Stärke mit einem $[\alpha]_D$ größer als 196° , wie sie auch in der natürlichen Stärke vorkommen. (Helv. chim. acta 9. 33—37. Genf, Univ.)

LEHMANN.

E. Ott, *Untersuchungen an Cellulose und Lichenin mit Hilfe der Röntgenspektren*. Die in vielen Punkten ihres physikal.-chem. u. chem. Verh. übereinstimmenden Kohlenhydrate *Cellulose* u. *Lichenin* (*Reserve-Cellulose*) zeigen nur quantitative Unterschiede hinsichtlich Löslichkeit, Verzuckerungsgeschwindigkeit u. Menge der daraus hergestellten Cellobiose. Vf. untersuchte die Röntgendiagramme nach DEBYE u. SCHERRER mit Cu-Strahlung u. fand verschiedene Diagramme (verschiedene Glanzwinkel) für kristallisiertes Lichenin u. native Cellulose, womit aber nicht entschieden werden kann, ob diese Unterschiede von chem. oder kristallstruktureller Verschiedenheit herrühren. Vollkommene Übereinstimmung mit Lichenin in den Glanzwinkeln im Röntgendiagramm zeigten: aus Phosphorsäure ausgefällte Cellulose, *Oxycellulose* (aus Viscocellulose mit KMnO_4 dargest., völlig l. in 10%ig. Alkali, Cu-Zahl 3, Aciditätszahl 0,46) u. *Hydrocellulose* (aus Viscocellulose, in 10%ig. Alkali völlig l., mit Na-Amalgam reduziert), womit die Identität der kristallinen Anteile in diesen Substanzen mit Lichenin einwandfrei festgestellt ist, und auch auf eine sehr nahe Verwandtschaft zwischen Lichenin u. Cellulose geschlossen werden kann. In der Umwandlung der Cellulose durch so stark verschiedene chem. Einflüsse in stets das gleiche Prod., Reservecellulose, sieht Vf. den Übergang in eine andere Modifikation. (Helv. chim. acta 9. 31—32. Zürich, Techn. Hochschule.)

LEHMANN.

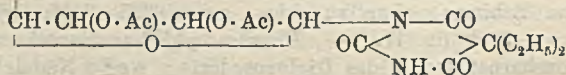
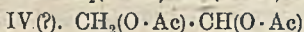
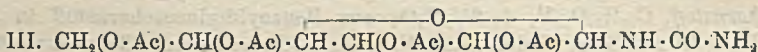
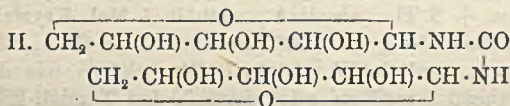
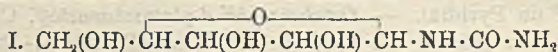
Voß, *Die Einwirkung von Metallhydroxyden auf Cellulose*. Die über die Einw. von Metallhydroxyden, besonders Ätzalkalien erschienenen Arbeiten werden besprochen. (Kunststoffe 15. 192—96. 211—13. 1925.)

SÜVERN.

Alfred Friedrich und Jakob Diwald, *Zur Kenntnis des Lignins*. I. Mitt. *Über das Lignin des Fichtenholzes*. Nach GRÜSS (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 38. 361; C. 1921. II. 979) durch Hydrolyse des Holzes mit 17% HCl u. Füllen mit A. hergestelltes Lignin ist ein helles Pulver, welches sich gegen 90° zers., frisch hergestellt sich in organ. Lösungsm. u. NaOH leicht löst, nicht dagegen in Soda, keine Pentosane enthält u. Analysen von C = 63,3% u. H = 6,5% gibt. Bemerkenswert ist der hohe Methoxylgehalt von 20,9%. Aus dem gesamten Analysenmaterial errechnet sich eine Bruttoformel von $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{O}_{14}$. Vf. schlagen vor, dieses Lignin als *primär-Lignin* zu bezeichnen. Wird das Primärlignin mit konz. HCl behandelt, so entsteht ein Lignin, welches sich in seinen Eigenschaften dem Willstätterschen Präparat nähert, der Methoxylgehalt fällt auf 16,8%. Aus dem Mol.-Gew. des primär-Lignins ergibt sich, daß im Mol. fünf Methoxylgruppen vorhanden sind, von denen zwei durch 2-n. NaOH verseifbar sind, wobei ein in Soda l. Prod. entsteht. Von den 5 CH_3O -Gruppen sind somit 2 esterartig gebunden, während für die 3 übrigen Ätherbindungen angenommen werden müssen. Verss., die wahrscheinlich vorhandene Carbonylgruppe mit alkal. 3%ig. H_2O_2 zur Carbonsäure zu oxydieren, schlugen fehl, es resultierte ein Prod., das 2 CH_3O u. 6 C-Atome abgespalten hatte. Mit Phenylhydrazin entsteht ein Kondensationsprod., $[\text{C}_{39}\text{H}_{27}\text{NO}_7 \cdot (\text{CH}_3)_3]_x$, mit dem Mol.-Gew. ca. 2000, welches Fehlingsche Lsg. nicht reduziert. Die Bromierung des primär-Lignins liefert stark veränderte Reaktionsprodd., es entweicht HBr, der Methoxylgehalt fällt stärker, als dem eingeführten Br entspricht, u. es entstehen Prodd., welche zwischen 4,5—6 Atome Br enthalten. Die Benzoylierung des primär-Lignins liefert ein einheitliches *Tribenzoat*, durch Methylierung dagegen gelingt es nicht, drei OH-Gruppen nachzuweisen, es entsteht nur ein einfach methyliertes Prod. von $\text{CH}_3\text{O} = 25,2\%$. Die Farbrkk. mit salzsaurem

Anilin u. salzsaurem Phloroglucin zeigt das primär-Lignin in erhöhtem Maße. Bestimmt wurde ferner die Reduktionskraft gegenüber Fehlingscher Lsg. Vff. sprechen die Ansicht einer näheren Beziehung zwischen dem Lignin u. dem Vanillin aus. (Monatshefte f. Chemie 46. 31—46. 1925. Wien, Univ.) TAUBE.

Burckhardt Helferich und **Walther Kosche**, *Über Verbindungen von Aldosen mit Harnstoff und ihre Verwendung zur Synthese stickstoffhaltiger Glucoside*. Die Harnstoffverb. der Aldosen wurden wegen ihrer biolog. Bedeutung u. als Ausgangsmaterial zur B. von N-haltigen *Glucosiden* untersucht. Die in den Formeln angegebene Spannweite der O-Brücken ist im Anschluß an die gewöhnlichen Glucoside gegeben, ohne sie damit als bewiesen zu betrachten.

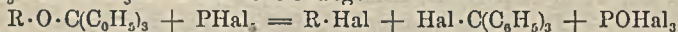


Versuche. *d-Glucoseharnstoff*, aus Glucose in w. W. mit 2 Moll. Harnstoff u. konz. HCl bei 50° u. Behandeln der so entstehenden Mol.-Verb. von Glucoseharnstoff + Harnstoff mit W. u. A. — *d-Glucosemonomethylureid*, C₈H₁₆O₆N₂, aus Glucose, Methylharnstoff u. konz. HCl bei 50°; aus W. + CH₃OH; [α]_D¹⁸ = -31,8° (in W.); F. 215°. — *d-Glucosethioharnstoff*, aus d-Glucose, Thioharnstoff u. konz. HCl bei 50°; aus W. + A. — *l-Arabinoseharnstoff*, C₉H₁₈O₅N₂ + H₂O (I), aus Arabinose + Harnstoff in W. mit konz. HCl bei 50°; aus h. W. + h. A., enthält 1 Mol. W., das es bei 12 mm u. 100° über P₂O₅ verliert; beginnt gegen 180° zu sintern, schm. gegen 193° (Zers.); reduziert Fehlingsche Lsg. in der Hitze allmählich; l. in 10 Tln. W., wl. in CH₃OH, A.; schmeckt süß; [α]_D¹⁸ = +51,5° (in W.); [α]_D²⁵ = +51,1° (in W.). — *Di-d-xyloseharnstoff*, C₁₁H₂₀O₆N₂ (II), aus Xylose + Harnstoff in W. + konz. HCl bei 50°; aus h. W. + h. A.; enthält 1 Mol. Krystallwasser; reduziert Fehlingsche Lsg. in der Hitze allmählich; bräunt sich gegen 230°, verkohlt allmählich gegen 255°; l. in W. etwa 1/50, wl. in CH₃OH, A.; schmeckt süß; [α]_D²⁰ = -19,8° bzw. 20,0° (in W.). — *Pentacetyl-d-glucoseharnstoff*, B. mit Essigsäureanhydrid u. ZnCl₂; [α]_D²⁰ = -15,9° (in Pyridin); [α]_D¹⁸ = -15,3° (in Pyridin). — *Tetracetyl-d-glucoseharnstoff*, C₁₅H₃₂O₁₀N₂ (III), B. in Pyridin mit Essigsäureanhydrid; aus h. Essigester + h. Lg.; beginnt gegen 85° zu sintern, ist gegen 100° geschm.; [α]_D²³ = -6,9°; [α]_D²⁰ = -8,2°; sll. in Pyridin, CH₃OH, in W. 1:15; reduziert Fehlingsche Lsg. erst nach einigem Kochen. Gibt in W. u. Aceton mit angesäuerter KNO₃-Lsg. langsame, stetige N-Entw. (im Gegensatz zum Pentacetat), ein Beweis, daß die NH₂-Gruppe nicht acetyliert ist. — Gibt durch Acetylierung mit Pyridin u. Acetylchlorid das Pentacetat. — *Tetracetyl-d-glucosebenzoylharnstoff*, C₂₂H₂₆O₁₁N₂, aus Tetracetylglucoseharnstoff u. Benzoylchlorid in absol. Pyridin + Chlf.; [α]_D²⁰ = -29,7° (in Pyridin); [α]_D²⁰ = -28,8° (in Pyridin); aus absol. A., beginnt gegen 195° zu sintern, F. 211—212°; sll. in Pyridin, ll. in CH₃OH, l. in A., wl. in W.; reduziert Fehlingsche Lsg. auch nicht beim Kochen. — *Tetracetylveronal-?-glucosid*, C₂₂H₃₀O₁₂N₂ (IV?), aus Diäthylmalonylchlorid, absol. Pyridin, Tetracetylglucoseharnstoff u. absol. Chlf. bei 50°; Nadeln, aus h. A. + h. W., sintert von 165° an, F. 169—170°; sll. in Pyridin, l. in CH₃OH, A., zll. in A., unl.

in W.; $[\alpha]_D^{19} = -20,2^\circ$ (in Pyridin); $[\alpha]_D^{18} = -21,0^\circ$ (in Pyridin). Eine h. Lsg. in verd. A. gibt mit Hg-Nitrat weiße, amorphe Fällung; reduziert Fehlingsche Lsg. erst nach einigem Kochen. — *Triacetyl-l-arabinoseharnstoff*, $C_{12}H_{18}O_8N_2$, aus Arabinoseharnstoff in absol. Pyridin mit Essigsäureanhydrid; weiße Krystalle, aus 25 Tln. absol. A.; reduziert Fehlingsche Lsg. erst nach Kochen; beginnt gegen 210° zu sintern, F. 212° (Zers.); ll. in Pyridin, h. W., zwl. in CH_3OH , A.; swl. in Ä.; $[\alpha]_D^{24} = +45,9^\circ$ (in Pyridin); $[\alpha]_D^{18} = +46,8^\circ$ (in Pyridin). — *Pentabenzoyl-d-glucosethioharnstoff*, $C_{25}H_{34}O_{10}N_2S$, aus Glucosethioharnstoff in Pyridin mit Benzoylchlorid; weiße Nadeln, aus Aceton + h. absol. A., F. 205° ; ll. in Pyridin, l. in h. Bzl., wl. in CH_3OH , swl. in Ä., fast unl. in W.; $[\alpha]_D^{18} = +45,0^\circ$ (in Pyridin); $[\alpha]_D^{17} = +44,3^\circ$ (in Pyridin). — *Octabenzoyldi-d-glucoseharnstoff*, $C_{69}H_{86}O_{19}N_2$, aus d-Glucoseharnstoff in Pyridin mit Benzoylchlorid; aus Pyridin + 7 Tln. absol. A. oder aus 3 Tln. Aceton + 3 Tln. absol. A., enthält 1 Mol. Krystallalkohol, beginnt gegen 140° zu sintern, ist gegen 150° geschm.; ll. in Chlf., zll. in Bzl., wl. in h. CH_3OH , swl. in A., unl. in W. Ist in $CHBr_3$ ebenso wie der Tetracetylglucoseharnstoff weitgehend assoziiert; zeigt deutlich den Tyndall-Effekt. — *Di-d-glucoseharnstoff*, $C_{15}H_{20}O_{11}N_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$; aus Benzoyldiglucoseharnstoff in absol. CH_3OH bei 0° mit NH_3 ; Nadeln, aus W. + h. A.; verliert bei 13 mm u. 100° über P_2O_5 $2\frac{1}{2}$ Moll. Krystallwasser; färbt sich von ca. 205° an braun, verkohlt bei weiterem Erhitzen, ohne zu schm. gegen $235\text{--}245^\circ$; $[\alpha]_D^{17} = -35,8^\circ$ (in W.); $[\alpha]_D^{17} = -34,3^\circ$ (in W.). — *Hexabenzoyldi-l-arabinoseharnstoff*, $C_{65}H_{81}O_{15}N_2$, aus Arabinoseharnstoff wie das Diglucosederiv.; weiße Nadelchen, aus h. Pyridin + h. absol. A.; enthält Krystall-A. in wechselnden Mengen; $[\alpha]_D^{19} = +163,0^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = +164,5^\circ$ (in Pyridin); geringes Sintern von 250° an, F. $260\text{--}261^\circ$ (Zers.); ll. in Pyridin, zl. in Chlf., swl. in CH_3OH ; Fehlingsche Lsg. wird erst reduziert nach saurer Hydrolyse (Eg.-HCl). — *Di-l-arabinoseharnstoff*, $C_{11}H_{20}O_9N_2$, aus Benzoyldiarabinoseharnstoff in Pyridin u. W. mit NH_3 ; Prismen, aus h. W. + A., verfärbt sich gegen 205° ; Zers. gegen 227° ; ll. in W.; $[\alpha]_D^{19} = +62,1^\circ$ (in W.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 69—79. Frankfurt a. M., Univ.)

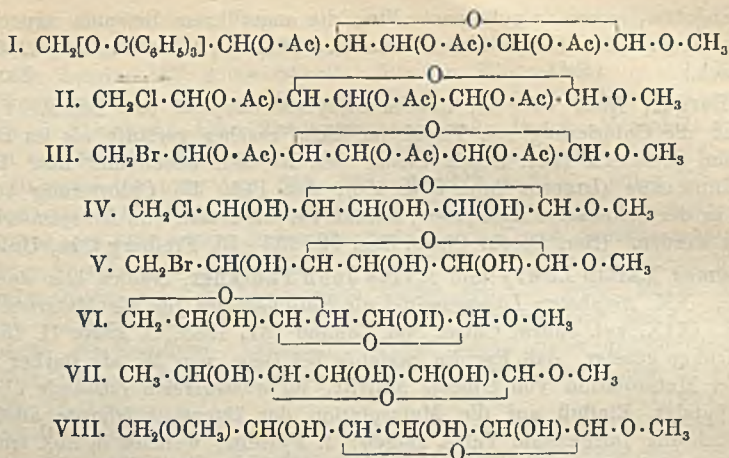
BUSCH.

Burckhardt Helferich, Wilhelm Klein und Wilhelm Schäfer, Zur Spezifität der α -Glucosidase aus Hefe. Analog der Zers. der Äther des Triphenylcarbinols durch PCl_5 oder PBr_5 nach der Gleichung:



werden im α -Methylglucosid am 6-Hydroxyl eine Reihe von Veränderungen vorgenommen. Aus I. wird so II.—VIII. gewonnen. — IV.—VIII. wurden auf ihre Spaltbarkeit durch α -Glucosidase aus Hefe (untergärrige Bierhefe der ENGELHARDT-Brauerei, Greifswald) geprüft. Die Einw. erfolgte unter den üblichen Kautelen, unter Berücksichtigung der H-Ionenkonzentration u. unter jedesmaliger Prüfung der Wirksamkeit des Fermentes gegen α -Methylglucosid unter den gleichen Umständen. Bei IV., V. u. VI. war keine spaltende Wrkg. des Fermentes zu beobachten, wie bei den entsprechenden Substanzen der β -Reihe mit Emulsin (vgl. E. FISCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 107. 178; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 459; C. 1920. I. 86; 1912. I. 999); auch VIII. u. VII. wurden im Gegensatz zur β -Verb. durch das Ferment nicht gespalten; das Verh. der beiden Fermente gegenüber gleichen Änderungen ihrer Substrate ist also verschieden: die α -Glucosidase aus Hefe ist empfindlicher gegen Änderungen ihres Substrats als die β -Glucosidase aus Emulsin.

Versuche. *2,3,5-Triacetyl-6-triphenylmethyl- α -methylglucosid* (I), aus 1 Mol. Methylglucosid u. 1 Mol. Triphenylchlormethan in Pyridin mit Essigsäureanhydrid; aus absol. A. oder CH_3OH , F. 136° . — *2,3,5-Triacetyl- α -methylglucosid-6-chlorhydrin*, $C_{18}H_{18}O_8Cl$ (II), aus I. mit PCl_5 ; aus h. Lg., F. $98\text{--}99^\circ$, sintert von 95° an; $[\alpha]_D^{18} = +163,8^\circ$ (in Pyridin); ll.; reduziert Fehlingsche Lsg. erst nach der Hydrolyse in Eg. mit HCl. — *α -Methylglucosid-6-chlorhydrin*, $C_7H_{13}O_6Cl$ (IV), aus II. mit Baryt-



hydrat; weiße Blättchen, aus Bzl., F. 110–112°, sintert von 102° ab; $[\alpha]_D^{21} = +139,72^\circ$ (in W.); ll. in W., CH_3OH , l. in Bzl., swl. in Ä.; reduziert Fehlingsche Lsg. erst nach der Hydrolyse mit Säuren. — *2,3,5-Triacetyl- α -methylglucosid-6-bromhydrin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{Br}$ (III.), B. analog II. mit PBr_5 ; F. 117°; $[\alpha]_D^{19} = +125,8^\circ$ (in Pyridin); ll. in Ä., Chlf., l. in CH_3OH , A.; swl. in Lg. Gegen Fehlingsche Lsg. wie IV. — *α -Methylglucosid-6-bromhydrin*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Br}$ (V.), aus III. mit CH_3OH u. NH_3 ; Nadeln, F. 129–130°, sintert von 126° ab; $[\alpha]_D^{19} = +107,4^\circ$ (in W.); Verh. gegen Fehlingsche Lsg. wie IV. — *Anhydro- α -methylglucosid*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ (VI.), aus III. wie die β -Verb. l. c.; Krystalle, F. 89–95°; sehr hygroskop., ll. in W., CH_3OH , A., wl. in Ä.; $[\alpha]_D^{20} = +40,3^\circ$ (in W.); schmeckt stark bitter. — *Triacetyl- α -methyl-d-i-rhamnosid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (entspr. VII.), aus III. in 50%ig. Essigsäure, Platinchlorid-Lsg. u. Zn-Staub; weiße Prismen, aus Lg., F. 75°; swl. in W., PAe., Lg., sonst ll.; $[\alpha]_D^{30} = +159,2^\circ$ (in Chlf.). — *α -Methyl-d-i-rhamnosid* (VII.), aus der Acetylverb. in CH_3OH mit NH_3 ; Kp., 162–163°; aus Essigester, F. 98–99°; schmeckt süßlich. — *α -Methylglucosid 6-methyläther*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6$ (VIII.), Kp., 195–200°; $[\alpha]_D^{10} = +127,9^\circ$ (in wss. Lsg.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 79–85. Frankfurt a. M. u. Greifswald, Univ.)

BUSCH.

Richard Kuhn und Friedrich Ebel, Über die Aufspaltung von Ringsystemen. Entgegnung an MEISENHEIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1491; C. 1925. II. 2154). Die Behauptung, daß der Übergang der cis-Äthylenoxyd- α, β -dicarbonsäure in Traubensäure vorauszusehen war, ist nicht zutreffend, da keine der bisher aufgestellten Theorien über die Waldensche Umkehrung es ermöglicht, den Konfigurationswechsel vorauszusagen. Außerdem wenden sich Vf. gegen die Ansicht von MEISENHEIMER, daß die Waldensche Umkehrung mit Vorliebe bei Bernstein-säurederiv. eintritt; dieselben Erscheinungen sind auch bei vielen anderen Körperklassen beobachtet worden. An der Hand mehrerer Beispiele zeigen Vf. die Unzulänglichkeit der chem. Methoden zur Konfigurationsbest., welche es nicht gestatten, zu entscheiden, ob es sich um cis- oder trans-Sprengungen handelt. Einwandfreie Resultate werden dagegen mit Verbb. erhalten, deren Formeln auf nicht-chem. Wege festgelegt worden sind. Hierher gehört die Hydrolyse der cis-Glycid-dicarbonsäure zu Traubensäure. In diesem Falle ist die Konfiguration des Ausgangs- u. des Endprod. auf physikal. Wege (opt. Aktivität) bewiesen. Vf. halten ihre früher ausgesprochene Ansicht aufrecht, daß man nicht nur bei Oxyden, sondern ganz allgemein mit der trans-Sprengung von Ringen zu rechnen hat. Die Annahmen MEISENHEIMERS könnten erst dann eine Grundlage für Konfigurations-

bestst. abgeben, wenn es gelingen sollte, die angeführten Beispiele experimentell zu widerlegen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2088—94. München, Bayer. Akad. d. Wissensch.) ZANDER.

F. Bergel, *Notiz über die Chlorierungsgeschwindigkeit von Toluol*. Vf. stellt fest, daß die Chlorierung von Toluol im Licht rascher verläuft als im Dunkeln, wie schon SCHRAMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 608) beobachtet hat. Die Angaben ERDMANN'S (LIEBIG'S Ann. 272. 150), daß PCl_5 die Chlorierung von Bzl-Derivv. in der Seitenkette katalysiert, konnte für die Darst. von Benzylchlorid nicht bestätigt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 153—55. Freiburg i. B., Univ.) WI.

Thomas Martin Lowry und **Irvine John Faulkner**, *Studien über dynamische Isomerie*. XX. *Amphotere Lösungsmittel als Katalysatoren für die Mutarotation von Zuckern*. (XIX. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 1385; C. 1925. II. 1951.) Es wurde früher gezeigt, daß Pyridin, welches bei Ggw. von W. als starker Katalysator der Mutarotation von Glucose auftritt, im wasserfreien Zustande überhaupt keinen katalyt. Einfluß auf die Mutarotation der Tetramethylglucose ausübt. In dieser Richtung fortgesetzte Verss. zeigen: 1. Pyridin, welches in abs. trockenem Zustande inaktiv ist, gibt mit seinem doppelten Gewicht an W. gemischt eine Schnelligkeit der Mutarotation, welche zwanzigmal so groß ist als diejenige der Glucose u. Tetramethylglucose in reinem W. 2. Kresol hat in wasserfreiem Zustande ebenfalls keinen katalyt. Einfluß auf die Mutarotation. 3. Pyridin u. Kresol 1 : 2 gemischt u. jedes so weit getrocknet, daß es allein einen verschwindend kleinen beschleunigenden Einfluß ausübt, sind zusammen bezüglich der Mutarotation der Tetramethylglucose zwanzigmal so aktiv wie W. Aus diesen Resultaten läßt sich folgern, daß eine wesentliche Bedingung für die Mutarotation eines Zuckers der amphotere Charakter des Lösungsm. ist u. daß auch Wasser auf Grund seiner bas. u. sauren Eigenschaften katalyt. wirksam ist. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2883—87. 1925. Cambridge, Univ.) TAUBE.

I. Pastak, *Über den Einfluß der Stellung der Radikale auf die Eigenschaften der Benzolderivate*. (Rev. chimie ind. 34. 309—12. 1925. — C. 1925. I. 1953.) ZANDER.

Arthur Fairbourne und **Graham Edward Foster**, *Kondensationen der Natriumderivate des Trimethylenglykols und Glycerins*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 2077; C. 1922. I. 819.) Das Na-Deriv. des Trimethylenglykols liefert mit Chlordinitrobenzol die Mono- u. Diester in Mengen, welche von der Konz. des Na-Deriv. abhängen. Das Mono-Na-Deriv. des Glycerins liefert mit 1 Mol. Benzolsulfochlorid Trisubstitutionsprodd., ebenso reagiert auch das Di-Na-Deriv. mit 1 Mol. Benzoylchlorid zu Trisubstitutionsderivv. Trotzdem ist die B. der letzteren nicht darauf zurückzuführen, daß das Na lediglich der HCl-Receptor einer, auch ohne seine Teilnahme verlaufenden Rk. ist, denn mit CaCO_3 konnte keine Spur ionsiertes Cl erhalten werden.

Versuche. Na-Trimethylenglykol liefert mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol a) *Trimethylenglykolmono-2,4-dinitrophenyläther*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$, aus Bzl. + Lg. F. 52°, l. in Ä., Bzl., A. u. Aceton, wl. in W. u. Lg. *Acetylderiv.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2$, F. 85°, Benzoylderiv., $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2$, aus A. F. 95° u. b) *Trimethylenglykolbis-2,4-dinitrophenyläther*, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{N}_4$, aus Eg. F. 180°, wl. in A., Ä. u. Aceton. Mono- oder Dinatriumglycerin liefert in äquimolekularen Mengen mit Toluolsulfochlorid zur Rk. gebracht *Glycerintrip-toluolsulfonat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{S}_3$, aus A. F. 103°, analog *Glycerintribenzo-sulfonat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{S}_3$, aus A. F. 80°. Mononatriumglycerin gibt mit Benzoylchlorid α -Monobenzoylglycerin, Dinatriumglycerin—Tribenzoylglycerin vom F. 71—72°. Analog ferner α -Mono-p-nitrobenzoylglycerin, aus Chlf. F. 107°. i-Propyliden-glycerin reagiert mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Chinolin zu *i-Propylidenglycerin-3,5-dinitrobenzoat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$, aus Lg. + Bzl. F. 85°, l. in Bzl., Ä. u. Chlf., unl.

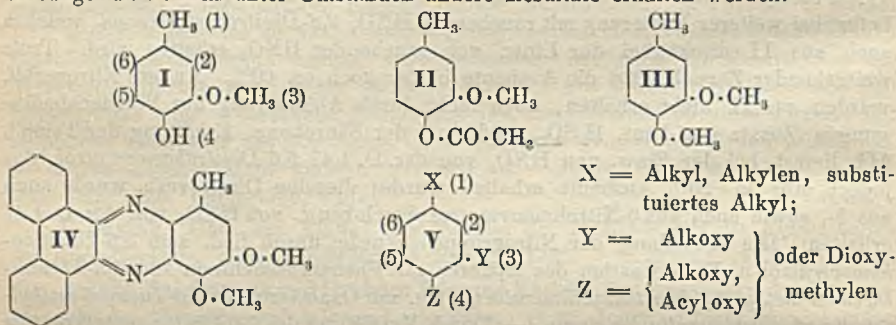
in Lg. Aus Mononatriumglycerin u. 3,5-Dinitrobenzoylchlorid entsteht *Glycerin- α -mono-3,5-dinitrobenzoat*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$, aus Chlf. F. 118°, l. in A., Ä. u. Bzl. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2759—64. 1925. London, Kings Coll.) TAUBE.

V. Ipatjew, J. Orlow und G. Razubajew, *Über die Reaktion zwischen Methylalkohol und Phenol bei hoher Temperatur und unter Druck*. Veranlaßt durch die Arbeiten von BRINER, PLÜSS u. PAILLARD (Helv. chim. Acta 7. 1046; C. 1925. I. 439) u. CLAISEN (LIEBIGS Ann. 442. 220; C. 1925. I. 2447), teilen Vff. vorläufig folgendes mit: C_6H_5OH u. die 6-fache Menge CH_3OH , in Ggw. von Al_2O_3 24 Stdn. unter 200 at auf 440° erhitzt, liefern hauptsächlich *o*-Kresol, daneben wenig Bzl. u. Homologe, Anisol, kein m- u. p-Kresol. Mit C_2H_5OH entsteht analog, allerdings weniger *o*-Äthylphenol. Wahrscheinlich bilden sich in erster Phase Anisol u. Phenetol, die sich bei hoher Temp. umlagern, entsprechend dem Übergang des C_6H_5OH in die Ketoform. Tatsächlich liefert *Anisol* unter obigen Bedingungen außer C_6H_5OH u. C_2H_4 kleine Mengen *o*-Kresol. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1576—77. 1925.) LINDENBAUM.

Max Oberlin, *Die Nitrierung des Kresols, Acetylkresols und Homoveratrols*. (Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis von Substitutionsregelmäßigkeiten bei komplizierteren Benzolderivaten.) Bei der Einw. von starker HNO_3 ohne Lösungsm. auf *Acetylkresol* (II) u. *Homoveratrol* (Methylkresol) (III) entstehen die Mononitroverb., *6-Nitroacetylkresol* bezw. *6-Nitrohomoveratrol*. Die erstere von diesen beiden liefert bei weiterer Nitrierung mit rauchender HNO_3 *2,6-Dinitroacetylkresol*, welches auch aus II direkt bei der Einw. von rauchender HNO_3 erhalten wird. Trotz weitgehender Zers. beträgt die Ausbeute immer noch ca. 60%. Andere Nitroverb. wurden aus II nicht erhalten, auch nicht durch Abänderung der Versuchsbedingungen (Zusatz von konz. H_2SO_4 , Änderung der Säurekonz., Erhöhung der Temp.). III liefert bei der Einw. von HNO_3 von der D. 1,47 *5,6-Dinitrohomoveratrol*, das jedoch nur in 26% Ausbeute erhalten wurde; dieselbe Dinitroverb. wurde auch aus 5-, sowie auch aus 6-Nitrohomoveratrol durch Einw. von HNO_3 von der D. 1,47 erhalten. Die *o*-Stellung der Nitrogruppen wurde durch Red. zum *5,6-Diaminohomoveratrol* u. Kondensation des letzteren mit Phenanthrenchinon zum *2,3-Phenanthreno-5-methyl-7,8-dimethoxychinoxalin* (IV) u. mit Oxalsäure zum *2,3-Dioxy-5-methyl-7,8-dimethoxychinoxalin* bewiesen. — Durch Verseifung des *2,6-Dinitroacetylkresols* wurde das *2,6-Dinitrokresol* erhalten, welches durch Methylierung in *2,6-Dinitrohomoveratrol* überführbar ist. — Die bisher übliche Ansicht, daß sich *Kresol* (I) als freies Phenol wegen seiner Empfindlichkeit nicht nitrieren ließe, wurde durch die Verss. widerlegt; in nichtionisierenden Lösungsm. gelingt die Nitrierung unter vorsichtigen Bedingungen. In absol. äth. Lsg. entsteht mit rauchender HNO_3 das *5-Nitrokresol*, das bei der Methylierung in das schon bekannte *5-Nitrohomoveratrol* u. bei der Acetylierung in das *5-Nitroacetylkresol* übergeht; letzteres liefert bei weiterer Nitrierung mit rauchender HNO_3 das *5,6-Dinitroacetylkresol*, das durch Verseifung u. Methylierung in das schon oben erwähnte *5,6-Dinitrohomoveratrol* übergeht. — *2,6-Dinitrokresol* liefert bei weiterer Nitrierung in konz. schwefelsaurer Lsg. *2,5,6-Trinitrokresol*, das durch Acetylierung in *2,5,6-Trinitroacetylkresol* u. durch Methylierung in *2,5,6-Trinitrohomoveratrol* überführbar ist. Letzteres (F. 100 bis 101°) ist von dem von ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 109. 1090; C. 1917. I. 185) beschriebenen *2,5,6-Trinitrohomoveratrol* (F. 73—74°) verschieden; letzterem ist jetzt auf Grund seiner Bildungsweise die Konst. des *2,3,5-Trinitro-6-methoxy-p-kresolmethyläthers* zuzuteilen. — Die Red. des *2,6-Dinitrohomoveratrols* mit Schwefelammonium führt zum *6-Amino-2-nitrohomoveratrol*, welches durch Elimination der Aminogruppe in *2-Nitrohomoveratrol* übergeht; letzteres liefert bei der Oxydation die schon bekannte *2-Nitroveratrumssäure*, bei der Nitrierung das *2,6-Dinitroderiv.* — Die 6-Mononitroderiv. von I, II u. III lösen sich in konz. H_2SO_4 tiefrot u.

lassen sich dadurch von den anderen Mono- u. Polynitroderiv. dieser 3 Grundkörper unterscheiden. Verschiedene andere, jedoch nicht alle 6-Nitroderiv. von ähnlichem Bau zeigen die gleiche Farbrk. mit konz. H_2SO_4 .

Folgende Regeln, die sich bei synthet. u. konstitutionsaufklärenden Arbeiten verwerten lassen, werden mitgeteilt: a) Monosubstituierte Deriv. von Grundkörpern der allgemeinen Formel V sind immer 6-Deriv. Die 6-Stellung ist so leicht substituierbar, daß sogar bei freier 2- u. 5-Stellung ein schon in 6-Stellung befindlicher Substituent eliminiert werden kann. Die Nichtnitrierbarkeit (unter gelinden Bedingungen) eines den Kern V enthaltenden Komplexes zeigt, daß die 6-Stellung des Veratrylrestes bereits besetzt ist. b) Verb., in denen X der Formel V eine negative (ungesättigte) Gruppe darstellt, werden ebenfalls in der 6-Stellung am leichtesten angegriffen, jedoch nur, wenn Z durch eine Alkoxy (bezw. Y—Z durch eine Methylendioxygruppe) besetzt ist. c) Die freie Phenolgruppe dirigiert den neu eintretenden Substituenten in die neben ihr befindliche o-Stellung. Tritt jedoch an die Stelle der freien Phenolgruppe eine Alkoxygruppe, so ist die neben ihr befindliche o-Stellung meist nicht, oder nur sehr schwer substituierbar. Die Dioxymethylengruppe entspricht in ihrer Wrkg. der Methoxygruppe. Die unter c) aufgeführten Regeln gelten anscheinend nur, wenn die Rkk. in nichtionisierenden Lösungsm. ausgeführt werden; mit ionisierenden, bezw. nicht ganz trocknen Lösungsm. können unter Umständen andere Resultate erhalten werden.



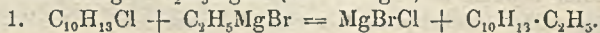
Experimenteller Teil. Die Nitrierung des *Acetylkreosols* (II) in Eg. mit konz. HNO_3 liefert *6-Nitroacetylkreosol*, F. 138—139°, Dauer mehrere Stdn.; dasselbe Prod. entsteht bei der Einw. eines Gemisches gleicher Teile HNO_3 , D. 1,40 u. 1,52. — *2,5-Dinitroacetylkreosol*, $C_{10}H_{10}O_7N_2$, a) aus II, b) aus 6-Nitroacetylkreosol durch Zutropfenlassen zu eisgekühlter, rauchender HNO_3 (D. 1,52), Temp. bei 5 bis 20° halten, auf Eis ausgießen, grünlich-gelbe Blättchen aus wss. A., F. 101 bis 102°; daneben entstanden: a) *Verb.* $C_{10}H_{10}O_7N_2$, Nebenprod. aus Verunreinigungen des verwandten Buchenholzteerkreosols, im D.R.P. 415 315; C. 1925. II. 1803 als 2,5-Dinitroacetylkreosol beschrieben, ist jedoch nach den jetzigen Unterss. nicht als dieses anzusprechen; weiße Nadeln aus A., F. 74—75°; läßt sich zu einem Nitrophenol verseifen, das bei der Methylierung in *Verb.* $C_9H_{10}O_6N_2$ übergeht, weiße Nadeln aus A., F. 69—70°; die partielle Red. der letzten *Verb.* ergab eine Nitroaminoverb. (Öl), die als *Benzoylderiv.*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$, weiße Nadeln, F. 209—210° charakterisiert wurde; b) eine *Verb.*, die direkt verseift u. methyliert wurde u. hierbei eine *Verb.* $C_9H_{10}O_7N_2$ (vielleicht 2,6-Dinitrohomoveratrylalkohol?) lieferte, weiße Nadeln aus A., F. 105—106°. — *2,6-Dinitrokreosol*, $C_8H_8O_6N_2$, aus 2,6-Dinitroacetylkreosol durch Verseifung mit Natronlauge, aktiviertem K-Äthylat oder konz. H_2SO_4 , blaßgelbe Krystallkörner aus Bzl. oder PAc., F. 107—108°. — *Benzoylderiv.*, $C_{15}H_{12}O_7N_2$, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 111—112°. — *2,6-Dinitrohomoveratrol*, $C_9H_{10}O_6N_2$, aus 2,6-Dinitrokreosol u. Dimethylsulfat in alkal. Lsg., schwach gelb-

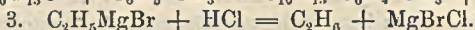
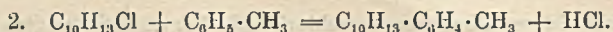
liche Nadeln aus A., F. 90—91°. — *5,6-Dinitrohomoveratrol*, $C_9H_{10}O_6N_2$, a) aus Homoveratrol, b) aus 6-Nitrohomoveratrol, c) 5-Nitrohomoveratrol durch Zutropfenlassen zu einem Gemisch gleicher Voll. konz. u. rauchender HNO_3 (Temp. unter 5°), auf Eis ausgießen, weiße Nadeln aus A., F. 119—120°. Rauchende HNO_3 allein wirkt ziemlich zerstörend auf Homoveratrol. — *5,6-Diaminohomoveratrol*, aus vorigem durch Red. mit $SnCl_2$ u. HCl , schwarzbraunes, zähes Öl, nicht weiter gereinigt. — *2,3-Phenanthreno-5-methyl-7,8-dimethoxychinoxalin*, $C_{22}H_{19}O_2N_2$ (IV), aus vorigem in alkoh. Lsg. u. Phenanthrenchinon in Eg., goldgelbe Nadeln aus A., F. 181—182°. — *2,3-Dioxy-5-methyl-7,8-dimethoxychinoxalin*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$, aus dem Diamin in alkoh. Lsg. u. Oxalsäure in alkoh. Lsg., weiße Nadeln aus A., bei 300° noch nicht geschmolzen. — *2,6-Diaminohomoveratrol*, aus 2,6-Dinitrohomoveratrol mit $SnCl_2$ u. HCl , schwarzbraune nadelige Drusen; läßt sich nicht mit Diketonen kondensieren. — *5-Nitrokresol*, $C_8H_9O_4N$, aus I in trockner äth. Lsg. durch Versetzen mit HNO_3 (D. 1,52) in äth. Lsg. unter Kühlung, über Nacht kühl stehen lassen, mit $NaOH$ extrahieren, zinnoberrote, lange Nadeln aus wss. A., F. 81—82°; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. rotgelb, die alkoh. olivbraun. — *5-Nitrohomoveratrol*, aus vorigem durch Methylierung, blaßgelbe Blättchen aus A., F. 58—59°; ergibt bei weiterer Nitrierung *5,6-Dinitrohomoveratrol*, F. 119—120°. — *5-Nitroacetylkreosol*, $C_{10}H_{11}O_5N$, aus 5-Nitrokresol u. Acetanhydrid, F. 89—90°, aus wss. A. — *5,6-Dinitroacetylkreosol*, $C_{10}H_{10}O_7N_2$, aus vorigem durch Behandlung mit HNO_3 (D. 1,52) bei Temp. unter 20°, derbe Nadeln aus A., F. 151—152°. — *5,6-Dinitrokresol*, $C_8H_9O_6N_2$, aus vorigem durch Verseifung mit konz. H_2SO_4 , gelbe Plättchen aus Bzl., F. 163—164°; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ kaum, die alkoh. dunkelbraunrot gefärbt; ergibt bei der Methylierung *5,6-Dinitrohomoveratrol* vom F. 119—120°. — *2,5,6-Trinitrokresol*, $C_8H_7O_8N_3$, aus 2,6-Dinitrokresol in konz. schwefelsaurer Lsg. (Eiskühlung) durch Zusatz von KNO_3 , auf Eis ausgießen; da es nur schwer zur Krystallisation gebracht werden konnte, wurde es über die Acetylverb. gereinigt (Verseifung der Acetylverb. mit konz. H_2SO_4), tiefgelbe Krystallkörner aus Xylol, F. 83—84°; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ rotbraun gefärbt, die alkoh. dunkelbraunrot; wird auch aus 2,6-Dinitroacetylkreosol nach dem gleichen Verf., jedoch in schlechteren Ausbeuten, erhalten. — *2,5,6-Trinitroacetylkreosol*, $C_{10}H_9O_9N_3$, aus vorigem, gelbstichige, nadelige Prismen aus A., F. 109—110°; halten das Lösungsm. hartnäckig zurück. — *2,5,6-Trinitrohomoveratrol*, $C_9H_9O_8N_3$, aus Trinitrokresol durch Methylierung, gelbstichige Prismen aus A., F. 100—101°. — *2-Nitro-6-aminohomoveratrol*, $C_9H_{11}O_4N_2$, aus 2,6-Dinitrohomoveratrol in alkoh.-ammoniakal. Lsg. durch Einleiten von H_2S , orange-farbene Nadeln aus wss. A., F. 92—93°, dunkelgelbe Spieße aus unverd. A. (bei langsamer Krystallisation), F. 104—105°. — *Benzoylderiv.*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$, weiße Nadeln aus A., F. 170—171°. — *2-Nitrohomoveratrol*, $C_9H_{11}O_4N$, aus 2-Nitro-6-aminohomoveratrol durch Diazotieren u. Verkoehen (+ Cu), braunes Öl, $Kp_{0.5}$ 108—110°, Kp_1 115—117°, Kp_2 148—148,5° (Zers.); ist leicht mit Wasserdampf flüchtig; gibt bei der Behandlung mit konz. HNO_3 (D. 1,40) 2,6-Dinitrohomoveratrol; mit rauchender HNO_3 entsteht dieselbe Dinitroverb. in geringerer Menge neben anderen Zersetzungs- u. Oxydationsprodd. — *2-Nitroveratrum säure*, aus 2-Nitrohomoveratrol durch Oxydation mit $KMnO_4$, weiße Nadeln aus W., F. 200—202°. — *Methylester*, F. 126 bis 127°. — *2-Nitromethylvanillinhydraton*, $C_9H_{11}O_4N_3$, aus 2-Nitroveratrumaldehyd u. Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg., gelbe Plättchen aus A., F. 111—112°. — *2-Nitromethylvanillinsemicarbazon*, $C_{10}H_{12}O_5N_4$, gelbe Nadeln, F. 245° (Zers.). (Arch. der Pharm. u. Ber. d. Pharm. Ges. 263. 641—68. 1925. Marburg, Univ.) ZANDER.

Léonce Bert, Über den Aufbau der *p*-Cymolreihe vom *i*-Propylalkohol aus. III. Synthesen mittels Cumylmagnesiumchlorid. (II. vgl. S. 1153.) *p*-Cumylchlorid. Darst. vgl. I. Mitt. Man benutzt am besten synthet. Cumol (1 Mitt.), weniger gut ein aus „spruce turpentine“ (Nebenprod. des Sulfitcelluloseverf.) mit $AlCl_3$ gewonnenes

(vgl. BOEDTKER u. HALSE, Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 444; C. 1917. I. 495). — *p*-Cumylmagnesiumchlorid. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1923. III. 836. 1924. I. 35. In diesen muß es überall Cumyl statt Cymyl heißen. D. Ref.) Es ist nichts wesentliches nachzutragen. Die Färbung des Prod. ist meist bläulichgrün. Das *Dicumyl*, Kp.₁₉ 210—211°, bildet Blättchen aus A., F. 58°. Der KW-stoff C₂₀H₂₄ bildet sich nur, wenn man von einem durch Chlorieren von *p*-Cymol dargestellten *p*-Cumylchlorid ausgeht. — *p*-Cuminalkohol, (CH₃)₂CH·C₉H₁₁·CH₂(OH). Durch Einleiten von O in die äth. Suspension von *p*-Cumyl-MgCl. Öl von süßem, aromat. Geruch, Kp.₂₀ 140°, Kp. 246° (korr.), D.¹⁴₄ 0,983, n_D¹⁴ = 1,528. Aus 1 Kilo techn. *i*-Propylalkohol erhält man nach diesem Verf. 660 g *p*-Cuminalkohol. Direkter Ersatz von Cl durch OH im *p*-Cumylchlorid liefert schwache Ausbeute. — Die folgenden Ester wurden durch Erhitzen (Wasserbad) molekularer Mengen Alkohol u. Säure mit konz. H₂SO₄ (4% vom Gewicht des Alkohols) dargestellt, nur das Acetat mittels Acetanhydrid u. das Benzoat mit Benzoylchlorid in Pyridin. Das Acetat riecht sehr angenehm, mit steigendem Mol.-Gew. nimmt der Geruch ab. Die Ester weisen eine erhebliche Exaltation der Mol.-Refr. auf (bis zu 1,5), obwohl nicht so stark wie die *p*-Cuminsäureester (2. Mitt.). — *Acetat*, C₁₂H₁₀O₂, Kp._{10,5} 136°, D.²⁵₄ 0,995, n_D²⁵ = 1,497. — *Propionat*, C₁₃H₁₈O₂, Kp.₁₅ 142,5 bis 143,5°, D.^{19,5}₄ 0,985, n_D^{19,5} = 1,500. — *Butyrat*, C₁₄H₂₀O₂, Kp.₁₅ 143—144°, D.⁷₄ 0,982, n_D⁷ = 1,504. — *i*-Butyrat, C₁₄H₂₀O₂, Kp.₁₇ 146°, D.⁸₄ 0,983, n_D⁸ = 1,506. — *Valerianat*, C₁₅H₂₂O₂, Kp.₂₂ 168°, D.²⁰₄ 0,959, n_D²⁰ = 1,490. — *Benzoat*, C₁₇H₁₈O₂, Kp._{20,5} 220°, D.¹⁹₄ 1,076, n_D¹⁹ = 1,555, geruchlos. — *Phenylacetat*, C₁₈H₂₀O₂, Kp._{18,5} 222°, D.^{19,5}₄ 1,044, n_D^{19,5} = 1,544, geruchlos. — *p*-Cumyllessigsäure (*Homocuminsäure*), (CH₃)₂CH·C₉H₁₁·CH₂·CO₂H. Durch Einleiten von CO₂ in die äth. Suspension von *p*-Cumyl-MgCl (Kühlung). Intensiv nach Pferdeschweiß riechendes, sehr zur Überschmelzung neigendes Öl, kristallisiert in Kältemischung u. schm. dann erst bei Zimmertemp., Kp.₂₅ 190°, D.¹⁵₄ 1,039, n_D¹⁵ = 1,522. — Darst. der folgenden Ester nach obiger Vorschrift. Mit steigendem Mol.-Gew. nimmt die Viscosität zu, der Geruch ab. Methyl- u. Äthylester haben Schokoladen-, *i*-Octylester (Ausnahme) Champignongeruch, die anderen sind fast oder ganz geruchlos. Bzgl. Exaltation der Mol.-Refr. wiederholt sich hier das oben gesagte. — *Methylester*, C₁₂H₁₆O₂, Kp.₁₉ 139°, D.²⁴₄ 1,004, n_D²⁴ = 1,502. — *Äthylester*, C₁₃H₁₈O₂, Kp._{24,5} 165°, D.²⁰₄ 0,985, n_D²⁰ = 1,495. — *Propylester*, C₁₄H₂₀O₂, Kp.₂₉ 159°, D.¹⁶₄ 0,971, n_D¹⁶ = 1,495. — *i*-Propylester, C₁₄H₂₀O₂, Kp.₁₈ 147°, D.²⁰₄ 0,961, n_D²⁰ = 1,487. — *Butylester*, C₁₅H₂₂O₂, Kp.₂₁ 180°, D.¹⁶₄ 0,965, n_D¹⁶ = 1,492. — *i*-Butylester, C₁₅H₂₂O₂, Kp.₁₇ 161°, D.¹⁹₄ 0,962, n_D¹⁹ = 1,488. — *i*-Amylester, C₁₆H₂₄O₂, Kp.₁₉ 180°, D.²⁵₄ 0,9555, n_D²⁵ = 1,489. — *i*-Octylester, C₁₈H₃₀O₂, Kp.₁₇ 199°, D.²¹₄ 0,929, n_D²¹ = 1,481. — *Benzylester*, C₁₈H₂₀O₂, Kp._{15,5} 217°, D.^{8,5}₄ = 1,055, n_D^{8,5} = 1,550. — *p*-Cumylester, C₂₁H₂₆O₂, Kp._{18,8} 244°, D.²¹₄ 1,011, n_D²¹ = 1,534.

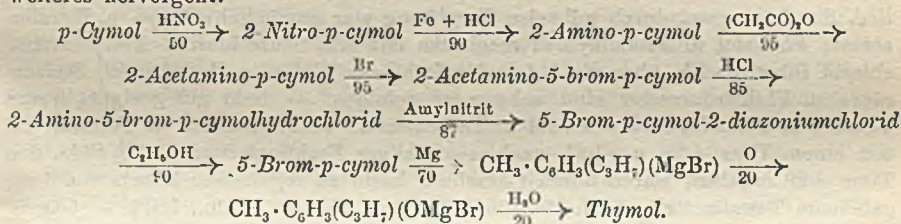
p-Propyl-*i*-propylbenzol, (CH₃)₂CH·C₉H₁₁·CH₂·CH₂·Cl₃. Aus *p*-Cumyl-MgCl u. (C₂H₅)₂SO₄. Nach mehrfacher Dest. über Na bewegliche Fl. von Cymolgeruch, Kp.₇₃₁ 210°, D.⁹₄ 0,871, n_D⁹ = 1,502. — Bei dem Vers., diesen KW-stoff nach dem Verf. von HOUBEN aus *p*-Cumylchlorid u. C₂H₅MgBr in sd. Toluol zu synthetisieren, wurde ein unerwartetes Resultat erhalten. Ein geringer Vorlauf vom Kp.₁₅ 70 bis 120° enthält wahrscheinlich obigen KW-stoff, doch konnte dieser nicht rein isoliert werden. Hauptprod. ist ein KW-stoff C₁₇H₂₀, Kp._{20,5} 193—194°, D.¹⁹₄ 0,9555, n_D¹⁹ = 1,555, fast geruchlos. Seine B. ist wie folgt zu erklären: Zuerst tritt zweifellos die Houbensche Rk. ein (Gleichung 1). Nachdem sich genügend MgBrCl gebildet hat, vermittelt dieses (wie AlCl₃) Friedel-Craftssche Synthese zwischen Cumylchlorid u. Toluol (Gleichung 2) unter B. von C₁₇H₂₀. Der hierbei entstandene HCl zers. weitere Mengen C₂H₅MgBr (Gleichung 3):





An welcher Stelle das Cumylradikal in das Toluol eingreift, wurde nicht entschieden. $C_{17}H_{23}$ entsteht ebenfalls mit guter Ausbeute aus Cumylehlorid u. Butyl-MgBr, d. h. diese Rk. kann nicht zur Darst. von p-i-Propylalkylbenzolen dienen. Auch versteht man jetzt, weshalb die Houbensche Rk. meist geringe Ausbeuten liefert. — p-i-Propylphenyläthylalkohol, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$. Aus p-Cumyl-MgCl u. Trioxymethylen (5 Stdn. kochen). Nach Cymol u. Cuminalkohol riechendes Öl, Kp._{23,5} 154°, D.¹⁹ 0,969, $n_D^{19} = 1,522$. — p-Cumenylacetaldehyd (p-i-Propylphenylacetaldehyd), $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1924. I. 35. Dasselbst ist die Verb. unrichtig als p-Cumylacetaldehyd bezeichnet. D. Ref.). Die Kondensation hat Vf. jetzt in Toluol (Wasserbad) ausgeführt, das Acetal mit 5-n. HCl verseift. Kp.₁₅ 120°, D.¹⁴ 0,979, $n_D^{16} = 1,513$. Wurde auf anderem Wege von CHUIT u. BOLLE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 200; C. 1924. I. 2776) dargestellt. Die Abweichung im F. des Semicarbazons rührt daher, daß Vf. im Bloc Maquenne, genannte Autoren dagegen im Capillarröhrchen bestimmt haben. Bzgl. des Geruchs des Aldehyds schließt sich Vf. der Meinung genannter Autoren an. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1577 bis 1591. 1925. Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.) LINDENBAUM.

L. Bert und P. Ch. Dorier, *Über eine vollständige Synthese des Thymols vom i-Propylalkohol aus*. (Vgl. BERT, S. 1153.) Nachdem das p-Cymol vom i-Propylalkohol aus synthet. gewonnen worden war (l. c.), konnte auch eine Volleysynthese des Thymols verwirklicht werden, deren Verlauf aus dem folgenden Schema ohne weiteres hervorgeht:



Die Zahlen unter den Pfeilen bedeuten Ausbeuten in %. Über die Konst. des 2-Amino-5-brom-p-cymols vgl. WHEELER u. TAYLOR (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 178; C. 1925. I. 1493). (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 63—64.) LINDENB.

Fritz Zetzsche und Olga Arnd, *Die Wirkung einiger Reinigungsmethoden auf Xylol als Lösungsmittel für katalytische Reduktionen*. (Vgl. S. 301.) Die Vff. schlugen früher vor, die für die Aldehydsynthese aus Säurechloriden nach ROSENMUND u. Mitarbeitern als Lösungsm. angewandten KW-stoffe durch ihren Aldehydtiter zu charakterisieren u. suchten nach Methoden, die es gestatten, in möglichst kurzer Zeit ein jedes Lösungsm. in ein solches von festem Titer zu verwandeln. Im Hinblick auf die genaunte Rk. werden die Lösungsmm. eingeteilt in 1. solche, die infolge Verunreinigungen den Katalysator vergiften u. deshalb schlechte Aldehydausbeuten geben, 2. in solche, die infolge gerade der darin gel. Substanzen eine brauchbare Ausbeute ergeben, 3. in solche, die infolge zu großer Reinheit die Red. über den Aldehyd hinausführen. Diese letzten kann man durch geeignete Regulatorzugabe für die Rk. nutzbar machen. Vff. haben nun versucht, für die Lösungsmm. der Gruppe 1 eine geeignete Reinigungsmethode zu finden mit dem Ziel, ein Lösungsmittel vom Titer —0 in eins vom Titer +0 zu verwandeln. Die bisher angegebene Methode, 20- bis 25-maliges Behandeln mit H_2SO_4 , ist zu unständig u. führt zu großen Verlusten. Verss. mit einem +64 Xylol u. Benzoylchlorid bei 148—155°

Phosphoroxychlorid u. Phosphorpentachlorid als Regulatoren zeigten, daß keine dieser beiden Substanzen ein katalyt. leeres Lösungsm. herzustellen vermag. Weitere Verss. mit $2\frac{1}{2}\%$ ig. Na-Amalgam, Naturkupfer, Pikrinsäure, sirupöser Phosphorsäure, Tierkohle, trockenem HCl u. trockenem Aluminiumchlorid zeigten, daß nur das trockene AlCl₃ in seiner Wrkg. auf Xylol als Regulator der der konz. H₂SO₄ gleichkommt. Ein katalyt. leeres Lösungsm. wird durch AlCl₃ auch nicht erhalten, was aber von der 25-maligen Behandlung mit konz. H₂SO₄ auch nicht mit Sicherheit behauptet werden kann. (Helv. chim. Acta 9. 173—77.) LEHMANN.

Fritz Zetzsche, Florian Enderlin, Christian Flütsch und Ernst Menzi, Die Brauchbarkeit verschiedener Lösungsmittel für die katalytische Aldehydsynthese aus Säurechloriden. Die Durchführung der Aldehydsynthese aus Säurechloriden in Lsg. von Benzol-KW-stoffen begegnet großen Schwierigkeiten, wenn das Säurechlorid in Benzol-KW-stoffen swl. oder unl. ist u. obendrein noch einen zu hohen F. hat (z. B. 2-Acetoxy-naphthalin-3-carbonsäurechlorid, dessen Red. Vf. mißlang), wenn ferner Endprodd. der Rk. swl. sind, z. B. Phthalylchlorid. Neu aufzusuchende Lösungsmm. müssen Säurechloride u. Aldehyde leicht lösen, große Rk.-Geschwindigkeit gewährleisten, leicht zu beschaffen, zu reinigen u. zu regulieren sein. Vf. prüften am Beispiel des Benzoylchlorids eine Reihe von Lösungsmm. mit Chinolin S als Regulator; so Chlf., Kohlenstofftetrachlorid, Pyridin, Chinolin, Acetylentetrachlorid, Tetralin, Dekalin, Chlor-, Brombenzol, Benzotrchlorid, Amyl-, Hexalinacetat, Benzoesäureäthylester, Phthalsäureäthylester, Anisol, Phenetol, Essigsäureanhydrid, Terpenöl u. Nitrobenzol. Bei CHCl₃ u. CCl₄ verlief die Rk. wegen zu niederen Kp. zu träge, Pyridin u. Chinolin vergifteten den Katalysator. Benzotrchlorid u. Nitrobenzol wurden selbst reduziert; daneben entstand etwas Aldehyd. Ausschalten der Red. des Lösungsm. durch teilweise Vergiftung war unmöglich; Amyl- u. Hexalinacetat, Phenetol u. Acetanhydrid reagierten mit dem Säurechlorid, Acetylentetrachlorid führt die Rk. über die Aldehydstufe hinaus, Chlor- u. Brombenzol, Benzoesäure u. Phthalsäureester sind schwer zu reinigen. — Sehr gut geeignet waren Tetralin u. Dekalin, ferner Anisol u. Terpenöl. Techn. Dekalin u. Tetralin, die mit einem Titer +59 u. +61 nach zweimaliger Fraktionierung in $1\frac{1}{2}$ Stde. den Titer +39 ergaben, waren durch Chinolin S leicht zu regulieren: Zusatz von 3 mg gab beim Tetralin 89%, beim Dekalin 86% Benzaldehyd (2 Stdn., 180°). — Gegenüber Benzol-KW-stoffen zeigen die 4 letzten Lösungsmm. doppelte Rk.-Geschwindigkeit. — Vf. besprechen noch die unerwünschten Nebenrk. einiger Lösungsmm. Aus Benzoylchlorid u. Amyl- oder Hexalinacetat entstanden Amyl- oder Hexalinbenzoat, aus Benzoylchlorid u. Phenetol Benzoesäurephenylester, aus Benzoylchlorid u. Acetanhydrid Benzoesäureanhydrid, welche letzte Rk. direkt zur Darst. von Säureanhydriden brauchbar ist. Beispiele: p-Nitrobenzoesäureanhydrid, Stearinsäureanhydrid. In Acetylentetrachlorid wurden in 5 Stdn. mit u. ohne Ggw. von Chinolin S 15% Aldehyd u. 70% Benzoesäure-Benzylester erhalten. — In Lsg. von Nitrobenzol wurden erhalten: Aldehyd, Ester, Benzanilid u. Benzoyldiphenylamin, C₁₀H₁₂ON, F. 177°. (Helv. chim. Acta 9. 177—81.) LEHMANN.

Fritz Zetzsche, Christian Flütsch, Florian Enderlin und Alfred Loosli, Beitrag zur katalytischen Reduktion einiger Säurechloride. Erneute Verss., die Red. des Phthalylchlorids in Lsg. von Tetralin vom Titer +39 mit $2\frac{1}{2}\%$ ig. Pd-Kieselgurkatalysator bei 150°, 8—10 Stdn. Vers.-Dauer, unter steigender Regulatorzugabe (Chinolin S) zum Aldehyd durchzuführen, scheiterten; es wurden Phenyl-1-oxyphtalazin, Phthalid in weißen Nadeln u. Diphthalyl in gelben Nadelchen vom F. 332° erhalten. Verschieden große Regulatormengen bis zu 25 mg änderten an dem Ergebnis wenig, nur bei 2,5, 5,0 u. 10,0 mg Regulator resultierten geringe Mengen Phthalaldehyd. — Ebenso ergebnislos waren die entsprechenden Verss. zur Herst. von substituierten Malonsäuredialdehyden aus Benzyl-, Methylbenzyl- u. Diäthyl-

malonchlorid. — Dialdehyde von Pyridincarbonsäuren waren ebenfalls nicht aus ihren entsprechenden Chloriden darstellbar; die Chloride sind nur als Doppelverb. mit Phosphoroxychlorid zu erhalten, da aber POCl_3 die Aldehydregulatoren unwirksam macht, wurden zu kleine Mengen Dialdehyde gewonnen. Anwendung von *Thionylchlorid* gab harzige Prodd. Daß in den POCl_3 -haltigen Verb. die Säurechloride vorlagen, geht aus der B. der Anilide hervor.

Lutidindicarbonsäurechlorid-Phosphoroxychlorid, mit PCl_5 , aus Chlf. durch Fällung mit Lg. unter 0° . Farblose Nadeln vom Zers.-Punkt $200-230^\circ$. Keine analysenreine Prodd. — *Lutidindicarbonsäureanilid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$. Aus verd. A., Nadelchen, Zers.-Punkt $278-281^\circ$; aus Acetessigester lange Nadeln, F. $278-281^\circ$. — *Kollidindicarbonsäurechlorid-Phosphoroxychlorid*, derbe Nadeln vom F. $125-132^\circ$. — *Kollidindicarbonsäureanilid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3$, seidenglänzende Nadeln, F. $288-290^\circ$, l. in h. A., Eg., Chlf., Bzl., Lg. — *Kollidindialdehyd* in Ausbeute von 15% aus dem Chlorid in Xylol u. Benzoesäureäthylester. — *Diphenylhydrazon des Kollidindialdehyds*, leuchtend gelbe Subst. vom Zers.-Punkt $146-149^\circ$, l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. — *2-Acetoxy-naphthalin-1-carbonsäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$, aus β -Naphthol- α -carbonsäure u. Essigsäureanhydrid, aus sd. W. seidenglänzende Nadeln, F. $130,5-131,5^\circ$. — *Chlorid*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$, Nadeln vom F. $140-141^\circ$. (Helv. chim. Acta 9. 182-85. Bern, Inst. f. organ. Chemie.) LEHMANN.

J. Lévy und R. Lagrave, *Über ein bequemes Verfahren zur Darstellung von Benzoylhydroperoxyd (Benzopersäure)*. Die Darst. von *Benzoylhydroperoxyd*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$, gestaltet sich einfacher u. sicherer, wenn man an Stelle von Ä. (vgl. HIBBERT u. BURT, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2240; C. 1925. II. 1959) Toluol als Lösungsm. benutzt. Man löst 20 g Benzoylperoxyd in ca. 300 cem trockenem Toluol u. läßt unter lebhaftem Rühren etwas mehr als die berechnete Menge 10%ig. NaOC_2H_5 -Lsg. in 4-5 Min. eintropfen (Temp. unter -5°). Dann gibt man 350 bis 400 cem Eiswasser zu, gießt nach eingetretener völliger Lsg. des Nd. die Toluol-schicht ab, schüttelt die wss. Schicht mit Ä. aus (Beseitigung des Benzoesäureäthylesters), wonach sie völlig klar sein soll, läßt (wieder unter Rühren u. Kühlen) etwas mehr als die berechnete Menge 10%ig. H_2SO_4 eintropfen, schüttelt zweimal mit ca. 100 cem Chlf. aus u. trocknet die Chlf.-Lsg. über Na_2SO_4 . Zur Best. des wirksamen O gibt man 5 cem zu 10%ig. KJ-Lsg. + etwas HCl u. titriert mit Thiosulfat. Die Lsg. ist einige Tage haltbar. Zur Darst. z. B. eines Äthylenoxyds gibt man zur Chlf.-Lsg. des KW-stoffs bei 0° allmählich obige Lsg. in geringem Überschuß u. behandelt die Mischung nach beendeter Rk. mit verd. NaOH . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1597-1600. 1925. Paris, Fac. des Sciences.) LINDENBAUM.

Fr. Fichter und Hans Erlenmeyer, *Über die thermische Zersetzung unsymmetrischer Diacyl-peroxyde*. Die explosive Zers. von Diacyl-peroxyden kann entweder nach $\text{R} \cdot \text{COO} \cdot \text{OOC} \cdot \text{R} = \text{R} \cdot \text{R} + 2\text{CO}_2$ (I) erfolgen, wobei die beiden Alkylradikale deshalb zusammenretren, weil sie von vornherein im gleichen Molekül lagen, oder nach $\text{R} \cdot \text{COO} \cdot \text{OOC} \cdot \text{R} = \text{R} + 2\text{CO}_2 + \text{R}$ (II) u. $\text{R} + \text{R} = \text{R} \cdot \text{R}$ (IIa), wobei primär unbeständige Acyloxyradikale $\text{R} \cdot \text{C}(\text{O})\text{O}$ u. durch deren weiteren Zerfall freie Alkylradikale R auftreten, die sich dann willkürlich zu KW-Stoffen zusammenlagern. Bei therm. Zers. eines unsymmetr. Peroxyds $\text{R} \cdot \text{COO} \cdot \text{OOC} \cdot \text{R}_1$ würden nach I nur ein KW-Stoff RR_1 , nach II nur Verb. RR u. R_1R_1 auftreten können. Bei Zers. des *Acetyl-benzoyl-peroxyds*, $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, würden als Hauptpr.-Prodd. nach I Toluol, nach II Diphenyl u. Äthan zu erwarten sein. Da das Acetyl-benzoyl-peroxyd unterhalb seines Zers.-Punktes ($85-100^\circ$) sogar sehr beständig ist, kann eine vorherige Umlagerung während der Erhitzungsperiode als ausgeschlossen angenommen werden. Bei der in einer mit Zinn ausgeschlagenen Stahlbombe in einem auf 200° vorgewärmten Ölbad vorgenommenen Zers. eines 98,5%ig. Peroxyds wurden nach Abtrennen der gasförmigen Zers.-Prodd. (CO_2 u.

C_6H_6) ein fl. Prod., Gemisch von Toluol u. Benzol u. ein festes Prod., Diphenyl, gefunden. Bzl. u. Diphenyl können bei der im Moment der Explosion herrschenden, sehr hohen Temp. aus Toluol entstanden sein. Somit ist I durch den Vers. gerechtfertigt. Die therm. Zers. eines Gemisches von 1 Mol. Diacetyl-peroxyd, $(CH_3COO)_2$ u. 1 Mol. Dibenzoyl-peroxyd, $(C_6H_5COO)_2$, müßte, wenn wirklich freie Alkylradikale während der Rk. aufträten, das gleiche Ergebnis geben wie die Zers. von 2 Mol. Acetyl-benzoyl-peroxyd. Verss. zeigten nun, daß bei Zers. des Peroxydgemisches kein Toluol, dagegen Diphenyl u. Bzl. u. zwar viel mehr Diphenyl als Bzl. gebildet wurden, ein vom obigen Vers. verschiedenes Ergebnis. Die Annahme, daß die Radikale R u. R_1 während der Zers. vorübergehend vollkommen frei werden, ist durch diese Verss. widerlegt. — Entsprechend liefert die Explosion von Diacetyl-peroxyd mit Jod keine Spur Halogen-KW-stoff. — Das bei der Zers. des Gemisches von Diacetyl- u. Dibenzoyl-peroxyd auftretende Bzl. wird durch Verss. als ein Zers.-Prod. des Diphenyls nachgewiesen. Dämpfe von Diphenyl, bei 500 bis 600° durch ein Eisenrohr geleitet, ergaben neben viel unverändertem Ausgangsprod. eine Fraktion Bzl. — Bei Zers. von Dibenzoyl-peroxyd wurde ebenfalls Bzl. gefunden u. neben viel unverändertem Diphenyl auch *p-p'*-Diphenyl-benzol, F. 208°, isoliert. (Helv. chim. acta 9. 144—52. Basel, Anst. f. anorg. Ch.) LEHMANN.

G. Weißenberger, F. Schuster und K. Wojnoff, *Über die Molekülverbindungen der Phenole. VII. Das Verhalten der hydrierten Kresole und verwandter Verbindungen.* (VI. vgl. Monatshefte f. Chemie 45. 449; C. 1925. II. 1426.) Vf. dehnen ihre Verss. nach der früher (l. c.) beschriebenen Methode nunmehr auf Kresole u. Methyl-cyclohexanole aus. o-, m- u. p-Methyl-cyclohexanole geben mit Toluol positive Dampfdruckkurven, die Resultate für Δ_{max} sind in Tabelle I zusammengestellt. Mit Methylalkohol u. A. geben die drei Kresole negative Dampfdruckkurven (vgl. Tabelle II). Die Systeme Kresol-Chlf. sind stets positiv (Tabelle III). Mit Essigsäureäthylester sind die Werte negativ (Tabelle IV), mit CS_2 positiv (Tabelle V). Die Methyl-cyclohexanole verhalten sich in Chlf. den Kresolen analog, die Dampfdruckerhöhungen sind ein wenig geringer, dagegen geben sie mit Essigsäureäthylester im Gegensatz zu den Kresolen positive Werte, was darauf hindeutet, daß die Fähigkeit zur B. von Molekülverb. durch die Hydrierung aufgehoben wird. Die erwähnten Systeme werden auch hinsichtlich der inneren Reibung untersucht u. die Werte für η in Tabellen zusammengestellt. Die von FAUST (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 97; C. 1912. I. 1419) geäußerte Ansicht, daß Dampfdruck u. innere Reibung antibat verlaufen, konnte bestätigt werden. Ferner wurden noch die Oberflächenspannungen σ der untersuchten Systeme bestimmt, ohne daß aus den Zahlen auf stöchiometr. Zus. von Molekülverb. geschlossen werden konnte.

I	Benzol	Toluol	II	Methylalkohol	A.
Phenol	19,1	5,34	Phenol	9,7	5,1
o-Kresol	12,9	3,7	o-Kresol	9,7	5,5
m-Kresol	23,9	3,4	m-Kresol	9,1	3,6
p-Kresol	18,6	3,8	p-Kresol	8,3	4,8
	Phenol	o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol	
III	11,3	18,8	23,2	19,0	
IV	—	8,9	10,8	9,0	
V	94	87	86	89	

(Monatshefte f. Chemie 46. 1—8. 1925.)

TAUBE.

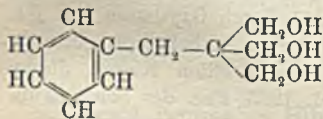
G. Weißenberger, F. Schuster und R. Henke, *Über die Molekülverbindungen der Phenole. VIII. Die Lokalisierung des Restvalenzkraftfeldes.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Nebervalenzkräfte der Phenole lassen sich auf drei verschiedene Zentren lokalisieren, u. zwar auf den Phenol-H, den Phenol-O u. den arom. Kern. Die

Molekülverb. mit Alkoholen, Ketonen u. Äthern haben ihre Bindungsstelle am H, wird das Phenol alkyliert, so geht die Fähigkeit zur Bindung verloren. Andererseits bilden die alkylierten Phenole u. nur diese mit Chlf. u. ähnlichen Substanzen Molekülverb., in denen die Bindungsstelle am O der OH-Gruppe anzunehmen ist. Der arom. Kern wirkt auf die genannten Verb. mitbestimmend, kann auch für sich mit Chlf. oder Ä. Molekülverb. eingehen, verliert jedoch durch Hydrierung diese Fähigkeit vollständig u. selbst das phenol. OH wird davon beeinflusst (cyclo-Hexanol liefert überhaupt keine Molekülverb.) Vff. untersuchen zunächst das *Pyrogallol* als Repräsentant der mehrwertigen Phenole, wobei sich zeigt, daß es vielfach so stark wirkt wie die untersuchten einwertigen Phenole, die Werte für Δ sind durchweg negativ (Methylalkohol, A. u. Aceton). Aus den Tabellen errechnen sich Molekülverb. des Typus 1:3, was einer 6-mal so starken Wrkg., im Verhältnis zu den einwertigen Phenolen, entspricht. Es kann jedoch der Fall einer sterischen Hinderung eintreten, wie im Falle Pyrogallol-Essigester, wo sich die einwertigen Phenole u. das Pyrogallol fast gleich kommen. Unterss. des Systems *Methyl-cyclohexanol*-Methylalkohol ergaben für Δ positive Werte, die Sättigung des Kerns löscht die Valenzbetätigung des OH-Wasserstoffes aus. Auch *Benzaldehyd*-Methylalkohol gibt positive Kurven, der Aldehyd-H bildet demnach keine Molekülverb., ebenso zeigt *cyclo-Hexanon*-Essigester $\Delta =$ positiv. Ferner wurden die Oberflächenspannungen u. die Viscositäten der genannten Systeme bestimmt. (Monatshefte f. Chemie 46. 47—56. 1925.) TAUBE.

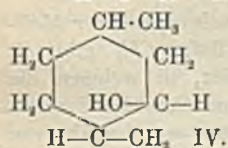
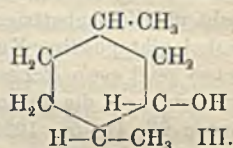
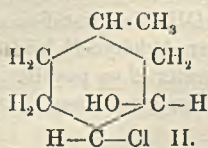
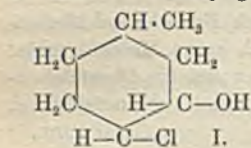
G. Weißenberger, F. Schuster und R. Henke, Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. IX. Die Gruppe $-CCl_3$. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Chlf. gibt mit Phenoläthern Molekülverb. von außerordentlicher Beständigkeit, in welchen die Bindungsstelle an der CCl_3 -Gruppe anzunehmen ist. Vff. untersuchen die Systeme *Essigsäurephenylester*-Chlf. u. *Phenol*-Chlf., bei beiden sind die Dampfdruckkurven negativ. Das α, α, β -Trichloräthylen, $CHCl=CCl_2$, welches die drei Cl-Atome an verschiedenen C-Atomen trägt, zeigt im System Trichloräthylen-cyclo-Hexanon positive Dampfdruckkurven, die Gruppierung CCl_3 ist somit für die Bindung wesentlich. Gemessen wurden ferner die Oberflächenspannung u. innere Reibung. (Monatshefte f. Chemie 46. 57—60. 1925. Wien, Univ.) TAUBE.

Adolf Franke und Friedrich Sigmund, Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde. Studien über den Hexahydrobenzaldehyd, Phenylacetaldehyd und Hydrozimtaldehyd. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 34. 797; C. 1913. II. 663.) Die Einw. von ultraviolettem Licht auf *Hexahydrobenzaldehyd* bewirkt CO-Abspaltung unter B. von *Hexahydrobenzol*. Dieses, den Fettaldehyden analoge Verh. tritt auch in der Rk. mit Formaldehyd hervor, wobei *1,1-Dimethylhexahydrobenzol* entsteht. Phenylacetaldehyd spaltet unter der Einw. von ultraviolettem Licht kein CO ab, ebenso verhält sich Hydrozimtaldehyd, obgleich letzterer den Fettaldehyden analog mit Formaldehyd *Propan-1,3-diol-2-toluyl-2-methylol* der nebensteh. Formel liefert.

Versuche. Vff. stellen den *Hexahydrobenzaldehyd* aus hexabenzoesaurem Ca durch Dest. mit Ca-Formiat nach einem genau beschriebenen Verf. her u. erhalten ihn so vom Kp. 159—162°. *Hexahydrobenzaldehyd* liefert mit Formaldehyd u. alkoh. KOH *1,1-Dimethylhexahydrobenzol*, $C_9H_{16}O_3$, aus Bzl., F. 95°, Kp.₁₀ 143 bis 144°, ll. in A. u. Ä., wl. in Bzl. u. Bromoform. Aus hydrozimtsaurem u. ameisen-saurem Ca durch Dest. hergestellter *Hydrozimtaldehyd*, Kp.₇₆₀ 223°, liefert mit Formaldehyd u. alkoh. KOH *Propan-1,3-diol-2-toluyl-2-methylol*, $C_{11}H_{16}O_3$, aus Bzl., F. 76°, Kp.₁₋₅ 185—203°. (Monatshefte f. Chemie 46. 61—74. 1925.) TAUBE.



Marcel Godchot und Pierre Bedos, *Beitrag zur Kenntnis der geometrischen Stereoisomerie in der cyclo-Hexanreihe*. II. Über die 2,5-Dimethyl-cyclo-hexanole und 2,5-Dimethyl-cyclo-hexanone. (I. vgl. S. 1159.) (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1923. III. 132. 1924. II. 185.) Es ist nur wenig nachzutragen. Darst. der Chlormethyl-cyclo-hexanole aus Δ^3 -Methyl-cyclo-hexen mittels Chlorharnstoffs (vgl. 1. Mitt.). Theoret. können 2-Chlor-5-methyl- u. 2-Chlor-4-methyl-cyclo-hexanole entstehen. Die Richtigkeit der ersteren Formulierung wird später begründet werden. Obwohl ein dreifach substituiertes cyclo-Hexanderiv. theoret. in vier geometr. isomeren Formen auftreten kann, scheinen nur zwei Isomere zu entstehen, deren exakte Trennung übrigens nicht gelang. Dies ist so zu verstehen: Die relative räumliche Lagerung von Cl u. CH_3 ist unbekannt, bleibt aber stets gleich, so daß sich die Isomeren nur durch die verschiedene Anordnung des OH unterscheiden, d. h. man gelangt zu den beiden cis-trans-Isomeren I. u. II. — Im kurzen Ref. (C. 1924. II. 185) ist insofern ein Fehler unterlaufen, als die daselbst benutzten Präfixe a u. b für die Dimethyl-cyclo-hexanole zu vertauschen sind. — Die Einw. von CH_3MgJ auf I. u. II. vollzieht sich so, daß in erster Phase das OH



in bekannter Weise in O·MgJ (das mit W. OH regeneriert) übergeführt u. erst nach Abdest. des Ä. das Cl durch CH_3 ausgetauscht wird. Es ist anzunehmen, daß die Raumformeln der so gebildeten 2,5-Dimethyl-cyclo-hexanole (III. u. IV.) denen von I. u. II., aus denen sie jeweils dargestellt werden, entsprechen, wenn man Cl durch CH_3 ersetzt.

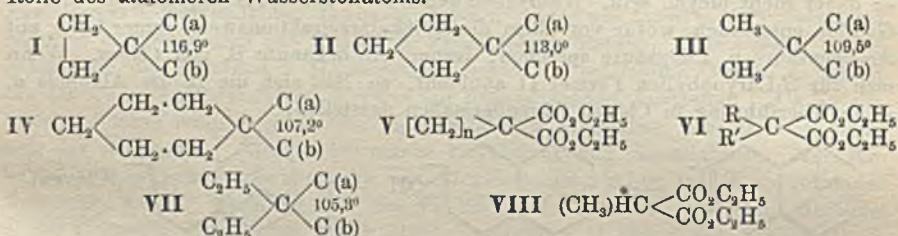
Die Bezeichnungen cis u. trans gelten auch hier nur für die o-ständigen Gruppen OH u. CH_3 , die relative Lagerung der beiden CH_3 ist unbekannt, aber in beiden Verb. gleich. — Die Einw. von CH_3MgJ auf Δ^3 -Methyl-cyclo-hexenoxyd kann zu einem 2,5- oder 2,4-Dimethyl-cyclo-hexanol führen. Die Richtigkeit der ersteren Formulierung wird später begründet werden. Seiner B. nach ist die Verb. als die *cis-Form* (III.) anzusprechen u. erweist sich durch ihr Allophanat vom F. 157 bis 158° als ident. mit dem Dimethyl-cyclo-hexanol aus dem höher sd. Chlormethyl-cyclo-hexanol. Letzteres ist daher ebenfalls die *cis-Form* (I.). Das niedriger sd. Chlormethyl-cyclo-hexanol u. das Dimethyl-cyclo-hexanol mit dem Allophanat vom F. 125° repräsentieren demnach die *trans-Formen* (II. u. IV.). — Die reinen Verb. III. u. IV. wurden durch Verseifung der Allophanate mit KOH gewonnen. Konstanten vgl. kurzes Ref. (C. 1924. II. 185). — Das durch Oxydation von III. u. IV. entstehende 2,5-Dimethyl-cyclo-hexanon ist das bisher unbekannte geometr. Isomere des bekannten, auf verschiedenen Wegen dargestellten Ketons dieser Formel. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1637—51. 1925. Fac. des Sciences de Montpellier.)

J. LINDENBAUM.

Richard Gane und Christopher Kelk Ingold, *Der Einfluß von Kohlenstoffringen auf die Geschwindigkeit von Reaktionen, die ihre Seitenkette betreffen*. I. Mitt. Die Hydrolyse von cyclischen und offenkettigen Malonestern. Während der letzten 10 Jahre zeigten INGOLD u. Mitarbeiter in vielen Arbeiten, daß in Verb. vom Typus I—IV der Winkel zwischen den C-Atomen (a) u. (b) sich verkleinert, wenn der Winkel zwischen den beiden anderen Valenzen des Zentral-C-Atoms durch Ringbildung oder Anfügung von Gruppen mit größerem Vol. vergrößert wird. Unterss. über die alkal. Hydrolyse von Malonestern des Typus V u. VI zeigten, daß die

Hydrolysegeschwindigkeit vom Typus I zum Typus IV sich verringerte, was zu der theoret. Voraussage stimmt, daß eine Annäherung der C-Atome (a) u. (b) einen verzögernden Einfluß auf sie betreffende Rkk. haben müsse. Aus einer mittels der Versuchsergebnisse errechneten Kurve konnte der Winkel, der der gem. Diäthylgruppe zueignet, der bisher auf keine andere Art u. Weise zu ermitteln war, auf einen Wert von $105,3^\circ$ (vgl. VII) festgelegt werden, was etwas niedriger ist als vorherige Unterss. mit Glutarsäuren vermuten ließen.

Bei Verss. über die B. von Amiden aus Malonestern mit wss. NH_3 waren schon FISCHER u. DILTHEY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 844 [1902]) auf große Unterschiede in der Rk.-Geschwindigkeit substituierter Malonester gestoßen, was sie durch die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Salzbildung mit Hilfe eines tautomeren H-Atoms (* in VIII) zu erklären suchten. Vff. ziehen frühere Verss. wie auch solche von DOX u. YODER (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 2097; C. 1922. I. 1075) dafür heran, daß die Unterschiede der Rk.-Geschwindigkeit mindestens teilweise von obigen stereochem. Gründen bedingt sind, u. daß die Erklärung von FISCHER u. DILTHEY nur als möglicher zusätzlicher Prozeß angesehen werden kann, mittels dessen die Amidbildung erleichtert wird, wenn Enolisierung des Esters eintreten kann. Daß die Hydrolyse der Ester von monoalkylierten Malonestern sehr viel schneller verläuft als sie die ster. Theorie erwarten läßt, spricht für eine Rolle des tautomeren Wasserstoffatoms.



Versuche. Die Hydrolysen wurden mit wss.-alkoh. NaOH ausgeführt u. die Rk.-Geschwindigkeit durch Beendigung der Rkk. durch überschüssige HCl u. Titration mit $1/50$ — $1/60$ -n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bei 27° gemessen. Ein annähernder numerischer Vergleich der verschiedenen Fälle wurde durch Berechnung der Anfangsgeschwindigkeiten aus einer Reihe von Kurven mit gleichen Bedingungen in bezug auf Temp. u. Anfangskonz. erhalten. In Tabellen u. Kurven sind die Ergebnisse der Hydrolyse von Malonester, Methylmalonsäurediäthylester (Kp.₇₅₄ 196—197°), Dimethylmalonsäurediäthylester (Kp.₇₅₁ 194—194,3°, Kp.₇₀₅ 196—197°), Äthylmalonsäurediäthylester, Diäthylmalonsäurediäthylester, n-Propylmalonsäurediäthylester, i-Propylmalonsäurediäthylester, cyclo-Propan-1,1-dicarbon-säurediäthylester (Kp._{718,5} 210—211°), cyclo-Butan-1,1-dicarbon-säurediäthylester (Kp._{757,7} 224,5—225,5°) u. cyclo-Hexan-1,1-dicarbon-säurediäthylester gegeben. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 10—17. Leeds, Univ.)

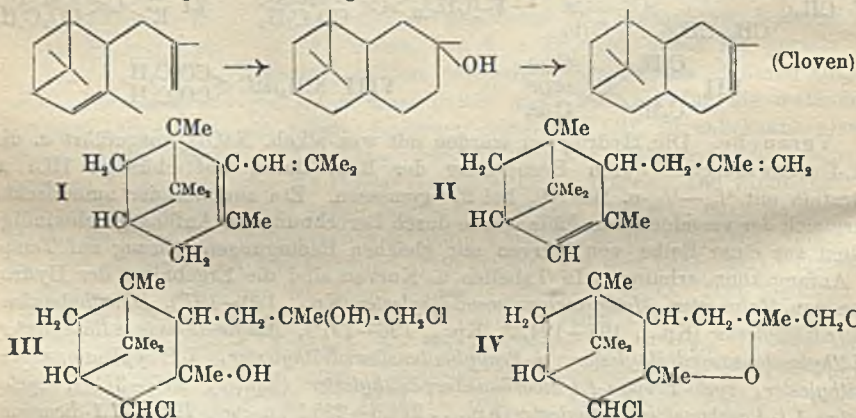
BEHRLE.

David Templeton Gibson, John Monteath Robertson und James Sword, Die Oxydation einiger Sesquiterpene mit Chromylchlorid und Chromsäure. Es werden Additionsverb. von Chromylchlorid mit β -Caryophyllen, Cedren u. Cadinen dargestellt durch Rk. der Komponenten in CCl_4 in solcher Verd., daß der Verlauf der Rk. sorgfältig kontrolliert werden kann. — β -Caryophyllen, Kp.₉ 119°, $[\alpha]_D^{16} = -5,2^\circ$, gab eine Additionsverb. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}, 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2$, die mit $\text{C}_{15}\text{H}_{24}, 3\text{CrO}_2\text{Cl}_2$, vielleicht auch mit $\text{C}_{15}\text{H}_{22}, 2\text{CrO}_2\text{Cl}$ verunreinigt war. Zers. mit W. lieferte ein Keton $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ mit einem Semicarbazon, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, vom F. 234° aus Bzl. Daneben entstand Caryophyllenalkohol, chlorierte Prodd. u. ein ungesätt. Keton $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Kp.₁ 118°. — Cedren, Kp.₃ 123—125°, $[\alpha]_D^{17} = -55,4^\circ$, gab eine Additionsverb. wie oben, die

bei der Zers. neben chlorierten Substanzen eine Verb. $C_{15}H_{24}O$, $Kp_{0.15} 93^\circ$, *Semicarbazon*, $C_{16}H_{27}ON_3$, weißes Pulver, lieferte. Da die Verb. $C_{15}H_{24}O$ bei weiterer Oxydation mit HNO_3 keine Säure gibt, ist sie wahrscheinlich kein Aldehyd. — Die Additionsverb. von CrO_2Cl_2 mit *Cadinen* gab bei der Zers. in 10% Ausbeute ein neutrales Prod., das kein Semicarbazon lieferte. Oxydation von *Cadinen* mit CrO_3 in Eg. gab ein hellgelbes Öl, $Kp_{1.2} 196^\circ$, von der Zus. $C_{15}H_{24}O_3$, das gegen Br_2 u. $KMnO_4$ ungesätt. war, kein Semicarbazon lieferte u. sich mit Na polymerisierte. Daneben waren saure Prodd. entstanden. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 164—67. Glasgow, Univ.)

BEHRLE.

George Gerald Henderson, John Monteath Robertson und Carl Aloysius Kerr, *Chemie der Caryophyllenreihe*. I. SEMMLER u. MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3657; C. 1912. III. 339) halten β -Caryophyllen für ein Gemisch der Verbb. I u. II. Diese Annahme ist jedoch nicht sicher begründet. Nach WALLACH u. WALKER (LIEBIGS Ann. 271. 285 [1892]) bildet Caryophyllen bei Behandlung mit einem Gemisch von Schwefelsäure u. Essigsäure *Caryophyllenalkohol*, $C_{15}H_{25}\cdot OH$, dessen Eigenschaften u. Beziehungen zum KW-stoff Vff. näher untersucht haben, um dadurch mehr Klarheit über die Konstitutionsverhältnisse dieser Verbb. zu erhalten. — Caryophyllenalkohol, F. 94—96°, ist äußerst beständig gegen H_2O_2 , Permanganat u. Brom. Da alle bicycl. Sesquiterpenalkohole ungesättigt sind, kann er daher nicht bicycl. sein. Wahrscheinlich ist bei der W.-Anlagerung ein tricycl. Gebilde entstanden, wofür vor allem die Molekularrefraktionswerte seiner Ester mit Ameisensäure u. Essigsäure sprechen, ferner die bekannte B. von Cloven. Wenn man für β -Caryophyllen Formel II annimmt, so läßt sich die B. des Alkohols u. seine Überführung in Cloven folgendermaßen darstellen:



Außer Caryophyllenalkohol entsteht bei der Behandlung des Caryophyllens mit Schwefel- u. Essigsäure ein ungesätt. KW-stoff $C_{15}H_{24}$, Kp_9 , 110—114°, $n_D^{20} = 1,5010$, D_4^{10} , 0,9263, $[\alpha]_D^{18} = -19,56$, der dem von SEMMLER u. MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3451; C. 1911. I. 76) beschriebenen tricycl. Caryophyllen vom $Kp_{1.3}$ 122—123° u. auch dem Cloven sehr ähnlich ist. Vff. sind der Meinung, daß diese 3 Körper möglicherweise identisch sind. — Aus *Caryophyllendihydrochlorid*, F. 69°, $[\alpha]_D^{18} = +67^\circ$ (in 25% ig. alkoh. Lsg.), wurden durch Einw. von Silberacetat in eisessigsaurer Lsg. außer etwas zurückgebildetem Caryophyllen: 1. in geringer Ausbeute ein gesätt. Glykol $C_{15}H_{28}(OH)_2$ in Nadeln, F. 173°, sl. in A., ll. in Ä., wl. in PAe., u. 2. ein ungesätt. Alkohol $C_{15}H_{25}\cdot OH$ erhalten, den Vff. *Caryophyllol* nennen; $Kp_{1.0}$ 142—150°, D_4^{17} , 0,9632, $n_D^{17} = 1,5015$; er scheint ein tertiärer, bicycl. Sesquiterpenalkohol zu sein; mit Brom bildet er ein unbeständiges Dibromid $C_{15}H_{28}OBr_2$.

— Das schon von WALLACH u. WALKER dargestellte Chlorid $C_{15}H_{25}Cl$ gibt bei Behandlung mit Na-Acetat in Eg. *Caryophyllenacetat*, $C_{15}H_{25}O \cdot CO \cdot CH_3$, F. 40° , Kp.₁₀ $149-152^\circ$. Es ist gegen Br_2 gesättigt, ll. in A. u. PAe. — Vf. ließen weiter auf β -Caryophyllen unterchlorige Säure (aus Chlorcarbamid) einwirken; dabei wurde ein unreines, gelbes, öliges Prod. erhalten, das β -Caryophyllendichlorhydrin zu sein schien. Diese Verb. gab mit Essigsäureanhydrid eine farblose Fl. (wahrscheinlich ein Monoacetat $C_{17}H_{28}O_3Cl_2$), die sich bei Dest. im Vakuum in eine gesätt. Verb. $C_{15}H_{24}OCl_2$ umwandelte, welche im wesentlichen das Anhydrid des Dichlorhydrins darstellte. Entsprechend Formel II hätten β -Caryophyllendichlorhydrin u. sein Anhydrid die Konst. III u. IV. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 62—70. Glasgow, Univ.)

WINKELMANN.

Wolfgang Ponndorf, *Der reversible Austausch der Oxydationsstufen zwischen Aldehyden oder Ketonen einerseits und primären oder sekundären Alkoholen andererseits.* (Vgl. VERLEY, Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 537; C. 1925. II. 467 u. MEERWEIN u. SCHMIDT, LIEBIGS Ann. 444. 221; C. 1925. II. 2314). Vf. zeigt an einer Reihe von Beispielen, daß sich in Gemischen von Aldehyden mit primären oder sekundären Alkoholen, sowie auch in solchen von Ketonen mit primären oder sekundären Alkoholen durch Einw. von Alkoholaten die Alkoholgruppen mit den Aldehyd- bzw. Ketongruppen wechselseitig vertauschen lassen. Es entstehen so z. B. *Zimtalkohol* u. *Benzaldehyd* aus *Zimtaldehyd* u. *Benzylalkohol*, *Anisalkohol* u. *Benzaldehyd* aus *Anisaldehyd* u. *Benzylalkohol*, *Geraniol*, *Nerol* u. *Aceton* aus *Citral* u. *i-Propylalkohol*, *Menthon* u. *Zimtalkohol* aus *Menthol* u. *Zimtaldehyd*, *Menthol*, *Valeraldehyd* u. *Valeriansäure* aus *Menthon* u. *Gärungsamylalkohol*, u. schließlich *Carveol* u. *Aceton* aus *Carvon* u. *i-Propylalkohol* u. zwar mit befriedigenden Ausbeuten. Als Katalysatoren dienen hauptsächlich die entsprechenden Alkoholate des Al, von denen sich das *Al-Benzylat* durch seine starke Reduktionswrkg. auszeichnete. Na-Alkoholate wirken prinzipiell genau so wie Al-Alkoholate, geben jedoch zu störenden Nebenrkk. Anlaß. Nach Ansicht des Vf. bildet sich zunächst aus dem Alkoholat u. der Oxoverb. durch Wanderung eines C-ständigen H-Atoms des Alkoholats an das C-Atom der Aldehyd- bzw. Ketongruppe u. Aufnahme des Alkoholatrestes durch das aufgerichtete Sauerstoffatom der Oxoverb. ein Metallhalbacetal, das weiter in Aldehyd bzw. Keton u. Alkoholat zerfällt. Da die neugebildeten Alkohole u. Oxoverbb. in genau der gleichen Weise miteinander reagieren u. so wieder die Ausgangsstoffe liefern können, befinden sich in dem Reaktionsgemisch sechs Körper: Oxoverb. *a*, Alkohol *b*, Metallhalbacetal *ab*, Metallhalbacetal *cd*, Oxoverb. *c* u. Alkohol *d*, zwischen denen ein Gleichgewicht besteht, das sich durch Änderung der Komponenten willkürlich verschieben läßt. Vf. begründet seine Theorie mit der bekannten Neigung der Alkohole, bei höherer Temp. oder bei Ggw. von Alkoholat ein C-ständiges H-Atom der Alkoholgruppe zusammen mit dem Hydroxylwasserstoff abzuspalten u. in Oxoverbb. überzugehen u. findet eine weitere Stütze für seine Theorie auch darin, daß die genannten Rkk. sowohl bei Verwendung anderer Katalysatoren, z. B. Na-Acetat als auch ganz ohne Katalysator bei genügend hoher Temp. vor sich gehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 138 bis 143. Hamburg-Billbrook.)

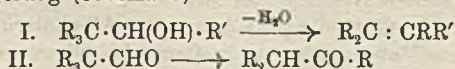
GRUNERT.

Tibor Széki, *Über die Kondensation von Phenoläthern mit Carbinolen.* *Oxyhydrochinontrimethyläther* läßt sich in Eg.-Lsg. bei Ggw. von HCl leicht mit *Benzhydrol* zu einem Triphenylmethan kondensieren. Analog kondensieren sich die Äther anderer mehrwertiger Phenole leicht mit Carbinolen zu den entsprechenden Methanen bzw. Äthanen.

Versuche. Die Kondensationen wurden in Eg.-Lsg. durch Einleiten von trockenem HCl bis zur Sättigung unter Kühlung vorgenommen. — *2,4-Dimethoxytriphenylmethan*, $C_{21}H_{20}O_2 = (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH(C_6H_5)_2$, aus Resorcindimethyläther u.

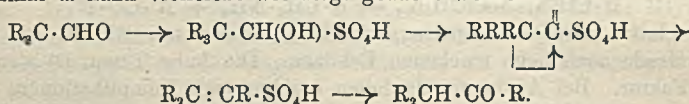
Benzhydrol, F. 124°, aus A.; konz. H₂SO₄ löst bräunlichgelb. — *3,4-Dimethoxytriphenylmethan*, C₂₁H₂₀O₂, analog aus Veratrol, feine, weiße, glänzende Nadeln aus A., F. 111°. — *2,5-Dimethoxytriphenylmethan*, C₂₁H₂₀O₂, analog aus Hydrochinon-dimethyläther, das sich zunächst als Öl ausscheidende Kondensationsprod. wurde nach einem Monat krystallin., farblose Krystalle aus A., F. 105°. — *2-Methyl-2',4'-dimethoxytriphenylmethan*, C₂₃H₂₂O₂ = (CH₃·C₆H₄)[(CH₃O)₂C₆H₃].CH·C₆H₅, aus o-Methylbenzhydrol u. Resorcindimethyläther, farblose Nadeln aus A., F. 115°. — *2-Methyl-3',4'-dimethoxytriphenylmethan*, C₂₃H₂₂O₂, aus o-Methylbenzhydrol u. Veratrol, das als Öl erhaltene Kondensationsprod. erstarrte nach 8 Tagen, F. 84°, aus A. — *2-Methyl-2',4',5'-trimethoxytriphenylmethan*, C₂₃H₂₂O₃, aus Oxyhydrochinontrimethyläther u. o-Methylbenzhydrol, weiße Nadeln, F. 100°. — *2,4-Dimethoxydiphenyl-2-naphthylmethan*, C₂₆H₂₂O₂ = (C₆H₅)(C₁₀H₇)CH·C₆H₃(OCH₃)₂, aus Resorcindimethyläther u. Phenyl- α -naphthylcarbinol, weiße Krystalle aus A., F. 132°; konz. H₂SO₄ löst violett. — *2,4,5,2',4'-Pentamethoxydiphenyl- α -naphthylmethan*, C₂₈H₂₂O₅ = [(CH₃O)₂C₆H₃](CH₃O)₃C₆H₂).CH·C₁₀H₇, aus 2,4,5-Trimethoxyphenyl- α -naphthylcarbinol u. Resorcindimethyläther, Eingießen des Reaktionsgemisches in W., Behandlung der sich hierbei ausscheidenden öligen Schmiere mit A., farblose Nadeln aus A., F. 120°; konz. H₂SO₄ färbt violett. — *Dimethyl-2,4,5-trimethoxyphenyl- α -naphthylmethan*, C₂₂H₂₁O₃ = (CH₃O)₃C₆H₂·C(CH₃)₂·C₁₀H₇, aus Dimethyl- α -naphthylcarbinol u. Oxyhydrochinontrimethyläther, F. 118°, aus A.; konz. H₂SO₄ färbt gelb. — *Phenyl-2,4,5-trimethoxyphenylbenzoylmethan*, C₂₃H₂₂O₄ = (C₆H₅)[(CH₃O)₃C₆H₂]CH·CO·C₆H₅, aus Benzoin u. Oxyhydrochinontrimethyläther, weiße Krystalle aus Eg., F. 147,5°; konz. H₂SO₄ löst rot. — *Diphenyl-2,4,5-trimethoxyphenylbenzoylmethan*, C₂₉H₂₆O₄ = (C₆H₅)₂[(CH₃O)₃C₆H₂]C·CO·C₆H₅, aus Phenylbenzoin u. Oxyhydrochinontrimethyläther, weiße Krystalle aus Eg., F. 163°; konz. H₂SO₄ löst gelblichbraun. — *α,α -Diphenyl- α -2,4,5-trimethoxyphenyläthan*, C₂₅H₂₄O₃, aus Diphenylmethylcarbinol u. Oxyhydrochinontrimethyläther, Krystalle aus A., F. 121°; konz. H₂SO₄ löst gelb. — *α,β -Diphenyl- α -2,4,5-trimethoxyphenyläthan*, C₂₃H₂₄O₃ = (C₆H₅)[(CH₃O)₃C₆H₂]CH·CH₂·C₆H₅, aus Toluylenhydrat u. Oxyhydrochinontrimethyläther, Behandlung des öligen Prod. mit A., weiße Krystalle, F. 82°; konz. H₂SO₄ löst gelb. — *α,β -Diphenyl- β -2,4,5-trimethoxyphenylpropan*, C₂₄H₂₆O₃ = C₆H₅·CH₂·C(C₆H₅)(CH₃O)₃C₆H₂·CH₃, aus Methylphenylbenzylcarbinol u. Oxyhydrochinontrimethyläther, F. 111°, aus A. (Acta Litterarum ac Scient. Reg. Univ. Hungaricae Francisco-Josephinae. Sect. Scient. Nat. 2. Nr. 1. 5—10. 1925. Sep. Szeged, Chem. Inst. der Univ.) ZANDER.

Oréchow und Tiffeneau, Über die Umlagerung trisubstituierter Aldehyde in disubstituierte Ketone. Diese neue Umlagerung (Schema II.) ist vergleichbar der Retropinakolinumlagerung (Schema I.):



Sie spielt wahrscheinlich bei der Dehydratation trisubstituierter Glykole eine Rolle u. wurde bereits von DANILOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 97; C. 1923. III. 760) beim Triphenylacetaldehyd beobachtet. Da dieses Beispiel wegen der Gleichheit der Radikale nichts über eine verschieden große Wanderungsfähigkeit letzterer aussagt, haben Vf. einige Alkyldiaryl- u. Aryldialkylacetaldehyde untersucht. Die Rk. vollzieht sich mit konz. H₂SO₄ bei Zimmertemp., die Ketone werden mit Eiswasser gefällt. Es liefern: *Diphenylmethylacetaldehyd* unter ausschließlicher C₆H₅-Wanderung *Methyldesoxybenzoin*, C₆H₅·CH(CH₃)·CO·C₆H₅; *Diphenyläthylacetaldehyd* unter C₆H₅- u. C₂H₅-Wanderung ca. $\frac{2}{3}$ *Äthyldeoxybenzoin* u. $\frac{1}{3}$ *Diphenylbutanon*, (C₆H₅)₂CH·CO·C₂H₅; *Dimethyl- u. Diäthylphenylacetaldehyd* unter ausschließlicher Alkylwanderung *2-Phenylbutanon-(3)*, C₆H₅·CH(CH₃)·CO·CH₃, u. *3-Phenylhexanon-(4)*, C₆H₅·CH(C₂H₅)·CO·C₂H₅. — Die Verss. zeigen, daß die

Wanderungsfähigkeit der Radikale mit ihrer Natur u. Anzahl variiert. Schlüsse bzgl. der verschiedenen Haftfestigkeit lassen sich aus den wenigen Beispielen noch nicht ziehen. Die erhaltenen Ketone sind ident. mit den Dehydratationsprodd. (mittels konz. H_2SO_4) derjenigen Glykole, aus denen die Aldehyde gewonnen werden. Daraus folgt, daß die Überführung der Aryldialkylglykole in Alkylhydrobenzoin, die bisher einfach als Semipinakolinumlagerung aufgefaßt wurde (vgl. TIFENEAU u. LÉVY, Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 759; C. 1924. I. 2247, u. zahlreiche frühere Arbeiten), sich wahrscheinlich aus zwei Prozessen zusammensetzt: 1. Übergang der Glykole in trisubstituierte Aldehyde unter Abspaltung des tertiären OH u. C_6H_5 -Wanderung (Hydrobenzoin- bzw. Semihydrobenzoinumlagerung), 2. Übergang dieser Aldehyde in Ketone unter C_6H_5 - oder Alkylwanderung. — Der Mechanismus der neuen Umlagerung besteht sicher nicht in einfachem Platzwechsel von H u. Radikal u. kann vielleicht wie folgt gedacht werden:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 67—69.)

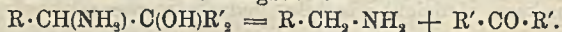
LINDENBAUM.

C. Torrès y Gonzalès, Über einige *p*-Alkoxybenzhydrylamine. Über Alkoxy- u. Dialkoxybenzhydrylamine u. ihre physiolog. Eigenschaften vgl. SALLÉ (Journ. Pharm. et Chim. [8] 1. 576 [1925]). Vf. beschreibt einige *p*-Alkoxybenzhydrylamine, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot OR$, u. *p*-Alkoxydiphenyläthylamine, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot OR$. Sie werden durch Red. der entsprechenden Ketoxime erhalten. Sämtliche Verb. enthalten ein asymm. C-Atom, u. die Unters. der opt. Isomeren wäre im Hinblick auf die verschiedenen physiolog. Eigenschaften der isomeren Adrenaline nicht ohne Interesse. Die Spaltung in die opt. Isomeren wird an einem Beispiel beschrieben.

Versuche. Die notwendigen Ketone werden aus den betreffenden Phenoläthern u. Benzoylchlorid bzw. Phenylacetylchlorid mit $AlCl_3$ in CS_2 dargestellt. Die Red. der Ketoxime erfolgt mit Na-Amalgam in A., wobei die Rk. durch Essigsäure sauer zu halten ist. — *p*-Äthoxybenzophenon, Kp.₂₅ 245—250°. Aus A. oder CCl_4 , F. 47—48°. Oxim, aus A., F. 135—136°. — *p*-Äthoxybenzhydrylamin, $C_{16}H_{17}ON$, nicht destillierbares Öl. Hydrochlorid, aus A. + Ä., F. 229°. — *p*-Propyloxybenzophenon, Blättchen aus A., F. 65—66°. Oxim, aus A., F. 104—105°. — *p*-Propyloxybenzhydrylamin, $C_{16}H_{19}ON$. Hydrochlorid, aus A.-Ä., F. 220—221°. — *p*-Butyloxybenzophenon, Kp. 235—245°, F. 38—39°. Oxim, F. 94—95°. — *p*-Butyloxybenzhydrylamin, $C_{17}H_{21}ON$. Hydrochlorid, F. 213—214°. — *p*-i-Amyloxybenzophenon, Kp. 225—240°. Oxim, aus A., F. 93—94°. — *p*-i-Amyloxybenzhydrylamin, $C_{18}H_{23}ON$. Hydrochlorid, F. 224 bis 225°. — *p*-Phenoxybenzophenon, F. 70—71°. Oxim, F. 124°. — *p*-Phenoxybenzhydrylamin, $C_{16}H_{17}ON$. Hydrochlorid, F. 218—219°. — *p*-Oxybenzophenon. Aus Benzoylchlorid, Phenol u. $ZnCl_2$ bei 180° entsteht das Benzoat (aus A., F. 112°), das mit alkoh. KOH verseift wird. F. 134°. — Benzophenon-*p*-oxyessigsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Aus dem vorigen u. Chloressigester in $NaOC_2H_5$ -Lsg. F. 84—85°. Oxim, F. 78—79°. — Freie Säure, F. 154—155°. — Benzhydrylamin-*p*-oxyessigsäureäthylester, $C_{17}H_{19}O_3N$. Hydrochlorid, F. 183—184°. — Phenylbenzylketon, Kp. 320—322°, Kp.₁₂ 177°, F. 57°. Oxim, F. 97—98°. — Diphenyläthylamin, $C_{14}H_{15}N$. Hydrochlorid, F. 251—252°. — *p*-Anisylbenzylketon, F. 77°. Oxim, F. 114°. — *p*-Methoxydiphenyläthylamin, $C_{15}H_{17}ON$. Hydrochlorid, F. 234—235°. — *p*-Phenetylbenzylketon, F. 105—106°. Oxim, F. 89—90°. — *p*-Äthoxydiphenyläthylamin, $C_{16}H_{19}ON$. Hydrochlorid, F. 203—204°. — Zur Zerlegung des *p*-Äthoxybenzhydrylamins wird das Hydrochlorid mit d-bromcamphersulfonsaurem NH_4 in verd. A. umgesetzt. Das Rohprod. (F. 174—175°) liefert nach mehrfachem Krystallisieren aus verd. A. ein

Salz vom konstanten F. 201—202°, daraus eine Base von $[\alpha]_D = -3^\circ 99'$. Aus den Mutterlaugen erhält man erst das rac. Salz, F. 174°, schließlich eine Base von $[\alpha]_D = +3^\circ 37'$ (nicht ganz rein). Die Hydrochloride der d- u. l-Base besitzen die F. F. 223—224° u. 221—222°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1591—96. 1925. Paris, Inst. PASTEUR u. Hôpital Boucicaud.) LINDENBAUM.

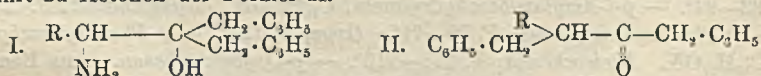
Fritz Bettzieche und Alfred Ehrlich, Über die Einwirkung von Grignard-reagens auf Aminosäuren. VI. Mitt. *Schmelzfußspaltung der Aminoalkohole.* (V. vgl. BETTZIECHE, S. 66.) Am Schluß der 2. Mitt. findet sich die Bemerkung, daß 2-Phenyl-2-amino-1,1-diphenyläthanol-(1) mit sd. NaOH kleine Mengen Benzophenon u. Benzoesäure liefert. Vf. fanden, daß beim Erhitzen mit verd. Lauge unter Druck ziemlich glatte Spaltung in Benzophenon u. Benzylamin eintritt u. die Rk. auch auf andere *Aminoalkohole* übertragbar ist:



Noch glatter erfolgt die Spaltung mit NH_4OH oder nur mit W., bis zu einem gewissen Grade auch beim trockenen Erhitzen. Die hohe Temp. ist also der wesentliche Faktor. Bei Acylaminoalkoholen ergeben sich Komplikationen.

Versuche. 2-Phenyl-2-amino-1,1-diphenyläthanol-(1). 1. Mit 10%ig. NaOH (Rohr, 130°, 5 Stdn.), dann mit HCl übersättigen, ausäthern. Die äth. Lsg. gibt an K_2CO_3 etwas *Benzoesäure* ab u. hinterläßt ein Öl, das beim Oximieren ca. 80% der berechneten Menge *Benzophenonoxim* (F. 140°) liefert. Die HCl-Lsg. scheidet mit starker HCl wenig Aminohydrochlorid aus u. hinterläßt ein Gemisch von wenig *NH₄Cl* u. ca. 50% *Benzylaminhydrochlorid* (F. 239—240°). — 2. Ebenso mit 5%ig. NH_4OH . Spaltung vollständig. Erhalten: 75% Oxim, keine Benzoesäure. — 3. Ebenso mit W. Erhalten: 73% Oxim, 82% Benzylaminhydrochlorid, keine Benzoesäure, Aminol, NH_4Cl . — 4. Trocken 5 Stdn. bei 150°. Erhalten: ca. 46% Oxim. — 2-Phenyl-2-amino-1,1-dibenzyläthanol-(1). Mit W. (160°, 5 Stdn.). Spaltung vollständig. Erhalten: 79,3% *Dibenzylketoxim* (F. 120°) u. Benzylaminhydrochlorid. — 2-Amino-1,1-diphenyläthanol-(1). Mit W. (200°, 5 Stdn.). Erhalten: 50% Benzophenoxim u. *Methylamin*. — 2-Amino-1,1-dibenzyläthanol-(1). Mit W. Spaltung erst bei 210° (5 Stdn.). Erhalten: 73% *Dibenzylketoxim* u. *Methylamin*. — 2. Trocken 5 Stdn. bei 220°. Erhalten: 57% Oxim. (Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 191—96. 1925.) LINDENBAUM.

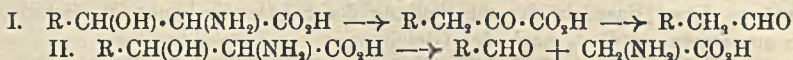
Fritz Bettzieche und Alfred Ehrlich, Über die Einwirkung von Grignard-reagens auf Aminosäuren. VII. Mitt. *Desamidierung der 2-Amino-1,1-dibenzyläthanol-(1).* (VI. vgl. vorst. Ref.). Die Einw. von HNO_3 auf 2-Amino-1,1-dibenzyläthanol-(1) (I) verläuft analog der auf 2-Amino-1,1-diphenyläthanol-(1) (vgl. 3. Mitt.) u. führt zu Ketonen der Formel II.



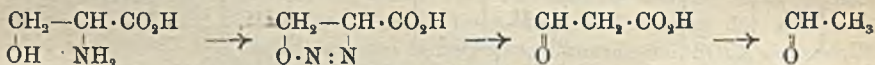
Versuche. *Keton* $C_{16}H_{16}O$ (II, R = H.) Aus 2-Amino-1,1-dibenzyläthanol-(1) in Eg. mit konz. $NaNO_3$ -Lsg. Öl, Kp.₁₁ 206° (Zers.). *Oxim*, $C_{16}H_{17}ON$, aus A., F. 120° (korr.). — 2-Amino-1,1-dibenzylpropanol-(1), $C_{17}H_{21}ON$ (I, R = CH_3). Aus Alaninesterhydrochlorid u. Benzyl-MgBr über das Hydrochlorid. Krystalle aus A., F. 96,5°, sl. in Ä., l. in A., Bzl., wl. in W. — *Keton* $C_{17}H_{18}O$ (II, R = CH_3). Aus dem vorigen wie oben. Öl, Kp.₂₅ 210—212°. — *Keton* $C_{22}H_{20}O$ (II, R = C_6H_5). Aus 2-Phenyl-2-amino-1,1-dibenzyläthanol-(1). Krystalle aus A., F. 77—78°, ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W. — *Keton* $C_{23}H_{22}O$ (II, R = $CH_2 \cdot C_6H_5$). Aus 2-Benzyl-2-amino-1,1-dibenzyläthanol-(1). Krystalle aus Eg.-W., A.-W., A., F. 68,5°, ll. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in W. (Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 197—201. 1925.) LINDENBAUM.

Fritz Bettzieche, Über Oxyaminosäuren. I. Mitt. Wenn die *Oxyaminosäuren* als Aminoalkohole denselben Rkk. unterliegen wie letztere (vgl. vorst. Ref. u. voraus-

gehende Arbeiten), so wäre ihr Fehlen im Hydrolysegemisch erklärlich, doch könnte man sie vielleicht in Gestalt ihrer Spaltprodd. nachweisen. Die Säurehydrolyse müßte nach I., die Barythydrolyse nach II. verlaufen:



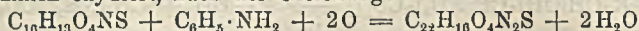
Allerdings war nach den bisherigen Unterss. (l. c.) damit zu rechnen, daß diese Umsetzungen meist nicht glatt verlaufen würden. Vf. hat sich vorläufig mit dem *Serin* u. seinen Derivv. beschäftigt. Es ist bekannt, daß es erst bei längerem Kochen mit H_2SO_4 Geruch nach Brenztraubensäure gibt u. mit Baryt sehr langsam u. unvollständig unter NH_3 -Entw. zers. wird. Auch Vf. erhielt bei 48-std. Kochen mit 15%ig. H_2SO_4 nur wenig *Brenztraubensäure* (als Phenylhydrazon, entsprechend Gleichung I. Verss. zur alkal. Spaltung in HCHO u. Glykokoll (Gleichung II.) mißblangen. Als Prodd. der Einw. von HNO_3 auf *Serin* sind bisher Glycerinsäure u. Acetaldehyd beobachtet worden. Letzterer entstammt zweifellos intermediär gebildeter Formyllessigsäure (im Original irrtümlich als Aldehydpropionsäure bezeichnet, D. Ref.):



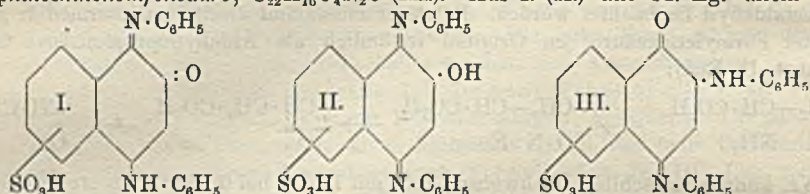
Vf. konnte tatsächlich nachweisen, daß mit HNO_3 bei 0° fast kein *Acetaldehyd* entsteht, sondern erst beim nachfolgenden Erhitzen auf 80° , u. zwar 7,2% der berechneten Menge. — Die besprochenen Spaltungen werden bei der Eiweißhydrolyse keine große Rolle spielen, da sie auch bei sehr lange dauernden Hydrolysen nur untergeordnet in Betracht kommen. Jedoch liegen vielleicht im Eiweißmol. Komplexe vor, innerhalb deren die Beständigkeit der Oxyaminosäuren geringer ist, worauf neuere Unterss. von BERGMANN hinzuweisen scheinen. Unterss. von Eiweißhydrolysaten auf sekundäre Spaltprodd. haben bisher wenig ergeben. — Welchen Einfluß zum NH_2 oder OH benachbarte Radikale ausüben, zeigt das Verb. des *Phenylserins*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Daß mit Säuren Phenylacetaldehyd, mit Laugen Benzaldehyd entstehen, wurde schon früher beobachtet. Vf. erhielt mit sd. 10%ig. H_2SO_4 fast die berechnete Menge NH_3 , ferner wenig *Phenylacetaldehyd* (als Oxim) u. β -*Phenyl-naphthalin*, ein bekanntes Kondensationsprod. des Phenylacetaldehyds; außerdem ließ sich *Phenylbrenztraubensäure* nachweisen (Gleichung I.). Im Rohr bei 160 – 170° entstanden 65% der berechneten Menge β -*Phenyl-naphthalin*. Die Alkalispaltung (mit 10%ig. NaOH) verläuft schnell u. glatt. Dest. man gleichzeitig mit Dampf ab, so enthält das Destillat *Benzaldehyd*, der Rückstand *Glykokoll* annähernd in den berechneten Mengen (Gleichung II.). Kocht man jedoch unter Rückfluß, so bildet sich aus den beiden Spaltprodd. *Benzyliden-1,2-diphenyl-2-aminoäthanol-(1)*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 133 – 134° (ERLENMEYER); außerdem sind wenig *Oxalsäure* u. Spuren *Benzylamin* nachzuweisen. — Daß bei der Eiweißhydrolyse noch andere Rkk. der Aldehyde zu berücksichtigen sind, geht aus den Arbeiten von GORTNER hervor. — Um den Einfluß der Aeylierung kennen zu lernen, wurde das *N-Toluolsulfophenylserin*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}_2\text{NS})$, durch Schütteln von Phenylserin in verd. NaOH mit äth. Toluolsulfchloridlg. dargestellt. Aus A.-W., F. 191 – 192° , l. in A., Bzl., Eg., unl. in W. Es ist gegen sd. 15%ig. HCl oder 20%ig. H_2SO_4 beständig; im Rohr bei 200° zers. es sich wie Phenylserin, doch ist infolge Komplikationen die Ausbeute an β -*Phenyl-naphthalin* minimal. Gegen sd. Laugen ist es ebenfalls resistent, es tritt nur schwacher Geruch nach Benzaldehyd auf; unter Druck entstehen geringe Mengen Benzylamin u. Schmier. (Ztschr. f. physiol. Ch. **150**, 177–90. 1925. Leipzig, Univ.)

LINDENBAUM.

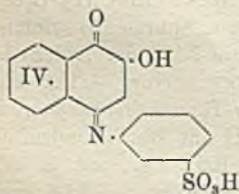
A. Wahl und B. Lantz, *Über Sulfonsäuren der Arylaminoderivate der Naphthochinone*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 890; C. 1925. II. 2148.) Die I. c. beschriebene, durch Sulfonierung des 1-Phenylamino-2-oxynaphthalins erhaltene Sulfonsäure dieser Base, in der die Stellung des SO_3H unbekannt ist, liefert, mit Anilin zusammen oxydiert, nach der Gleichung:



eine neue Verb., die zwar selbst nicht krystallisiert, aber gut krystallisierende Derivv. liefert. Letztere besitzen ausgesprochene Affinität zur tier. Faser, doch sind die Färbungen wenig echt. — 1-Phenylimino-4-phenylamino-2-naphthochinon-sulfonsäure (I.?) oder 2-Oxy-1,4-diphenyliminonaphthochinon-sulfonsäure (II.?). Zur wss. Lsg. des Na-Salzes genannter Sulfonsäure gibt man 1 Mol. Anilin, gel. in Essigsäure, darauf unter Eiskühlung 10%ig. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. Ziegelrotes, amorphes Prod., nicht analysiert. H_2SO_4 -Lsg. rotbraun. — 2-Phenylamino-4-phenylimino-1-naphthochinon-sulfonsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (III.). Aus I. (II.) mit sd. Eg. allein oder



besser unter Zusatz von Anilin. Die Umlagerung entspricht der der SO_3H -freien Grundsubstanz (I. c.). Schwarzviolette Blättchen, unl. in W., l. in Soda (orangerot). Na-Salz, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{SNa}$, rote Krystalle mit gelbem Reflex, die beim Waschen mit W. amorph u. kolloidal werden. — III. wurde auch durch Sulfonierung des 2-Phenylamino-4-phenylimino-1-naphthochinons (Anilinnaphthochinonanils) mit konz. H_2SO_4 (eintragen bei 10° , dann Zimmertemp., schließlich $40\text{--}50^\circ$) darzustellen versucht. Nach Waschen des Rohprod. mit viel W. u. Auskochen mit W. + $\text{A.}\ddot{5}$ (2:1) liefert der Rückstand durch Lösen in K_2CO_3 + A. ein K-Salz, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{SK}$, rote Blättchen, wl. in k. W., ll. in verd. A. Daraus eine mit obiger Säure isomere 2-Phenylamino-4-phenylimino-1-naphthochinon-sulfonsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (III.), in der das SO_3H eine andere Stellung einnimmt, schwarze Krystalle mit gelblichem Reflex, unl. in W. H_2SO_4 -Lsg. violett. Färbt Wolle aus saurem Bade schmutzig orangerot. — Disulfonsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}_2$. Obige wss.-alkoh. Washfl. liefert, mit K_2CO_3 neutralisiert u. mit KCl gefällt, das K-Salz, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}_2\text{K}_2$, rote Krystalle aus W. Wurde auch als Monohydrat, orangerote Prismen, erhalten. Daraus die freie Säure, violette krystallin. Pulver. Färbt Wolle aus saurem Bade lebhaft orangerot. Entsteht in größerer Menge, wenn man die Sulfonierung mit Monohydrat ausführt. — Anschließend wurden einige ähnliche Sulfonsäuren dargestellt. — 2-Oxy-4-phenylimino-1-naphthochinon-sulfonsäure (IV.). Man trägt Oxynaphthochinonanil in Monohydrat ein u. gibt 20%ig. Oleum zu Temp. $60\text{--}65^\circ$. Das Rohprod., mit K_2CO_3 neutralisiert u. mit KCl gefällt, liefert das K-Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NSK}$, Krystalle aus W. Die Säure färbt Wolle schwach. Wird von sd. verd. HCl in Oxynaphthochinon u. Metanilsäure gespalten (Konst.-Beweis). — Disulfonsäure. Mit



mehr Oleum. K-Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_5\text{NS}_2\text{K}_2$, dunkelrote Krystalle. Die Säure färbt Wolle lebhaft orangerot. — 2-Phenylamino-1,4-naphthochinon-sulfonsäure. Man trägt 2-Anilino-1,4-naphthochinon (aus Oxynaphthochinonanil u. sd. Eg.) in Monohydrat ein u. erwärmt 4 Stdn. auf $50\text{--}55^\circ$. K-Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NSK}$, ziegelrote Krystalle aus W. Die Säure färbt Wolle orangerot. — Disulfonsäure. Zuerst mit Mono-

hydrat (70°, 4½ Stdn.), dann 60%ig. Oleum zugeben (7 Stdn.). Man neutralisiert mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. füllt mit K_2CO_3 . *K-Salz*, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_8\text{NS}_2\text{K}_2$, orangerote Krystalle. Die Säure färbt Wolle nur gelb, wahrscheinlich infolge Abspaltung des Anilinrestes. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1628—37. 1925. Saint Denis, Société des Matières col. et Prod. chim.)

LINDENBAUM.

Ernest Fournéau und Balaceano, *Über die α - und β -Naphthoxy-methyl-lessig-säuren, ihre Mononitroderivate und optischen Isomeren.* (Vgl. FOURNEAU u. SANDULESCO, Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 459; C. 1924. I. 1367.) Das Ziel vorliegender Arbeiten, opt.-akt. Säuren darzustellen, die sich durch starke Drehung, chem. Stabilität (Abwesenheit reaktionsfähiger Substituenten), hochschm. u. gut krystallisierende Salze u. sonstige Derivv. auszeichnen u. sich daher zur Zerlegung organ. Basen mit asymm. C-Atomen besonders gut eignen, ist mit den l. c. beschriebenen Säuren nur bis zu einem gewissen Grade erreicht worden, da die Salze nicht hoch genug schm. Vff. haben sich daher den noch geeigneter erscheinenden α - u. β -Naphthoxy-methyl-lessig-säuren zugewandt, deren Zerlegung in die opt. Isomeren mit Cinchonin sehr glatt gelingt. Bei der Nitrierung liefert jede der beiden Säuren nur ein Mononitroderiv. Diese rac. Nitrosäuren wurden nicht zerlegt, sondern die opt.-akt. Nitrosäuren wurden durch direkte Nitrierung der opt. Antipoden gewonnen. Die Säuren wurden mittels ihrer Chloride (mit SOCl_2 dargestellt) in Ester, Amide u. Anilide übergeführt. Während sich in der α -Reihe alles in n. Weise vollzieht, wurden in der β -Reihe überraschende Umkehrungen der Drehungsrichtung festgestellt. Weitere Unterss. dürften zeigen, ob es sich um Waldensche Umkehrungen handelt.

Versuche. α -Naphthoxy-methyl-lessig-säure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Aus α -Naphtholnatrium u. α -Brompropionsäureester (vgl. BISCHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Chem. 33. 1386 [1900]). F. 152,3°. — *Äthylester*, Kp_{22} 205°. — *Amid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, Nadeln aus A., F. 152°, l. in A., Aceton, Bzl., Chlf., swl. in Ä., PAe. — *Anilid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, Blättchen aus A., F. 173°, wl. in A., l. in Aceton, Chlf., unl. in Ä. — β -Naphthoxy-methyl-lessig-säure, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$, Prismen aus Bzl., F. 108° (BISCHOFF). — *Äthylester*, F. 52°. — *Amid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, Nadeln aus A., F. 169°, sonst wie das Isomere. — Zur Darst. der Nitroderivv. vorst. Säuren wurde auch die Kondensation von α -Brompropionsäureester mit den Na-Salzen des 2- u. 4-Nitro-1-naphthols u. des 1-Nitro-2-naphthols versucht. Im ersten Falle war der Erfolg völlig, im zweiten fast negativ, wahrscheinlich wegen ster. Hinderung, im letzten Falle positiv. Die Darst. der Nitronaphthole wurde bei dieser Gelegenheit verbessert. — 4-Nitro-1-naphthoxy-methyl-lessig-säure, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$. Aus obiger α -Säure in Eg. mit HNO_3 (D. 1,49) bei 1°, dann Zimmertemp. Hellgelbe Blättchen aus verd. Essigsäure, F. 174°, sll. in Aceton, l. in Essigester, A., CH_3OH , wl. in Ä., Toluol, Xylol, Chlf., unl. in Bzl., PAe. Kann auch mit Vorsicht mittels 10%ig. HNO_3 bei 80° erhalten werden. — *Methylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$, goldgelbe Nadeln aus A., F. 98°, meist ll. — *Äthylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$, gelbe Nadeln aus A., F. 60°, unl. in PAe. Entsteht auch in kleiner Menge aus 4-Nitro-1-naphtholnatrium u. sehr viel α -Brompropionsäureester in sd. Butylalkohol. — *Amid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, gelbe Nadelchen aus A., F. 201 bis 202°, wl. in k. A., CH_3OH , Bzl., Toluol, unl. in Ä., PAe., sonst l. — *Anilid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 186°, sonst dem vorigen ähnlich. — 4-Amino-1-naphthoxy-methyl-lessig-säure, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Aus der Nitrosäure mit Sn u. HCl über das Zinndoppelsalz, zunächst als *Hydrochlorid* (Blättchen aus verd. HCl, wl. in k. W., von h. W. zers.). Nach Zerlegung desselben mit verd. NaOH Nadeln aus A., F. 248—250° (Zers.), wl. in Ä., Bzl., PAe., Aceton, Chlf., färbt sich an der Luft tiefviolett. — 1-Nitro-2-naphthoxy-methyl-lessig-säure, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$. 1. Aus 1-Nitro-2-naphtholnatrium u. 2 Moll. α -Brompropionsäureester (160°, 6 Stdn.) über den Ester. 2. Durch Nitrierung obiger β -Säure, wie bei der α -Säure beschrieben. Goldgelbe

Nadeln aus verd. A. oder Essigsäure, F. 193°, l. in Aceton, Eg., CH₃OH, wl. in Ä., unl. in Bzl., PAe., Chlf., lichtempfindlich. — *Äthylester*, C₁₅H₁₆O₅N. Entsteht auch durch Nitrierung des Esters der β -Säure. Gelbe Nadeln aus A., F. 83°, ll. außer in PAe., färbt sich am Licht grünlich. — *Methylester*, C₁₄H₁₅O₅N, Blättchen aus A., F. 74°. — *Amid*, C₁₃H₁₂O₄N₂, hellgelbe Nadeln aus A., F. 157°, wl. in Bzl., Chlf., unl. in Ä., PAe., sonst l., färbt sich am Licht grünlich. — *Anilid*, C₁₆H₁₆O₄N₂, hellgelbe Nadeln aus A., F. 171°, sonst wie das vorige. — α -*Methylnaphtho- β -morpholon*, C₁₃H₁₁O₂N (nebenst.). Durch Red. der Nitrosäure mit Sn u. HCl in A. (Konst.-Beweis).

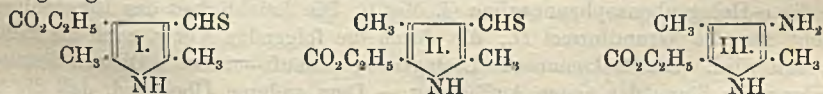
Nadeln aus A., F. 175—176°, l. außer in W., PAe., unl. in Säuren, l. in h. Laugen.

Die Zerlegung der α -Naphthoxymethyllessigsäure wird mit Cinchonin in ca. 25%ig. A. ausgeführt. Das wl. d-Salz kristallisiert aus u. ist nach nochmaligem Umkristallisieren aus 25%ig. A. rein. Die aus demselben abgeschiedene *d-Säure* bildet seidige Nadeln aus A. + W., F. 126°, l. außer in W., PAe., $[\alpha]_D^{20} = +46,66^\circ$. [Für die polarimetr. Bestst. gilt im allgemeinen folgendes: Säuren u. Ester wurden in A., Chloride in Bzl., Amide u. Anilide in Aceton untersucht; $l = 2$, $c = 0,5$.] Die Mutterlauge des d-Salzes liefert nach Entfärben u. starkem Einengen das l-Salz (ölig), daraus die *l-Säure*, die nach Umkristallisieren genau die entgegengesetzte Drehung zeigt. — *d-Chlorid*, $[\alpha]_D^{20} = +120^\circ$. — *d- u. l-Amid*, Nadeln aus A., F. 192°, unl. in Ä., PAe., wl. in A., sonst l., $[\alpha]_D^{20} = \pm 46,66^\circ$. — *d- u. l-Anilid*, Blättchen aus A., F. 205°, l. in Aceton, Chlf., unl. in Ä., PAe., $[\alpha]_D^{20} = \pm 150^\circ$. — Zerlegung der β -Naphthoxymethyllessigsäure wie oben. Hier kristallisiert das wl. l-Salz aus u. ist nach zweimaligem Umkristallisieren rein. *l-Säure*, Nadeln aus verd. A., F. 117°, l. außer in W., PAe., $[\alpha]_D^{20} = -93,33^\circ$. Die Mutterlauge liefert nach Einengen Nadelchen des d-Salzes, sl. in A., zl. in W., daraus die *d-Säure* mit gleicher entgegengesetzter Drehung. Bemerkenswert ist, daß die opt.-akt. Säuren in der α -Reihe niedriger, in der β -Reihe höher schm. als die rac. Säuren, u. daß die β -Säuren genau doppelt so stark drehen als die α -Säuren. — Die *Chloride* der beiden akt. β -Säuren drehen in entgegengesetztem Sinne wie die Säuren; z. B. lieferte die l-Säure ein Chlorid von $[\alpha]_D^{20} = +45,33^\circ$ (die ganz reine Substanz würde wahrscheinlich $+46,66^\circ$ zeigen). Die aus diesen Chloriden dargestellten *d- u. l-Äthylester* (gelbliche Nadelchen aus A. + W., F. 43—44°, sl.) zeigen die umgekehrte, die *d- u. l-Amide* (Nadeln aus A., F. 197°, l. außer in W., Ä., PAe.) die gleiche Drehungsrichtung wie die Chloride, die Ester also die gleiche, die Amide die umgekehrte Drehungsrichtung wie die Ausgangssäuren, u. zwar ist durchweg $[\alpha]_D^{20} = \pm 46,66^\circ$.

d- u. l-1-Nitro-1-naphthoxymethyllessigsäure. Durch Nitrierung der d- u. l- α -Naphthoxymethyllessigsäuren, wie bei der rac. Säure beschrieben. Hellgelbe seidige Nadeln aus verd. A., F. 141—142°, l. außer in W., PAe., lichtempfindlich, $[\alpha]_D^{20} = \pm 46,66^\circ$. Das NO₂ hat hier also keinen Einfluß auf die opt. Aktivität. — *d-Chlorid*, $[\alpha]_D^{20} = +111^\circ$. — *d- u. l-Äthylester*, goldgelbe Nadeln aus A., F. 55°, lichtempfindlich, $[\alpha]_D^{20} = \pm 46,66^\circ$. — *d- u. l-Amid*, hellgelbe Nadeln aus A., F. 225°, l. in h. A., Aceton, Eg., wl. in Chlf., unl. in Ä., Bzl., PAe., $[\alpha]_D^{20} = \pm 46,66^\circ$. — *d- u. l-Anilid*, hellgelbe Nadeln aus A., F. 215°, wl. in Bzl., unl. in Ä., PAe., sonst l., $[\alpha]_D^{20} = \pm 83,33^\circ$. Hier bewirkt das NO₂ einen starken Verlust der opt. Aktivität. — Die ebenso ausgeführte Nitrierung der d- u. l- β -Naphthoxymethyllessigsäure führt zu Säuren von umgekehrter Drehungsrichtung u. erhöhter Aktivität. Chloride u. Ester drehen in gleichem, Amide u. Anilide in umgekehrtem Sinne wie die Säuren. Auch die Umwandlung der Ester in die Amide mit alkoh. NH₃ ist mit Umkehrung des Vorzeichens verbunden. — *d- u. l-1-Nitro-2-naphthoxymethyllessigsäure*, dunkelgelbe Blättchen aus verd. Essigsäure, F. 179°, l. in A., Aceton, zl. in Ä., wl. in Bzl., Chlf., unl. in PAe., $[\alpha]_D^{20} = \pm 123,33^\circ$. — *d- u. l-Äthylester*, hellgelbe Nadeln

aus A., F. 102°, l. in Aceton, Bzl., Ä., wl. in A., CS₂, unl. in PAe., $[\alpha]_D^{20} = \pm 123,33^\circ$. — *d*- u. *l*-Amid, hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 190°, wl. in Ä., unl. in PAe., CS₂, sonst l., $[\alpha]_D^{20} = \pm 46,66^\circ$. Die Verminderung der opt. Aktivität ist zu beachten. — *d*- u. *l*-Anilid, grüngelbe Nadeln aus verd. Aceton, F. 205°, l. in Aceton, Chlf., zl. in Bzl., wl. in A., unl. in Ä., PAe., CS₂, $[\alpha]_D^{20} = \pm 123,33^\circ$. — Besonders auffallend ist das Vorherrschende des Drehungswertes 46,66° bei Verb. verschiedener Art, während andererseits Isomere in der Drehung erheblich voneinander abweichen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1602—28. 1925. Paris, Inst. PASTEUR.) LB.

Hans Fischer und Adolf Stern, *Über substituierte Pyrrolalkohole, Pyrrolthioaldehyde und ein Pyrrylamin*. Vorteilhafter als mittels des Formaldehydverf. (vgl. FISCHER u. NENITZESCU, LIEBIGS Ann. 443. 113; C. 1925. II. 563) lassen sich *Pyrrolalkohole* durch Red. der *Pyrrolaldehyde* gewinnen. Man hydriert diese entweder in neutralem Medium oder reduziert sie bequemer mittels des von HAHN u. THIELER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 671; C. 1924. I. 2417) angegebenen „aktivierten“ Al-Amalgams. Beim Erhitzen über den F., allmählich auch schon bei Zimmertemp., gehen die Alkohole unter Abspaltung von HCHO in die *Dipyrrylmethane* über. Dieselbe Umwandlung wird, wie schon FISCHER u. NENITZESCU gefunden haben, auch durch Säuren bewirkt. Daher erhält man bei der Hydrierung der Pyrrolaldehyde in Eg. nicht die Alkohole, sondern die Methane, aber die erst lebhaftere H-Aufnahme wird infolge Vergiftung des Pt durch den gebildeten HCHO immer träger u. kommt noch vor Absorption von 1H₂ zum Stillstand. Daher gelingt auch die Red. der CHO-Gruppe zu CH₂ durch energ. Hydrierung in Eg. nicht. — H₂S führt in Ggw. von HCl die β -Pyrrolaldehyde in die entsprechenden *Pyrrolthioaldehyde* (z. B. I. u. II.) über. Noch glatter reagieren die von FISCHER u. SMEYKAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2368; C. 1924. I. 327) dargestellten N-substituierten Aldehyde, u. die betreffenden Thioaldehyde krystallisieren besonders gut. Daß die Rk. bei α -Pyrrolaldehyden versagt, ist vielleicht damit zu erklären, daß HCl gerade die sonst weniger reaktionsfähige β -Stellung aktiviert, ähnlich wie Anilin in konz. H₂SO₄ zu *m*-Nitranilin nitrirt wird. — Zur Aufklärung der Konst. der von FISCHER u. ROTHWEILER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 513; C. 1923. I. 839) dargestellten *Pyrrylamine*, in denen das NH₂ mittels der üblichen Rkk. nicht nachweisbar war, versuchten Vff. zunächst einen N-alkylierten Vertreter dieser Körperklasse zu gewinnen. Die Unters. desselben ist noch nicht abgeschlossen. Dagegen gelang die Darst. des Amins III. durch Red. des entsprechenden NO₂-Deriv. Es läßt sich diazotieren u. kuppeln, ferner methylieren. Bemerkenswert ist, daß im letzteren Falle auch der Ring-N methyliert wird, was sonst bei alkylierten Pyrrolen nicht gelingt.



Versuche. *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-oxymethylpyrrol*, C₁₀H₁₅O₃N. Durch Hydrierung von *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formylpyrrol* in A. (+ Pt) bei Zimmertemp. Nadeln durch Verdunsten der alkoh. Lsg. im Vakuum, F. 131°. — *Bis-[2,5-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-4]-methan*, C₁₉H₂₉O₄N₂. Aus dem vorigen bei 150° (2 Stdn.). Aus A., F. 230—231°. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-oxymethylpyrrol*, C₁₀H₁₅O₃N, aus A., F. 119°, ll., unl. in k., l. in h. W. — *Bis-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-5]-methan*, C₁₉H₂₉O₄N₂. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-oxymethylpyrrol*, C₁₀H₁₅O₃N, aus A., F. 146°, ll. — Die drei beschriebenen Pyrrolalkohole geben mit EHRLICHS Reagens in der Hitze positive Rk. — Bequemere Darst. der Pyrrolalkohole: Man löst die Aldehyde in feuchtem Ä., gibt Al-Amalgam (sehr geringer Überschuß) zu, filtriert nach mehrstd. Stehen vom Al(OH)₃-Schlamm ab, zieht letzteren mit Ä. aus,

trocknet mit Na_2SO_4 u. verdunstet im Vakuum. — *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-thioformylpyrrol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ (I). Durch Einleiten von reinem H_2S in die Lsg. von *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formylpyrrol* in absol. A. + alkoh. HCl unter Eiskühlung. Würfel aus A., F. 231° , unl. in W., Ä., wl. in A. Beim Erhitzen über den F. tritt S-Geruch auf. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-thioformylpyrrol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ (II), Nadelchen aus A., F. $246,5^\circ$, swl. in W., k. A., Ä., zl. in h. A. — *1-Phenyl-2,5-dimethyl-3-carbäthoxy-4-thioformylpyrrol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NS}$, F. 241° , ll. in h. A., Chlf., unl. in W., Ä. — *1-p-Tolyl-2,5-dimethyl-3-carbäthoxy-4-thioformylpyrrol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}$, F. 246° . — Sämtliche Thioaldehyde geben mit EHRLICH'S Reagens in der Hitze positive Rk., offenbar infolge Abspaltung der Carbäthoxygruppe. — *1,2,5-Trimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-4-azobenzolsulfosäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$. Aus *1,2,5-Trimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol* (FISCHER u. SMYKAL) in wenig A. u. Diazobenzolsulfosäure in sehr wenig W. Orange gelbe Blättchen aus A., ll. in W., wl. in k. A., unl. in Ä. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-aminopyrrol*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (III). Aus *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-nitropyrrol* mit Al-Amalgam wie oben. Nadelchen durch Verdunsten der alkoh. Lsg. im Vakuum, F. $125,5^\circ$, ll. in A., Ä. Färbt sich an der Luft gelb. Gibt mit sd. NaOH pyridinartigen Geruch, mit EHRLICH'S Reagens erst nach langem Kochen schwache Rotfärbung. *Hydrochlorid*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, F. 291° . *Pikrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N}_5$, F. 191° . — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-azo- β -naphthol*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$, hellrote Nadelchen aus Bzl., F. 234° , unl. in W., k. Bzl., swl. in A., Ä., ll. in h. Bzl. — *1,2,4-Trimethyl-5-carbäthoxy-3-dimethylaminopyrrol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. Mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. NaOH . Aus A.-W., F. 87° , sl. in A. (LIEBIG'S Ann. 446. 229—41. 1925. München, Techn. Hochschule.)

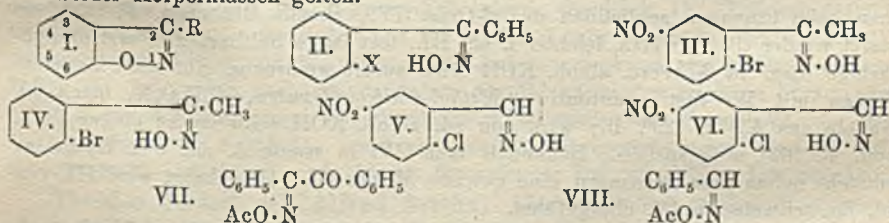
LINDENBAUM.

Jakob Meisenheimer, Paul Zimmermann und Udo v. Kummer, *Über die Konfiguration der Benzophenon-, Acetophenon- und Benzaldoxime*. 6. Mitteilung zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung. (5. vgl. MEISENHEIMER, LANGE u. LAMPARTER, LIEBIG'S Ann. 444. 94; C. 1925. II. 1435.) Die in der 4. Mitt. beschriebenen Verss. mit *o*-Halogenbenzophenonoximen sind insofern nicht beweiskräftig, als erstens diese Oxime nur in einer Form erhältlich sind u. zweitens die HHal-Abspaltung zu schwer erfolgt. Letzterer Übelstand läßt sich leicht durch Einführung von NO_2 in p oder o zum Halogen beseitigen. Schon ein p-ständiges NO_2 macht das Halogen so beweglich, daß Ringschluß zum *2-Phenyl-4-nitroindoxazen* (nach I.) bereits mit k. verd. NaOH eintritt. Steht noch ein zweites NO_2 in o, so sind die Oxime gar nicht mehr isolierbar. Mit fast derselben Leichtigkeit erfolgt Ringschluß bei den nitrierten *o*-Methoxy- u. *o*-Oxybenzophenonoximen. Von alkoh. Lauge wird der Ring ebenso leicht wieder aufgespalten. Alle diese Oxime liefern mit PCl_5 in Ä. im Säurerest substituierte Benzanilide, müssen also dieselbe Konfiguration besitzen wie die *o*-Halogenbenzophenonoxime (4. Mitt.). Die Leichtigkeit des Ringschlusses spricht für die Grundformel II., die durch die folgenden Verss. auch als richtig erwiesen wird. Die Beckmannsche Umlagerung verläuft bei diesen Oximen demnach durchweg im Sinne der neuen Auffassung. — Dem anderen Übelstand, daß die besprochenen Oxime — offenbar wegen der stark verschiedenen orientierenden Wrkg. von C_6H_5 u. *o*-substituiertem C_6H_5 — nur in einer Form auftreten, wurde durch Austausch des C_6H_5 gegen CH_3 begegnet. *2-Brom-5-nitroacetophenonoxim* wird in zwei Formen erhalten. Zuerst bildet sich überwiegend die labile β -Form, die teilweise beim Umkrystallisieren u. Fällen aus A. + W., völlig beim Schmelzen in die stabile α -Form übergeht. Letztere gibt mit PCl_5 *2-Brom-5-nitroacetanilid* (F. 180°), mit konz. H_2SO_4 *2-Brom-5-nitroanilin* (F. 141°), erstere ließ sich nicht umlagern (über einen ähnlichen Fall vgl. v. AUWERS u. JORDAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 28; C. 1925. I. 1186). Gegen Alkali verhalten sie sich ganz verschieden: das α -Oxim wird nur langsam angegriffen, das β -Oxim schon von k. verd. Lauge in *2-Methyl-4-nitroindoxazen* (nach I.) übergeführt. Damit sind die Formeln III.

für das α -, IV. für das β -Oxim bewiesen. Da Acetophenonoxim bei der Beckmannschen Umlagerung in Acetanilid übergeht, sich also wie III. verhält, so kommt ihm ebenfalls die syn-Methylform zu. Diese Konfiguration besitzen alle bekannten, nur in einer Form auftretenden u. gegen Alkali resistenten o-Halogenacetophenonoxime, während für die o-Halogenbenzophenonoxime ebenso zweifellos die anti-Phenylform II. folgt. Da bei der Beckmannschen Umlagerung ausnahmslos das dem OH abgewandte Radikal wandert, so sind die Raumformeln der Ketoxime u. die von HANTZSCH aufgestellte Skala für die Wrkg. der Radikale auf das Oxim-OH in umgekehrtem Sinne abzuändern.

Von den 2-Chlor-5-nitrobenzaloximen entsteht bei direkter Oximierung nur die schon bekannte Form, die von Alkali unter HCl-Abspaltung langsam in 5-Nitrosalicylsäurenitril übergeführt wird. Die Rk. kann nicht über das unter gleichen Bedingungen beständige 2-Oxyoxim verlaufen, sondern als Zwischenprod. ist 4-Nitroindoxazin (nach I., R = H) anzunehmen. Das isomere Oxim haben vor kurzem BRADY u. BISHOP (Journ. Chem. Soc. London 127. 1957; C. 1925. II. 2268) durch Umlagerung obigen Oxims mit HCl dargestellt. Da es viel leichter HCl verliert, so kommt ihm Formel VI. (β -Oxim), dem anderen Formel V. (α -Oxim) zu. Zur Erklärung der langsamen HHal-Abspaltung aus den α -Oximen (III. u. IV.) halten Vf. vorübergehende Umlagerung in die β -Oxime nicht für notwendig. Da die Lagen der OH-Gruppen sich kaum durch einen großen Winkel voneinander unterscheiden werden, brauchen die α -Formen nicht völlig inaktiv zu sein u. können auch direkt HHal abspalten. — Nach dem Verh. der Acetylderiv. beider Oxime — das α -Deriv. wird zum α -Oxim zurückverseift, das β -Deriv. zerfällt dabei in $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, NH_3 u. 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure — würde man im Sinne der alten Anschauung dem α -Oxim die anti-H-Form, dem β -Oxim die syn-H-Form erteilen, während das neue u. sicher zuverlässigere Verf. der Ringschlußprobe zu dem entgegengesetzten Resultat führt. Die bisher üblichen Formeln der Aldoxime müssen daher ebenfalls umgekehrt werden.

Die von BRADY u. BISHOP gegen die neue Auffassung der Beckmannschen Umlagerung erhobenen Bedenken sind nicht stichhaltig. Insbesondere sind die Zweifel bzgl. der Konst. des Benzoyl- α -benziloxims wegen seines Zerfalls in Benzonitril u. 2 Moll. Benzoesäure bei der alkal. Verseifung unberechtigt. Denn das Acetyl- u. Propionylderiv. erleiden neben n. Verseifung zum größeren Teil, das Cinnamoylderiv. ausschließlich dieselbe Spaltung, u. das Chloracetylderiv. ist gar nicht erhältlich, da es schon bei seiner B. in dieser Richtung zerfällt. Diese Nitrilspaltung der Acyl- α -benziloxime (VII.), die scheinbar mit steigender Acidität des Acyls immer leichter eintritt, entspricht völlig dem Zerfall der Acyl- β -aldoxime (VIII.) in Nitril u. Säure. Die Rk. kann als Beweis für die Konfigurationsgleichheit beider Körperklassen gelten.



2-Brom-3,5-dinitrobenzoesäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$. Aus o-Brombenzoesäure in konz. H_2SO_4 mit KNO_3 (schließlich bei 130 — 140°). Blaßgelbe Nadeln aus W., F. 213° , ll. in A., Eg., wl. in Bzl., Lg. — 2-Brom-3,5-dinitrobenzophenon, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$. Aus dem mit PCl_5 dargestellten Chlorid des vorigen mit Bzl. u. AlCl_3 . Blaßgelbe Nadelchen aus Bzl., F. 153 — 154° , ll. in Bzl., wl. in A., Eg., unl. in W. — 2-Phenyl-

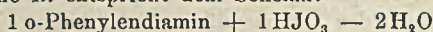
4,6-dinitroindoxazen, $C_{13}H_6O_5N_3$ (nach I.). Aus dem vorigen mit $NH_2OH, HCl + Na$ -Acetat in A. Orangegelbe Blättchen aus Eg., F. 242—243° (Zers.), swl., allmählich l. in sd. verd. NaOH. — *K-Salz des 2-Oxy-3,5-dinitrobenzophenonoxims*, $C_{13}H_6O_6N_3K$. Aus dem vorigen mit k. alkoh. KOH. Roter Nd., Zers. bei 180 bis 200°. Gibt schon beim Lösen in k. W. das vorige zurück, ebenso mit h. konz. H_2SO_4 . — *2-Chlor-5-nitrobenzophenonoxim*, $C_{13}H_9O_3N_2Cl$ (nach II.). Aus dem Keton mit NH_2OH, HCl in A. (Rohr, 140—150°, 2½ Stdn.). Körnchen aus A., F. 180°, zl. außer in W., Ä. — *2-Phenyl-4-nitroindoxazen*, $C_{13}H_9O_3N_2$ (nach I.), gelblichweiße Nadelchen aus Aceton, F. 143°, ll. außer in W. — *2-Chlor-5-nitrobenzananilid*, $C_{13}H_9O_3N_2Cl$, Nadelchen aus A., F. 158°. Wurde zum Vergleich aus 2-Chlor-5-nitrobenzoylchlorid u. Anilin synthetisiert. — *Verb.* $C_{13}H_{10}O_6N_2ClP + H_2O$. Entsteht neben dem vorigen u. wird aus der alkal. Waschl. mit HCl gefällt, dann nochmals aus NaOH umgefällt. Aus W., F. 136—138°. — *2-Brom-5-nitrobenzophenon*, $C_{13}H_9O_3NBr$, bräunliche Nadeln aus A., F. 121°, ll. in Eg., Aceton, Bzl., zl. in A. — *Oxim*, $C_{13}H_9O_3N_2Br$ (nach II.), blaßgelbe Krystalle aus A., F. 195—196°, weniger l. als das Cl-Deriv. — *2-Brom-5-nitrobenzananilid*, F. 168—169°. — *Verb.* $C_{13}H_{10}O_6N_2BrP$, aus W., F. 135—139°. — *2-Methoxy-5-nitrobenzophenon*, $C_{14}H_{11}O_4N$. Aus 2-Chlor-5-nitrobenzophenon u. $NaOCH_3$ -Lsg. in sd. Bzl. Gelbliche Krystalle aus Aceton, F. 129°, zl. in A., ll. in Aceton. — *Oxim*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$ (nach II.), Blättchen aus A., F. 195°. — *2-Methoxy-5-nitrobenzananilid*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$, gelbliche Nadelchen aus A., F. 194—196°. Synthet. aus 2-Chlor-5-nitrobenzananilid mit $NaOCH_3$ -Lsg. in sd. Bzl.

2-Bromacetophenon. Aus 2-Aminoacetophenon durch Diazork. Kp_{11} 113—114°. — *5-Nitroderiv.*, $C_8H_6O_3NBr$. Durch Eintropfen des vorigen in rauchende HNO_3 bei —1 bis —3°, sofort auf Eis. Nadelbüschel aus A., F. 88—89°. Dagegen bildet sich mit $H_2SO_4 + KNO_3$ (vgl. oben) nur 2-Brom-5-nitrobenzoesäure (F. 178—179°). — *2,ω-Dibrom-5-nitroacetophenon*, $C_8H_5Br(NO_2) \cdot CO \cdot CH_2Br$. Aus dem vorigen mit Br in Eg. (Wasserbad). Rhomben oder Nadeln aus A.-Ä., F. 66—67°, ll. außer in Ä. Mit Alkali Dunkelfärbung. — *N-Di-[2-brom-5-nitrophenacyl]-hydroxylamin-dioxim*, $HO \cdot N[CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_3Br(NO_2)_2]_2 + C_2H_5OH$. Aus dem vorigen mit $NH_2OH, HCl + Na$ -Acetat in k. verd. A. Krystalle aus A., F. 167—175°, alkoholfrei 195° (Zers.). Alkal. Lsg. gelblich, beim Kochen dunkelbraun. — *2-Brom-5-nitroacetophenonoxime*, $C_8H_7O_3N_2Br$. Mit $NH_2OH, HCl + Na$ -Acetat in verd. A. (Zimmertemp.). Durch Füllen mit W. u. fraktionierte Krystallisation aus A. erhält man erst das α -Oxim (III), Nadeln, F. 171°, ll. in A., Eg., wl. in Bzl. Aus der h. gesätt. NaOH-Lsg. fällt das *Na-Salz* in gelben Blättchen aus. Bei längerem Kochen mit alkoh. KOH entsteht das Indoxazen (vgl. unten); die alkal. Mutterlauge liefert mit Säure eine aus A. in Nadelchen, F. 165°, krystallisierende Verb., vermutlich *2-Oxy-5-nitroacetophenonoxim*. Aus der alkoh. Mutterlauge von III. erhält man beim Einengen schließlich das β -Oxim (IV), rhomb. Blättchen, F. 132°, erstarrt wieder (B. von III.), leichter l. als III., fest lange haltbar. Die erst orange-farbige Lsg. in k. verd. alkoh. KOH wird sofort weinrot u. gibt nach längerem Stehen mit W. fast quantitativ *2-Methyl-4-nitroindoxazen*, $C_8H_6O_3N_2$ (nach I.), Nadeln aus A., F. 129°, ll.; wird von sd. alkoh. KOH teilweise zu obiger Verb. vom F. 165° aufgespalten. Behandelt man IV. in wenig A. mit wss. Lauge, so entsteht neben dem Indoxazen eine gewisse Menge III. Umgekehrt wird III. von sd. Eg. teilweise in IV. übergeführt.

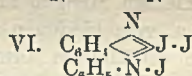
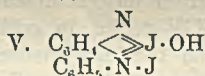
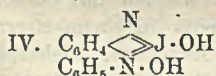
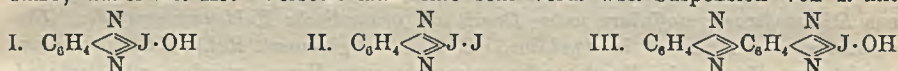
α -*2-Chlor-5-nitrobenzaldoxim* (V.). Mit $NH_2OH, HCl + Na$ -Acetat in sd. verd. A. F. 152°. — *2-Chlor-5-nitrobenzonitril*. Mit PCl_5 in Ä. F. 105—106°. — *5-Nitrosalicylsäurenitril*. Aus V. mit wss. Sodalsg. in sd. A. Nadeln aus W., F. 197°, erstarrt wieder unter Übergang in ein *Polymeres*, $(C_7H_4O_3N_2)_x$, meist unl., l. in Nitrobenzol. *Na-Salz*, $C_7H_3O_3N_2Na$, gelbe Nadeln aus verd. A., zers. sich explosions-

artig gegen 125°. — *2-Chlorbenzylchlorid*. Durch Einleiten von Cl in *o*-Chlortoluol (+ 3% PCl_5) unter Belichtung. Kp. 211–220°. — *5-Nitroderiv.*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$. Durch Eintropfen von rauchender HNO_3 bei 30–40°. Prismen aus A., F. 66°, von starker Reizwrkg. — *N-Di-[2-chlor-5-nitrobenzyl]-hydroxylamin*, $\text{HO}\cdot\text{N}[\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)]_2$. Aus dem vorigen mit NH_2OH , HCl u. Na_2CO_3 in sd. 90%ig. A. Nadeln aus Eg., F. 225°, wl. Wird von konz. HCl bei 150°, CrO_3 in sd. Eg., KMnO_4 in Aceton nicht angegriffen. — β -*2-Chlor-5-nitrobenzaldoxim*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (VI.). Durch Umkrystallisieren des nach BRADY u. BISHOP mit Soda aus der HCl -Lsg. gefällten Rohprod. (F. 135–147°) aus Bzl. Gelbliche Nadeln, F. 176° (schnell erhitzt). Ausbeute nur 20–25% infolge B. eines Gleichgewichts zwischen V. u. VI. In der Tat liefert reines VI. mit konz. HCl wieder ein bei 140–147° schm. Gemisch. — *2-Oxy-5-nitrobenzaldoxim*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$. Aus dem Aldehyd mit NH_2OH , HCl u. Soda in v. verd. A. Nadeln aus verd. A., F. 225°. Gibt mit Sodalsg. in A. das tiefrote *Na-Salz*. — *Propionyl- α -benziloxim*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (nach VII.). Aus dem Oxim u. Propionsäureanhydrid. Nadeln aus CH_3OH , F. 70°. — *Cinnamoyl- α -benziloxim*, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Mit Cinnamoylchlorid in Chlf. + Pyridin. Nadeln aus A., F. 117°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in A., Ä. (LIEBIGS Ann. 446. 205–28. 1925. Tübingen, Univ.) LINDENBAUM.

G. Hugel, *Über heterocyclische Verbindungen mit fünfwertigem Jod oder Brom*. Vermischt man k. wss. Lsgg. molekularer Mengen von *o*-Phenylendiamin u. HJO_3 , so fällt sofort unter Selbsterwärmung ein amorpher, schwarzer, swl. (mit gelbbrauner Farbe) Nd. aus. Seine B. entspricht dem Schema:



u. ist vergleichbar der B. von Piazthiol u. Piaselenol aus *o*-Phenylendiamin u. SO_2 bzw. SeO_2 . Vf. gibt der neuen Verb. daher Formel I. u. nennt sie *Piazjodoniumhydroxyd*. Sie ist eine sehr schwache Base u. gibt auch mit starken Säuren keine Salze, außer mit HJ . Versetzt man eine sehr verd. wss. Suspension von I. mit



verd. H_2SO_4 u. KJ , so entsteht eine andere amorphe, schwarze Verb., die bei 30° krystallin. wird, aber bei 50–55° in eine mehr grünliche, noch weniger l. Verb. übergeht. Letztere entspricht der Formel II., das Zwischenprod. enthält $1\text{H}_2\text{O}$ mehr. Erhitzt man bis zum Kochen, so erhält man unter J-Abspaltung grüne, metallglänzende Krystalle, Derivv. des 2,3-Diamino- u. 2,3-Oxyaminophenazins. — Die neue Rk. ist auf andere aromat. *o*-Diamine übertragbar. So liefert 2,3-Diaminophenazin die Verb. III., *o*-Aminodiphenylamin die Verb. IV. Letztere enthält zwei bas. Funktionen. Sie liefert mit HJ zunächst sehr leicht das grüne, metallglänzende Ammoniumjodid V., während die Jodoniumfunktion erst in Ggw. starker H_2SO_4 (so daß gerade noch die Oxydation des HJ vermieden wird) in Wrkg. tritt unter B. von blauschwarzen, metallglänzenden Krystallen der Formel VI. — Der HJO_3 analog reagiert HBrO_3 , nicht aber HClO_3 . Dargestellt wurde das IV. entsprechende Br-Deriv. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 65–67.) LINDENBAUM.

Theodor Curtius und Alfred Bertho, *Einwirkung von Stickstoffkohlenoxyd und von Stickstoffwasserstoffsäure unter Druck auf aromatische Kohlenwasserstoffe. (Umwandlung von Benzolen in Pyridine.)* Das Carbonylazid (Stickstoffkohlenoxyd, $\text{N}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$) fällt bei der Darst. aus Carbohydrazid bei mäßigem Abkühlen als Öl aus, das sofort in dem betreffenden KW-stoff, mit dem es zur Rk. gebracht werden soll, durch Umschütteln gelöst werden muß. Beim Abkühlen des Öls ohne Ver-

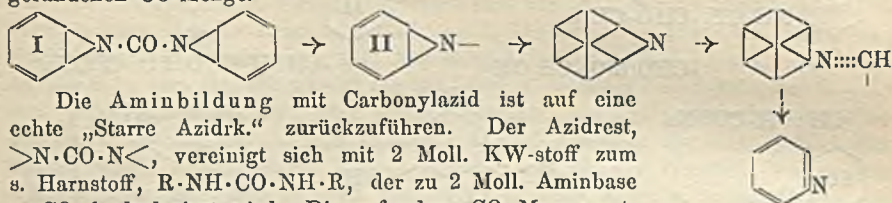
dünnungsmittel erfolgen leicht Explosionen. Die Lsgg. des Carbonylazids in aromat. KW-stoffen lassen sich unter besonderen Vorsichtsmaßregeln in zugeschmolzenen Röhren durch Erhitzen bis auf 150° verarbeiten, wobei im Rohr starker Gasdruck auftritt. — Die Rkk. des Carbonylazids mit aromat. KW-stoffen verlaufen in ähnlicher Weise wie die des Sulfurylazids (vgl. CURTIUS u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1571; C. 1922. III. 991). Mit *p*-Xylol entstand ebenso wie beim Sulfurylazid kein *p*-Xylidin, sondern eine Base pyridinartigen Charakters, (C₇H₉N), die aber, wenn die Rk. unter Druck ausgeführt wurde, eine CH₂-Gruppe weniger enthielt, als die aus *p*-Xylol u. Sulfurylazid erhaltene Base (C₈H₁₁N), das sogenannte *ps*-Xylidin. Auf Grund der Analysen verschiedener Salze wurde die neue Base einwandfrei als *2,5*-Lutidin identifiziert. — Analog verlief die Rk. des Carbonylazids mit *Bzl.*, welches hierbei in *Pyridin* übergeführt wurde. Die Ausbeute ist hier noch geringer als beim *p*-Xylol. — Auch freie *Stickstoffwasserstoffsäure*, N₃H, liefert beim Erhitzen mit aromat. KW-stoffen unter Druck analoge Pyridinderivv. wie das Carbonylazid; mit *p*-Xylol wurde *2,5*-Lutidin erhalten; mit *Bzl.* waren die Ausbeuten besonders gering, doch konnte festgestellt werden, daß sich keine Spur Anilin gebildet hatte. — Der Reaktionsmechanismus ist offenbar folgender: Der unter Abspaltung von 2 Moll. N entstandene Rest des Carbonylazids, >N·CO·N<, zerfällt bei dem hohen Druck u. der hohen Temp. partiell in atomaren N u. CO (letzteres läßt sich bei der Rk. nachweisen); die Energie des N reißt aus dem *Bzl.* eine CH-Gruppe heraus u. setzt sich an deren Stelle unter B. eines Pyridinderiv. Aus der Abspaltung der CH-Gruppen erklärt sich die B. der stets als Nebenprodd. auftretenden humusartigen Substanzen. Die freie *Stickstoffwasserstoffsäure* zerfällt unter denselben Bedingungen offenbar in N₂, N[·] u. H[·]; das H-Atom wird zu Redd. verwendet. (Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. Abt. A. 1924. 3—6.)

ZANDER.

Theodor Curtius und Alfred Bertho, *Einwirkung von Stickstoffkohlenoxyd und von Stickstoffwasserstoffsäure unter Druck auf aromatische Kohlenwasserstoffe. (Umwandlung von Benzolen in Pyridine.)* 2. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Die bisher nur mit kleinen Mengen im Bombenrohr unternommenen Verss. wurden mit *Carbonylazid* u. verschiedenen aromat. KW-stoffen in größeren Mengen in einem eisernen, innen emaillierten Autoklaven von 1750 cem wiederholt, der Manometer, Sicherheitsventil, Gasablaßrohr u. Thermometerhülle besaß. Die Erhitzungsdauer betrug je 7—8 Stdn., als Temp. wurde bei *Bzl.* 110—120°, bei *Toluol*, *p*-Xylol u. *p*-Cymol 150° gewählt. Der nach 1½—2½ Stdn. konstant bleibende Druck betrug 6—7 at. Dem braun gefärbten Reaktionsprod. waren stets Humusstoffe beigemengt, die bei der Hydrolyse mit HCl reichliche Mengen CO₂ lieferten u. aus Azidresten >N·CO·N< u. den KW-stoffen durch Verharzung entstanden waren. Dem fl. Reaktionsprod. wurden die Basen durch konz. HCl entzogen u. nach dem Eindampfen durch Wasserdampfdest. aus alkal. Lsg. gewonnen. Neben den schon früher beobachteten Pyridinbasen war in allen Fällen noch ein aromat. Amin entstanden. Die Trennung der Pyridine von den Aminen erfolgte über die Pikrate.

Bzl. ergab mit Carbonylazid *Pyridin* u. *Anilin*, Toluol lieferte *γ*-Picolin u. *o*-Toluidin, *p*-Xylol lieferte *p*-Xylidin u. *2,5*-Lutidin. *p*-Cymol lieferte neben *Carvacrylamin* ein *i*-Propylmethylpyridin, dem entweder die Konst. des *2*-*i*-Propyl-5-methyl- oder 5-*i*-Propyl-2-methylpyridins zukommt; an Derivv. wurden von letzterem dargestellt: *Pikrat*, F. 167,5°; *Chlorplatinat*, C₉H₁₃N, H₂PtCl₆, 2H₂O, F. 131°. — Das Autoklavengas enthielt neben N in der Hauptsache CO u. CO₂. — Der Mechanismus der Pyridinbildung ist wie folgt anzunehmen: Der unter Abspaltung von 2 Moll. N entstehende Azidrest, >N·CO·N<, lagert sich an 2 Moll. KW-stoff unter Aufrichtung zweier Doppelbindungen zu I an. I zerfällt unter CO-Abspaltung in zwei einwertige Reste II, welche sich dann intramol. unter CH-Abspaltung in Pyridine

umlagern. Die CII-Gruppen beteiligen sich wahrscheinlich an der Humusbildung. Im Gegensatz hierzu entstehen aus p-Xylol u. Sulfurylazid Siebenringbasen, die von den Pyridinen gänzlich verschieden sind. Die Menge der entstandenen Pyridinbasen steht jedoch in keinem exakt quantitativen Verhältnis zu der im Autoklaven gefundenen CO-Menge.

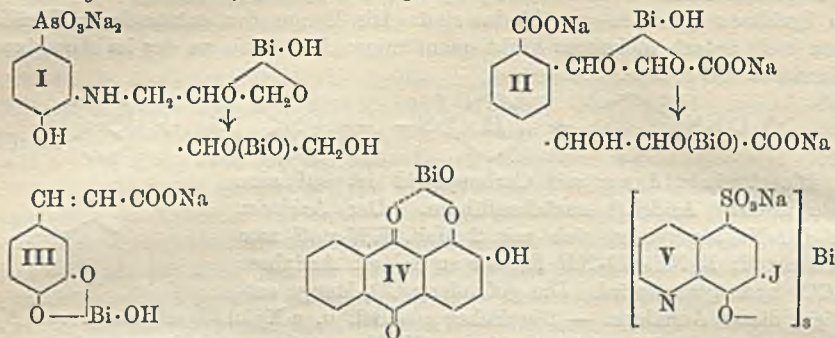


Die Aminbildung mit Carbonylazid ist auf eine echte „Starre Azidrk.“ zurückzuführen. Der Azidrest, $>\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}<$, vereinigt sich mit 2 Moll. KW-stoff zum s. Harnstoff, $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$, der zu 2 Moll. Aminbase u. CO_2 hydrolysiert wird. Die gefundene CO_2 -Menge entspricht dieser Annahme. — Die früher aus Bzl. u. p-Xylol durch Einw. von N_3H erhaltenen, als Pyridine angesprochenen Verb. erwiesen sich jetzt als Amine, so z. B. die aus p-Xylol u. N_3H erhaltene Verb. als p-Xylidin. Der Eintritt des aus N_3H entstehenden Iminrestes findet nicht direkt statt; vielmehr bildet sich zunächst bei 150–210° *Stickstoffammonium*, N_4H_4 ($4\text{N}_3\text{H} = \text{N}_4\text{H}_4 + 4\text{N}_2$), welches erst bei höherer Temp. u. höherem Druck den Eintritt des Iminrestes in den KW-stoff verursacht: $\text{N}_4\text{H}_4 + \text{R} \cdot \text{H} = \text{R} \cdot \text{NH}_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3$. In der Hauptsache hydriert sich aber der aus N_4H_4 entstandene Iminrest zu NH_3 . — Die Verwendung von reiner N_3H zu den Verss. ließ sich wegen der leichten Angreifbarkeit des Autoklavematerials schlecht durchführen. Es wurde deshalb fertig vorliegendes N_4H_4 mit Bzl. u. p-Xylol unter Druck zur Rk. gebracht; nach 20-std. Erhitzen auf 250–280° war die Rk. beendet; der Verlauf war derselbe wie bei N_3H . — Diese Aminbildung ist demnach von der Aminbildung mit Carbonylazid verschieden, da der Iminrest erst in N_4H_4 übergeführt wird u. der Zerfall des letzteren höhere Temp. u. höheren Druck erfordert. Außerdem sprechen die Ausbeuteverhältnisse an NH_3 u. CO_2 für die Verschiedenheit der beiden Rkk. (Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1925. 3–10.)

ZANDER.

Ernst Maschmann, Notizen über Wismutverbindungen. II. (I. vgl. Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 99; C. 1925. II. 159.) Fortsetzung der früheren Unters. mit Verb., die neben Bi noch andere therapeut. wirksame Elemente (As u. Hg) im Mol. enthalten. — Das *bas. Bi-Salz der 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure* wurde aus dem Na-Salz der Arsinsäure durch Umsatz mit Fructose-, Mannose- oder Mannitwismutnitrat erhalten. — Um komplexe Bi-Verbb. der Arsinsäure zu erhalten, wurde der Dioxypypropylrest in die NH_2 -Gruppe eingeführt; beim Lösen des Bi-Salzes der so erhaltenen *3-Dioxypropylamino-4-oxyphenylarsinsäure* in Alkali wandert Bi an die Hydroxylgruppen; aus der alkal. Lsg. wird durch A. I gefällt. — *Wismutsalvarsannatrium* wurde beim Umsetzen von Salvarsannatrium in wss. Lsg. mit Fructose-, Mannose- oder Mannitwismutnitrat u. nachfolgendes Alkalisieren, sowie bei der Einw. der Alkaliwismutverb. auf Salvarsannatrium erhalten. Nach dieser Methode lassen sich auch andere Wismutarsenoverbb. darstellen. Die Bildungstendenz des Wismutsalvarsans ist so groß, daß Salvarsan selbst aus Bismutylverb. (z. B. Na-Bismutyltartrat) das Bi herausnimmt. — Als Vertreter der As, Hg u. Bi enthaltenden Verb. wurde das *bas. Bi-Salz der 3-Acetyl-amino-4-oxy-5-oxymercuriphenylarsinsäure* dargestellt. — Die Fähigkeit, komplexe Bi-Verbb. zu bilden, zeigt außer den Verb., die zwei benachbarte Hydroxyle enthalten (*Phenylglycerin-o-carbonsäure* u. *Kaffeesäure*) auch das *Alizarin*; wahrscheinlich beteiligt sich die benachbarte Ketogruppe mit Restvalenzen an der Bindung des BiO -Restes (IV). Ferner erwies sich die zu einem Halogenatom o-ständige Hydroxylgruppe im Chinolinkern, deren saurer Charakter durch das Halogen ver-

stärkt ist, als fähig zur Komplexbildung; hier wurde die *komplexe Bi-Verb. der 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfonsäure* (V) dargestellt.



Versuche. *Bas. Bi-Salz der 3-Amino-4-oxypheylarsinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{NAsBi}$, aus 11,6 g Säure in alkal. Lsg. u. 24,3 g Bi-Nitrat + 18 g Fructose in 30 ccm W., zers. sich beim Erhitzen, Ausbeute fast quantitativ; unl. in W. u. organ. Lösungsmm. — *Bas. Bi-Salz der 3-Acetylamino-4-oxyl-5-oxymercuripheylarsinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_7\text{NAsBiHg}$, analog aus der mercurierten Arsinsäure, unl. in W. — *Komplexe Bi-Verb. der 3-Dioxypropylamino-4-oxypheylarsinsäure* (I), aus 3-Amino-4-oxypheylarsinsäure u. Epiphydrinalkohol in alkal. Lsg., nach längerem Schütteln über Nacht stehen lassen, Bi-Chlorid in verd. HCl u. danach zu der eisgekühlten Lsg. Natronlauge unter Schütteln zusetzen, in Methylalkohol eingießen, ll. in W. — *Na₂-Salz der Bismutylphenylglycerinsäure-o-carbonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_7\text{BiNa}_2$ (II), aus Phenylglycerinsäure-o-carbonsäure u. Fructosewismutnitrat in alkal. Lsg., Eingießen in A. — *Komplexe Bi-Verb. der Kaffeesäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{BiNa}$ (III), analog aus Kaffeesäure. — *Komplexe Bi-Verb. des Alizarins*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5\text{Bi}$ (IV), aus Alizarin in alkal. Lsg. u. Bi-Chlorid in salzsaurer Lsg., l. in Alkali mit violetter Farbe. — Ebenso bilden *Flavopurpurin* u. *Anthrapurpurin* komplexe Bi-Verbb. — *Komplexe Bi-Verb. der 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfonsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{13}\text{N}_3\text{J}_3\text{S}_3\text{BiNa}_3$ (V), aus der Sulfonsäure u. Mannitwismutnitrat, Eingießen in A., ll. in W. — Schwefelammonium scheidet aus allen Lsgg. sofort Wismutsulfid ab. — Über das biolog. u. chemotherapeut. Verh. einiger hier beschriebener Körper vgl. KOLLE (Med. Klinik 20. 1092). (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 721—26. 1925. Frankfurt a. M., GEORG SPEYERHAUS.)

ZANDER.

Paul Fleury, *Quantitative Untersuchung der Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Dialkylbarbitursäuren*. I. Phenyläthyl-, Diäthyl- und Butyläthylbarbitursäure. *Dialkylbarbitursäuren* geben in wss. Lsg. mit Mercurisalzen schon in der Kälte reichliche Ndd. HgCl_2 eignet sich wenig, da es nur mit einigen der Säuren — u. auch dann nur bei großem Überschuß des Reagens u. beim Erhitzen — Fällungen liefert. Viel besser geeignet ist HgSO_4 . Vf. hat die Fällungen in quantitativer Hinsicht untersucht in der Absicht, sie, wenn möglich, zur Best. obiger Säuren zu verwenden. Als Reagens dient teils eine Lsg. von 50 g HgO in 200 ccm konz. H_2SO_4 + 1000 ccm W. (saure HgSO_4 -Lsg.), teils eine Lsg. von 70 g HgSO_4 , H_2O in 45 ccm konz. H_2SO_4 + 1000 ccm W. (neutrale HgSO_4 -Lsg.). Die Lsgg. werden gegebenenfalls im Verhältnis 15:100 verd. Die Unters. jeder Barbitursäure gliedert sich in zwei Teile: 1. Quantitative Unters. des Fällungsverhältnisses. Man fällt verschiedene Mengen der Barbitursäure im gleichen Vol. Fl. mit derselben überschüssigen Menge Reagens, unter Benutzung bald des konz., bald des verd. Reagens, filtriert oder zentrifugiert u. bestimmt in der Fl. das Hg nach dem volumetr. Verf. von DENIGES, unter Benutzung von $\frac{1}{10}$ - oder $\frac{1}{50}$ -n. Lsgg., je nach

dem angewandten Reagens. Die Differenz zwischen diesem Vers. u. einem gleichen ohne Barbitursäure ergibt das von der Barbitursäure fixierte Hg u. dessen Verhältnis zur Menge der angewandten Barbitursäure, unter der Voraussetzung, daß letztere quantitativ gefällt wird, was sich prakt. als hinreichend zutreffend erwiesen hat. Bei einigen Verss. wurde umgekehrt eine konstante Menge Barbitursäure mit verschiedenen Mengen Reagens gefällt. — 2. Unters. des Nd. Man löst 1—4 g Barbitursäure in W. oder A., gibt das Reagens zu, füllt auf 1 l auf, saugt nach einigen Stdn. den Nd. ab, wäscht ihn SO_4 -frei u. trocknet ihn 48 Stdn. bei 30—40°. Von der Mutterlauge wird eine Probe volumetr. auf Hg untersucht, aus einer anderen Probe das Hg mit H_2S ausgefällt u. nach Einengen die nicht gefällte Barbitursäure mit Ä. extrahiert. Ebenso verfährt man mit der Waschl. Von obigem Nd. löst man eine Probe in verd. HCl, gibt W. oder A. zu u. trennt u. bestimmt Hg u. Barbitursäure wie oben. Zur Kontrolle kann man den Nd. in überschüssigem KCN lösen u. das Hg volumetr. bestimmen.

Phenyläthylbarbitursäure. Mit der sauren HgSO_4 -Lsg. erhält man einen Nd. von der Zus. $2,5 \text{HgO}, 3 \text{Säure}$. Die Fällung überschreitet den Wert von 99% u. gestattet daher, den Gehalt einer Lsg. der Säure nach der Menge des verschwundenen Hg indirekt zu bestimmen. Durch Waschen mit W. verliert der Nd. Hg u. entspricht dann der Formel $2 \text{HgO}, 3 \text{Säure}$. Dieser Nd. geht in Berührung mit der sauren HgSO_4 -Lsg. wieder in ersteren über. — *Diäthylbarbitursäure.* Mit der sauren HgSO_4 -Lsg. erhält man einen Nd. von der sehr annähernden Zus. $2 \text{HgO}, 3 \text{Säure}$, der im Überschuß des Reagens etwas l. ist. Dagegen liefert die neutrale HgSO_4 -Lsg. einen Nd. von der Zus. $2,5 \text{HgO}, 3 \text{Säure}$, der beim Waschen mit W. nicht verändert wird. Die letztere Fällung erreicht den Wert von 99%; der Nd. ist in W. unl. u. kann daher — unter Benutzung einer kleinen Korrektur — zur indirekten quantitativen Best. der Säure dienen. — *Butyläthylbarbitursäure.* Die Zus. des Nd. ändert sich hier nicht nur mit der Acidität des Reagens, sondern auch mit der Konz. der Barbitursäure, indem die Menge des fixierten Hg steigt, wenn die Konz. der Säure abnimmt. Die Zus. des Nd. liegt zwischen $2,5 \text{HgO}, 3 \text{Säure}$ u. $2 \text{HgO}, 3 \text{Säure}$ u. entsprach in einem Falle genau der Formel $2,25 \text{HgO}, 3 \text{Säure}$. Die Fällung erreicht den Wert von 97%, der Nd. ist in W. unl. Zur indirekten quantitativen Best. der Säure müßte man sich einer unter bestimmten Bedingungen festgelegten Kurve bedienen. — Die Fällungen eignen sich auch gut zur Isolierung der Barbitursäuren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1656—68. 1925.)

LINDENBAUM.

M. Gawrilow, *Über die Reduktion des 2,5-Diketopiperazins.* Bei der Red. von 2,5-Diketopiperazin mit Na in sd. Amylalkohol wurden ca. 50% völlig zers. unter B. von NH_3 ; ca. 25% wurden zu Aminoäthanol, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, u. nur ca. 15% zu Piperazin reduziert. Als Nebenprodd. entstanden Amylamin (aus Amylalkohol u. NH_3) u. Amylaminöthanol, $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (aus Amylalkohol u. Aminoäthanol). — A. an Stelle von Amylalkohol ist weniger geeignet, da sich Diketopiperazin darin viel schwerer löst u. außerdem bei der Red. fast ausschließlich unter B. von Aminoäthanol gespalten wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1651—56. 1925. Moskau, Univ.)

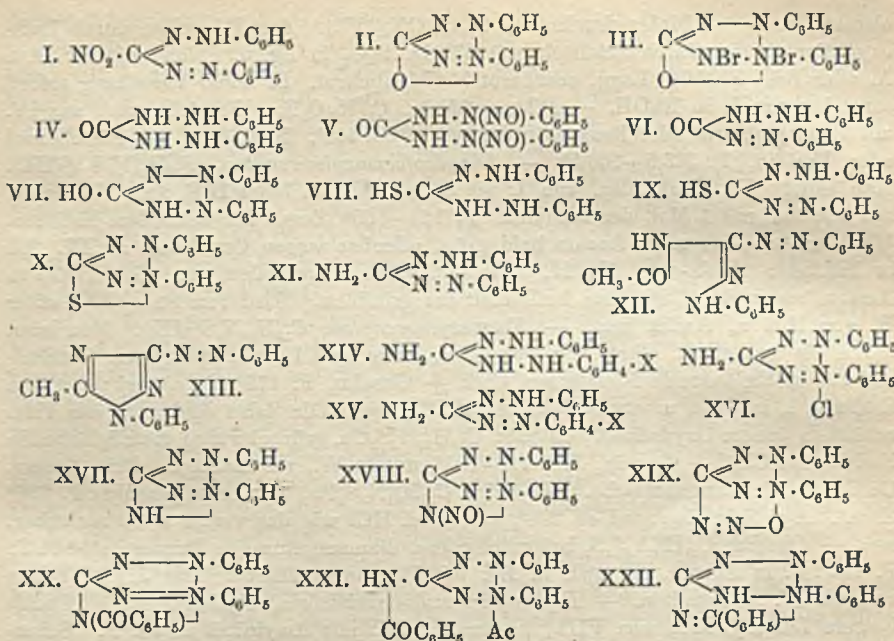
LINDENBAUM.

Eug. Bamberger, Rob. Padova und Ernest Ormerod, *Über Nitro- und Aminoformazyl.* Der erste Teil dieser Arbeit, der von der Umwandlung des C-Nitroformazyls (I.) in C-Oxydiphenyltetrazoliumbetain (II.) u. der Begründung der Konst. des letzteren gegenüber der Auffassung von CAZENEUVE handelt, ist schon vor längerer Zeit (vgl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3743 [1911]) mitgeteilt worden. Das Dibromid von CAZENEUVE formulieren Vff. nach III. — Behandelt man I. mit konz. H_2SO_4 in Eg., so entsteht eine Verb. von der Zus. eines Nitroindazols, aber von ganz anderen Eigenschaften. — Über die Red. von I. zu Di-

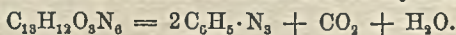
phenylcarbazon (IV.) vgl. ebenfalls l. c. Von HNO_2 wird IV. in V. übergeführt, das äußerst leicht in 2NOH u. II. zerfällt (analog dem Zerfall des Nitrosophenylsemicarbazids). IV. oxydiert sich leicht zum *Diphenylcarbazon* (VI.); daß dessen Salze u. färber. Eigenschaften sich von der Enolform (C-Oxyformazyl) herleiten dürften, wurde bereits l. c. begründet. Wie leicht die Oxydation von IV. zu VI. vor sich geht, folgt daraus, daß sich bei der Benzoylierung von IV. unter Dehydrierung gleich das Dibenzoylderiv. von VI. bildet. Dieses gibt mit alkoh. KOH auffallenderweise nicht VI. zurück, sondern eine farblose, noch nicht weiter untersuchte Säure (vielleicht VII.). Von stärkeren Mitteln (Amylnitrit, KMnO_4) werden IV. u. VI. zu II. oxydiert. — Die Red. von I. verläuft je nach dem angewandten Agens verschieden. Mit NH_4SH entsteht eine farblose saure Verb., die sich ungemein leicht, besonders in alkal. Lsg., zu einer tief gefärbten, um 2H ärmeren u. noch stärker sauren Verb. oxydiert, so daß beide Prodd. gleichsam im Verhältnis von Farbstoff u. leuko-Farbstoff zueinander stehen. In der gefärbten Verb. liegt zweifellos das *Formazylmercaptan* (IX.) vor, so daß das Red.-Prod. als *Dihydroformazylmercaptan* (VIII.) zu bezeichnen ist. Bei fortgesetzter Oxydation von VIII. bildet sich eine um 2H_2 ärmere neutrale Verb., die ihrer Zus. u. auch ihren Eigenschaften nach als das S-Isologe von II. erscheint u. demnach als *Diphenyltetrazoliumthiobetain* (X.) zu formulieren wäre. Diese Auffassung findet darin eine Stütze, daß X. auch durch Oxydation von IX. mittels Amylnitrit erhalten werden kann, d. h. wie II. aus I. Übrigens sind die Verbb. VIII., IX. u. X. schon früher von FISCHER auf anderem Wege dargestellt u. als „Diphenylsulfocarbazon“, „-carbazon“ u. „-carbodiazon“ (Formeln vgl. l. c.) beschrieben worden. In den Formeln der Vff. kommen die Eigenschaften der Verbb., besonders die Acidität von VIII. u. IX., besser zum Ausdruck.

Bei der Red. von I. mittels Na_2S entsteht *C-Aminoformazyl* (XI.), das wie viele Formazylverb. zugleich den Charakter einer schwachen Base u. einer schwachen Säure besitzt. Von Acetanhydrid wird es in XIII. übergeführt; als Zwischenprod. ist XII. anzunehmen. — Während andere Formazylverb. von starken Mineralsäuren in Phentriazine umgewandelt werden, verhält sich XI. gegenüber HCl u. HBr wie die analog gebauten Arylazoaldoxime (BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 57 [1902]) u. liefert die Verbb. XIV. ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br), die sich sehr leicht zu XV. oxydieren. Vff. haben sich mit der Feststellung begnügt, daß die Halogenatome in diesen Verbb. nicht ionisierbar sind, wahrscheinlich befinden sie sich in p-Stellung. — Die Klassengemeinschaft von I. u. XI. kommt am besten in ihrem Verh. gegen Amylnitrit zum Ausdruck. I. wird zum C-Oxydiphenyltetrazoliumhydroxyd (vgl. l. c.) bzw. seinem Anhydrid II., XI. zum *C-Aminodiphenyltetrazoliumhydroxyd* (isoliert als *Chlorid* XVI.) oxydiert. Die C-Aminobase ist bedeutend stärker als die C-Oxybase, denn auf Zusatz von Acetat zur Lsg. von XVI. tritt keine Fällung ein. In einem Falle wurde sogar ein zweisäuriges Salz erhalten. Mit Ag_2O liefert XVI. eine stark alkal. reagierende Lsg. des freien Ammoniumhydroxyds, das aber wegen großer Zersetzlichkeit nicht isoliert werden konnte. Von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ wird XVI. zu XI. reduziert. — Von HNO_2 wird XVI. — offenbar über XVII. — in XVIII. übergeführt, das von sd. HCl wieder in HNO_2 u. XVI. aufgespalten u. bei längerem Kochen mit A. in eine isomere, gegen Säuren u. Laugen resistente, die Nitrosork. nicht typ. zeigende Verb., wahrscheinlich XIX., umgelagert wird. — Bei der alkal. Benzoylierung von XVI. resultiert eine Verb. von der wahrscheinlichen Formel XX., eine schwache einsäurige Base, die aber mit starken Säuren Salze der Formel XXI. liefert. Bei ihrer Red. entsteht nicht das erwartete Benzoylaminoformazylidihydr., sondern eine um H_2O ärmere, fast indifferente u. beständige Verb., der mit allem Vorbehalt Formel XXII. erteilt wird.

C-Nitroformazyl (I.). Darst. durch Verwendung der doppelten Menge Diazonium-



chlorid u. NaOH verbessert (genaue Vorschrift vgl. Original). Größere Mengen werden zweckmäßig aus Amylalkohol umkrystallisiert. Nadeln lösen sich sehr langsam, feines Krystallpulver viel schneller in Lauge. Am besten löst man in sehr wenig Aceton u. gibt verd. Lauge hinzu. Konz. Laugen fällen aus diesen Lsgg. die Salze in dunklen, metallglänzenden Kryställchen. HCl-Gas fällt aus der äth. Lsg. violette Schuppen des Hydrochlorids, das schon durch die Luftfeuchtigkeit hydrolysiert wird. — *C-Oxydiphenyltetrazoliumbetain* (II.). Am besten aus 20 g I., 15 g Amylnitrit u. 15 g Eg. in 150 ccm Aceton (Wasserbad, $\frac{3}{4}$ Std.), Mutterlauge der ersten Abscheidung nochmals mit Amylnitrit u. Eg. versetzen, Aceton abdest., mit Ä. fällen, letzte Mutterlauge mit HCl-Gas fällen, Hydrochlorid mit K-Acetat zerlegen. Atlasglänzende Blättchen aus 75%ig. A. oder W., Knallpunkt 179°. Wird von sd., sehr verd. NaOH zers. unter B. von Bzl., Anilin, Diphenyl usw. *Hydrochlorid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_4\text{Cl}$, aus alkoh. Lsg. mit HCl-Gas, F. 193°, wl. in konz. HCl. *Hydrojodid*, gelbe Kryställchen. *Perchlorat*, verpufft bei 194°. *Pikrat*, $(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_4)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_8$, goldgelbe Blättchen aus A., F. 169° (Zers.), ll. in h. W. *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_4)_2\text{PtCl}_6$, fleischfarbiges Pulver, F. 196° (Zers.). *Mercurisalz*, $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_4)_2\text{HgCl}_4$, Nadeln aus verd. HCl, F. 209,5°. — *Verb. C₇H₅O₂N₃*. Aus I. in sd. Eg. + konz. H_2SO_4 bis zur Braunfärbung, dann in W., Filtrat nach Zusatz von NaCl mit Chlf. ausziehen. Gelbliche Nadeln aus Lg., F. 85–85,5°, l. in Bzl., Chlf. — *Diphenylcarbazid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_4$ (IV.). Die alkoh. Lsg. von II. wird mit NH_3 -Gas gesätt. (unter 30°), dann H_2S eingeleitet. Färbung kirschrot, dunkelrot, schließlich bräunlichgelb. Filtrat einengen. Nadeln aus A., dann Bzl., F. 171°, neutral. — *Dinitrosamin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_6$ (V.). Aus IV. in Aceton + 2-n. H_2SO_4 mit NaNO_2 (unter 0°). Atlasglänzende Blättchen, F. 95° (Zers.), sl. in Aceton, h. A., wl. in Ä., Chlf., sehr zersetzlich. Gibt in A. mit Cu-Acetat, HgCl_2 , AgNO_3 violette bis schwarze Ndd. Wird von NaOH unter B. von Phenylazid zers.:



Zerfällt schon beim Stehen der alkoh.-äth. Lsg., schneller mit h. Eg. in II. u.

nitrose Gase. — *Diphenylcarbazon*, $C_{13}H_{13}ON_4$ (VI.). Aus IV. schon durch Luftoxydation, besser durch Schütteln mit 33%ig. H_2O_2 in Eg. u. Füllen mit W. Aus A. oder Bzl., F. 150°. Lsgg. orangeroth bis bläulichroth. In feiner Verteilung sofort, sonst langsam l. in NaOH. — *Dibenzoylderiv.* $C_{27}H_{29}O_3N_4$. Entsteht auch aus IV. mit Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid bei 140°. Nadelchen aus Nitrobenzol oder Pyridin, F. 265,5—266,5°. — *Dihydroformazylmercaptan*, $C_{13}H_{14}N_3S$ (VIII.). Man sättigt die alkoh. Lsg. von I. bei 0° mit NH_3 u. leitet H_2S ein. Nadelchen aus Aceton mit 1 Mol. des letzteren, F. 164—165° (Zers.) bei schnellem Erhitzen. Wird an der Luft u. in Aceton bald grün, offenbar wegen Oxydation zu IX. Ll. in luftfreier alkoh.-wss. NaOH, füllt mit Säure unverändert aus. Mit $FeCl_3$ in Aceton braunrot. H_2SO_4 -Lsg. hellviolett bis grünblau. Wird von Sn u. HCl unter B. von H_2S u. Anilin zers. — *Formazylmercaptan*, $C_{13}H_{12}N_3S$ (IX.). Man leitet durch die wss.-alkoh. alkal. Lsg. von VIII. kurze Zeit Luft u. säuert an. Dunkelviolette, stahlgänzende Nadeln aus Chlf. + Gasolin, F. 178° (Zers.) bei schnellem Erhitzen, l. in Soda u. etwas auch in $KHCO_3$ -Lsg. Die Salze sind auch aus VIII. erhältlich (innere Oxydation). *Cu-Salz*, $C_{26}H_{22}N_6S_2Cu$, grünschwarze, metallglänzende Nadeln aus Chlf. + Gasolin, F. 191,5—192°, unl. in W., wl. in A., Ä., ll. in Aceton, Chlf. mit Permanganatfarbe. *Pb-Salz*, $C_{26}H_{22}N_6S_2Pb$, mkr. rote Nadeln, F. 230° (Zers.). *Hg-Salz*, Zers. bei ca. 220°, von verd. HCl wie das vorige nicht zerlegbar, swl. — *Dijodid*, $C_{13}H_{12}N_4J_2S$, bräunlichgrüne, diamantglänzende Prismen aus Chlf., F. 135°, ll. in Aceton, A., zwl. in Eg. mit Permanganatfarbe. Das J wird schon von sd. W. abgespalten. — *Diphenyltetrazoliumthiobetain*, $C_{18}H_{10}N_4S$ (X.). Durch längere Luftoxydation von VIII., besser aus IX. mit Amylnitrit in sd. Ä. Scharlachrote Nadeln aus A., mkr. gelbe Nadeln aus Aceton + Gasolin, die bei 180,5° verpuffen, swl. in Ä., Bzl., zl. in A., Aceton, unl. in Säuren u. Alkalien. H_2SO_4 -Lsg. blau, mit W. rot. — *Verb. $C_8H_8O_2N_4$* . Nebenprod. aus der Mutterlauge von VIII. Gelbe Nadeln aus A., F. 201° (Zers.), langsam l. in verd. NaOH (citronengelb). Wird von Zn-Staub u. NH_4Cl zu einer weißen Base reduziert.

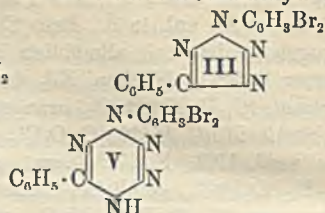
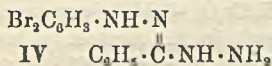
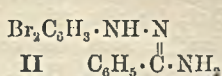
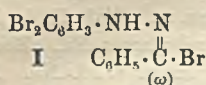
C-Aminoformazyl (Formazylamin), $C_{13}H_{13}N_5$ (XI.). Man löst I. in Aceton, gießt in 2-n. NaOH, gibt 2-n. NaSH u. noch NaOH zu, läßt 24 Stdn. stehen, löst den gewaschenen Nd. (Mutterlauge liefert IX.) in wenig h. Aceton, gießt in 2-n. H_2SO_4 u. fällt das Filtrat mit NH_4OH . Dunkelrote, metallglänzende Blättchen aus A. wenig Substanz, kurz erhitzen!) mit 1 C_2H_5OH , alkoholfrei F. 135—136° (Zers.), wl. in k., zl. in h. W. (kolloidal, Adsorption), h. A., Aceton, Chlf., wl. in Lg., l. in nicht zu verd. NaOH, von W. wieder abgeschieden. H_2SO_4 -Lsg. violett. Färbt Seide aus saurem Bad rotstichig braun. Reduziert leicht $AgNO_3$. Die roten Lsgg. in Aceton oder Acetaldehyd werden durch einen Tropfen konz. HCl blau (Kondensation). Reagiert auch mit Benzaldehyd + $ZnCl_2$. *Hydrochlorid*, $C_{13}H_{14}N_5Cl$, mit HCl-Gas in Ä., violette Schuppen, F. 141—142°, ll. in A., CH_3OH (rot), verd. HCl. Wird von W. hydrolysiert. — *Phenylazophenylmethyltriazol*, $C_{13}H_{13}N_5$ (XIII.). Aus XI. mit k. Acetanhydrid. Hell- bis orangegelbe Nadeln oder Prismen aus Bzl. oder A., F. 177—177,5°, l. in konz. Säuren. — *C-Amino- α -chlorformazyl-dihydriir* (XIV., X = Cl). Durch Erhitzen des Hydrochlorids von XI. mit konz. HCl entsteht das *Hydrochlorid*, $C_{13}H_{15}N_5Cl_2$, farblose Krystalle aus verd. HCl, die sich an feuchter Luft schnell rot färben (Oxydation zu XV.), F. 175—176° (Zers.) nach Rötung gegen 110°, l. in W. oder verd. HCl (hellgelb). Mit NH_4OH fällt die freie Base als weißer, sich schnell rötender Nd. aus. — *C-Amino- α -chlorformazyl*, $C_{13}H_{12}N_5Cl$ (XV., X = Cl). Das mit NH_4OH gefällte XIV. wird mit Luft oxydiert. Rote, cantharidenglänzende Blättchen aus A. mit 1 C_2H_5OH , alkoholfrei F. 146° (Zers.), ll. in h. A., l. in Lauge (tiefviolettrot), mit W. Hydrolyse, l. in verd. HCl. — *C-Amino- α -bromformazyl*, $C_{13}H_{12}N_5Br$ (XV., X = Br), dunkelrote, grünglänzende Blättchen aus A. mit 1 C_2H_5OH , Zers. unscharf gegen 114—115,5°. — *C-Amino-*

diphenyltetrazolumchlorid, $C_{13}H_{12}N_5Cl$ (XVI.). Zu XI. in A. gibt man Amylnitrit u. leitet HCl ein, schließlich einige Min. kochen, Krystalle mit Ä. waschen, Mutterlauge mit Ä. fällen. Weiße Nadeln aus A. oder A. + Ä., F. 269° (Zers.), sl. in W., ll. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Gasolin, wl. in konz. wss. u. alkoh. HCl. Mit Laugen bildet sich allmählich infolge Zers. der Base ein schwarzer Nd. Bromwasser liefert gelblichen, KJ_3 dunkelbraunen, $HgCl_2$ weißen, in h. W. l. Nd. *Bichromat*, $(C_{13}H_{12}N_5)_2Cr_2O_7$, orangefelbe Nadeln aus W., Knallpunkt 189°. *Dichromathydrochlorid*, $(C_{13}H_{12}N_5)_2Cr_2O_7Cl_2$, aus XVI. mit $K_2Cr_2O_7$ + HCl, orangefelbe Nadeln aus verd. HCl, F. 175° (Zers.), zl. in h. W., swl. in A., Aceton. *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{12}N_5)_2PtCl_6$, gelbliche, bronzeglänzende Nadeln aus verd. HCl, F. 249° (Zers.). *Pernanganat*, $(C_{13}H_{12}N_5)_2MnO_4$, violettrot, krystallin., Knallpunkt 106—110°, wl. in W., zl. in h. Aceton. — *C-Nitrosiminodiphenyltetrazolumbetain*, $C_{13}H_{10}ON_6$ (XVIII.). Man löst XVI. in h. W. + 2-n. HCl, kühlt ab u. läßt $NaNO_2$ -Lsg. eintropfen. Orangefelbe Würfelchen aus A. (kurz kochen!), dann Aceton, F. 177°, meist swl. Gibt typ. Nitrosork. $HgCl_2$ liefert weißen, Bromwasser gelben, in h. W. l., KJ_3 braunen Nd. *Hydrochlorid*, mit HCl-Gas in A., mit Ä. fällen, weiße Flocken, F. 168°, unl. in Bzl., Gasolin, Aceton, ll. in A., mit W. Hydrolyse; Lsg. in verd. HCl gibt mit $KMnO_4$ violetten, $K_2Cr_2O_7$ gelben, $HgCl_2$ weißen Nd. *AgNO₃-Verb.*, $C_{30}H_{26}O_5N_{13}Ag$, gelbliche Würfelchen aus W., F. 157—161° (Zers.), wl. in A., unl. in Ä., Chlf., ll. in verd. HNO_3 , lichtempfindlich. *AuCl₃-Verb.*, $C_{20}H_{20}O_2N_{12}Cl_3Au$, orangefelbe Krystallflocken, F. 119—122°, swl. in W., unl. in Ä., Bzl., Chlf. — *i-C-Nitrosiminodiphenyltetrazolumbetain*, $C_{13}H_{10}ON_6$ (XIX.). Durch Kochen von XVIII. mit A. (4 Stdn.), A. entfernen, Rückstand mit Aceton auskochen, Filtrat einengen. Orangefelbe, seidige Nadeln aus A., F. 154—155°, ll. in Eg., Chlf., Aceton, zl. in A., Bzl., wl. in Lg., unl. in W., Gasolin. H_2SO_4 -Lsg. carminrot. Krystallisiert unverändert aus h. konz. HNO_3 . Geht mit 2-n. HCl bei 160—170° nur teilweise in XVI. über. — *Benzoyl-C-iminodiphenyltetrazolumbetain*, $C_{30}H_{16}ON_6$ (XX.). Man läßt zur wss. Lsg. von XVI. + Benzoylchlorid 2-n. NaOH tropfen (20°). Goldgelbe Krystalle aus A., die bei ca. 232° verpuffen, beständig gegen sd. Lauge. Geht mit HCl bei 150—170° wieder in XVI. über. *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{16}ON_5Cl$ (nach XXI.), Nadelchen aus verd. HCl, F. 280,5° (Zers.), wl. in k. W.; wird im Sonnenlicht gelb, gibt mit K_4FeCy_6 weißen Nd. *Chloroplatinat*, $(C_{20}H_{16}ON_5)_2PtCl_6$, fleischfarbige Krystallflocken, F. 198° (Zers.), swl. *Bichromat*, $(C_{20}H_{16}ON_5)_2Cr_2O_7$, citronengelbes Pulver, F. 170,5° (Zers.); wird am Sonnenlicht schmutzigrün. *Pernanganat*, $(C_{20}H_{16}ON_5)_2MnO_4$, violette Krystallflocken, Knallpunkt 144,5°, von sd. W. zers. — *Verb. C₂₀H₁₇N₆* (XXII.). Man sättigt die alkoh. Lsg. von XX. mit NH_3 u. leitet H_2S ein. Nach Entfernung des S mit CS_2 Nadelchen aus Toluol, F. 222 bis 223°, unl. in sd. verd. HCl u. NaOH. (LIEBIGS Ann. 446. 260—307. 1925. Zürich, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

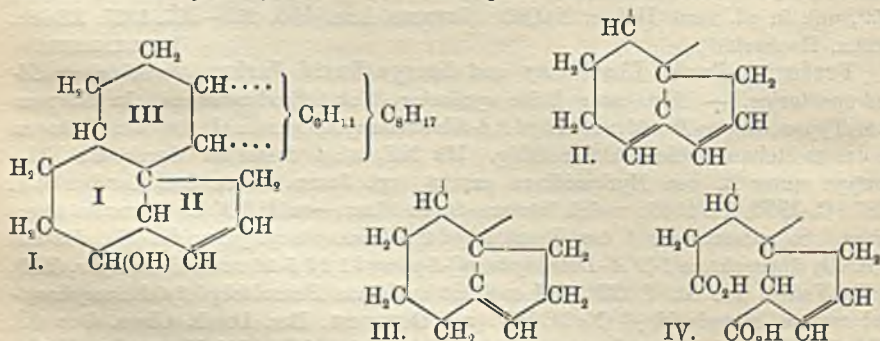
Frederick Daniel Chattaway und George David Parkes, *Substituierte Dihydropentazine*. — *Eine neue Reihe cyclischer Stickstoffverbindungen*. In Körpern vom Typus des ω -Brombenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazons (I) ist das Halogen in der ω -Stellung sehr reaktionsfähig. Mit NH_3 wird dieses Br durch die NH_2 -Gruppe unter B. von Hydrazidinen ersetzt (vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 1687; C. 1925. II. 1846), welch letztere durch Einw. von HNO_3 in Tetrazole übergehen. So entsteht aus I das *Benzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazidin* (II), das mit k. HNO_3 übergeht in 1-[2',4'-Dibromphenyl]-4-phenyl-1,2,3,5-tetrazol, $C_{18}H_8N_4Br_2$ (III), weiße Nadeln aus A., F. 127°. III entsteht auch aus *Benzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon* u. *Phenylazid* (+ $NaOC_2H_5$) (vgl. DIMROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2899 [1900]). Analog wurde aus ω -Brom-m-nitrobenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon das 1-[2',4'-Dibromphenyl]-4-m-nitrophenyl-1,2,3,5-tetrazol, $C_{18}H_7O_2N_4Br_2$, Nadeln aus A., F. 215°, hergestellt. — I geht mit Hydrazinhydrat über in ω -Hydrazino-

benzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon, $C_{15}H_{12}N_4Br_2$ (IV), Nadeln aus A., F. 123° (Zers.). Zers. sich langsam an der Luft. Hydrochlorid, Pulver, F. 188° (Zers.). Sulfat, kleine Platten mit Zers. beim Erhitzen ohne F. — IV liefert mit Benzaldehyd das



ω -[Benzylidenhydrazino]-benzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon, $C_{20}H_{10}N_4Br_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 126°. Analog mit p-Nitrobenzaldehyd das ω -[p-Nitrobenzylidenhydrazino]-benzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon, $C_{20}H_{10}O_2N_6Br_2$, Nadeln aus A., F. 194°, dunkelviolett in durchscheinendem, dunkelgrün im reflektierten Licht. Kochen von I mit IV in A. (12 Stdn.) liefert eine Verb. höchstwahrscheinlich von der Konst. des *Hydrazobenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazons*, $C_{26}H_{20}N_6Br_4$ = $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} -]_2$, farblose Nadeln aus Eg., F. 237°. — Einw. von HNO_3 auf IV führte zu 1-[2',4'-Dibromphenyl]-5-phenyl-1,4-dihydropentazin, $C_{15}H_9 \cdot N_5Br_2$ (V), farbloses Pulver aus A., F. 172° (Zers.). Schnelles Erhitzen spaltet auf zu Benzonitril. Hat schwach bas. Eigenschaften, ist ll. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. u. geruchlos. Beständig gegen Luft u. Licht. Eine Azidstruktur ist ausgeschlossen, da es mit C_2H_2 in Aceton (100°, 60 Stdn.) nicht reagiert. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 113—17. Oxford, Queen's and Keble Coll.) BEHRLE.

Hans Fischer und Alfred Treibs, *Beitrag zur Kenntnis des Cholesterins*. Die Konst. des *Cholesterins* wird gegenwärtig durch Formel I. wiedergegeben. In der Absicht, das Mol. in kleinere Stücke zu zertrümmern u. aus deren Bau Aufschluß über die weitere Konst. von I. zu erhalten, haben Vf. zunächst I. 10 Min. unter 300 mm gekocht, dann dest. u. im Vakuum fraktioniert. Es resultierte ein Öl, Kp_{11} 260—285°, daraus aus Ä. + A. wenig *ps-Cholesten*, $C_{27}H_{46}$ (III.), Nadeln, F. 78°. *Dibromid*, $C_{27}H_{46}Br_2$, Nadeln, F. 116°. Weitere Identifizierung durch Hydrierung in A. (+ Pt) zum *ps-Cholestan*, F. 69—70°, u. kristallograph. Messungen. Den Übergang von der n. in die ps-Reihe erklären Vf. so, daß I. bei der hohen Temp. H_2O abspaltet zu II., welches in 1,4-Stellung H_2 (aus zerfallendem I. stammend) zu III. addiert. — Um die B. von III. zu verbessern, wurde in geschm. I. HCl eingeleitet (am besten bei 180—190°, 1—2 Stdn.). Es entstand jedoch hauptsächlich *Cholesteryläther*, daneben α -*Cholesterylen*.



Darauf wurde I. der „Hitzedrahtzers.“ unterworfen (ausführliche Beschreibung vgl. Original). Temp. 250—300°, Druck ca. 40 mm. Die weniger interessierenden

gasförmigen u. leicht flüchtigen Rk.-Prodd. bestanden aus 5% H, 30% ungesätt. u. 65% gesätt. KW-stoffen. Spuren Acetylen wurden nachgewiesen. Bei einem Vers. wurde durch Kühlen mit \ddot{A} -CO₂ ein krystallisiertes Destillat gewonnen, das sich schon bei Zimmertemp. fast ganz verflüchtigte u. kein Bzl. enthielt. Aus den weniger flüchtigen Destillaten wurden folgende Substanzen isoliert: 1. *Naphthalin*. Ausbeute ca. 10%. — 2. Wenig *Styrol* (als Dibromid). — 3. *KW-stoff* C₁₅H₁₂, Kp. ca. 300°, nach Sublimieren u. Krystallisieren aus A. Blättchen, F. 91—92°, sehr flüchtig mit Wasserdampf, sublimiert schon bei 100°. *Pikrat*, dunkelgelb, F. 155°. — 4. *KW-stoff* C₁₈H₁₄, Kp.₁₅ ca. 200°, gelbgrün fluorescierende Blättchen aus A., F. 203°, ll. in Bzl., Chlf., zl. in \ddot{A} ., Aceton, wl. in A., mit Wasserdampf nicht flüchtig. Gibt kein *Pikrat*. *Bromderiv.*, gelbe Nadeln, F. 217°. — 5. *KW-stoff* C₁₄H₁₀, Kp.₁₂ 180°, nach Reinigung über das *Pikrat* F. unscharf 124°, mit Wasserdampf nicht flüchtig. *Pikrat*, C₂₀H₁₃O₇N₃, Nadeln aus \ddot{A} -A., F. 139°. — Zur Prüfung der Frage nach der Herkunft des Naphthalins wurde zunächst *Metastyrol* der Hitzedrahtzers. unterworfen. Dasselbe lieferte jedoch nur sehr geringe Mengen Naphthalin; außerdem wurden Bzl. u. Distyrol nachgewiesen. — Darauf wurde die von **DIELS** u. **ABDERHALDEN** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3179 [1903]) durch Oxydation von I. mit Bromlauge erhaltene *Säure* C₂₇H₄₁O₄ (IV.) untersucht. Ihr K-Salz vermag wie die Desoxycholsäure viele Substanzen zu lösen, während sie selbst keine Doppelverb. bildet. Bei der Hitzedrahtzers. gab sie nur äußerst wenig Naphthalin. Da in ihr der Ring I (Formel I) aufgespalten ist, so vermuten Vff., daß das Naphthalin aus I. wesentlich den Ringen I u. III entstammt. — Zur weiteren Prüfung dieser Ansicht haben Vff. I. nach **MAUTHNER** u. **SUIDA** (Monatshefte f. Chemie 17. 42 [1896]) abgebaut. Cholesterylchlorid wird bis zur Beendigung der HCl-Entw. über den F. erhitzt (½ Stde.), darauf unter Atm.-Druck dest. Der geringe dünnfl. Vorlauf ist, wie genannte Autoren schon fanden, ein Gemisch von *Octan* u. ca. 25% *Octen*, Kp. 112—116°, D.₄²⁰ 0,7065, n_D²⁰ = 1,3955, opt.-inakt. Nach Entfernung des *Octens* mit SO₃-haltiger H₂SO₄ zeigte der gesätt. KW-stoff, C₈H₁₈, Kp.₇₁₈ 113—116°, D.₄²⁰ 0,69823, n_D²⁰ = 1,3922 u. ist daher sehr wahrscheinlich *i-Octan*. Das Hauptprod. der Rk. ist der *KW-stoff* C₁₉H₂₈, viscoses, gelbliches, blauviolett fluorescierendes Öl, Kp. 387°, D.₄²⁰ 0,9733, n_D²⁰ = 1,5317, [α]_D²⁰ = +54,51°. Enthält nach der Mol.-Refr. drei Doppelbindungen. Die Hitzedrahtzers. des KW-stoffs ergab nur sehr wenig Naphthalin, so daß obige Vermutung dadurch nicht gestützt wird, außerdem einen KW-stoff, flimmernde Krystalle aus \ddot{A} ., dann Eg., F. 252°, vielleicht ident. mit dem von **DIELS** u. **GÄDKE** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1231; C. 1925. II. 1046) beschriebenen. Wahrscheinlich ist der KW-stoff C₁₉H₂₈ nicht einheitlich, da die Abspaltung von *Octan* die B. einer Doppelbindung am Molekülrest zur Folge haben muß, die von *Octen* dagegen nicht. — Auch *Cholsäure* gibt bei der Hitzedrahtzers. nur sehr wenig Naphthalin.

Nachdem Verss., I. mittels S, Br-AlBr₃ u. J zu dehydrieren, keine definierten Prodd. ergeben hatten, wurde die Hydrierung von I. versucht, zunächst in Form des *Ölsäurecholesterinesters*. Darst. aus I. u. Ölsäure im CO₂-Strom (200°, 3 Stdn.), wenig A. zugeben, stark abkühlen, Krystalle in \ddot{A} . lösen, in stark gekühlten A. gießen. F. 43—44°. Bei sämtlichen Hydrierungsverss., in \ddot{A} . oder sd. Eg. (+ Pt), ohne Lösungsm. bei 200° (+ Ni), durch Kochen mit Tetralin (+ Pt), wurde nur *Stearinsäurecholesterinester*, F. 86°, erhalten, ohne daß der Cholesterinteil angegriffen wurde. Mit Tetralin u. Ni im Rohr bei 280° bildete sich freie Stearinsäure, aber das Cholesterinspalstück konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Ferner wurde I. selbst mit Tetralin in der Bombe auf 320° erhitzt. Ohne Katalysator war die Einw. sehr gering. Mit Pt u. Ni wurden zwei Substanzen von Ff. 218° u. 202°, wl. in \ddot{A} -A., u. aus deren Mutterlauge eine aus \ddot{A} -Aceton in Nadeln, F. 133—134°, krystallisierende Substanz erhalten. Die Analysen der beiden ersteren lassen

hydrierte Cholesterinäther vermuten, die der letzteren stimmt auf I., gibt aber mit diesem starke F.-Depression. — Ölsäurecholesterinester zerfällt bei der Vakuumdest. ziemlich glatt in Ölsäure u. α -Cholesterylen, Nadeln aus Ä.-A., F. 79° (vgl. MAUTHNER, l. c.). (LIEBIGS Ann. 446. 241—59. 1925. München, Techn. Hochsch.) LINDENB.

Rudolf Brill, *Bemerkung zu meiner Arbeit: „Über Seidenfibroin“*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 434. 204; C. 1924. I. 1546.) Vf. erörtert die Frage, ob Körper von ähnlicher Konst. wie die von BERGMANN, MIEKELEY u. KANN (S. 352) beschriebenen hochmolekularen Verb. zur Erklärung des Röntgenogramms des *Seidenfibroins* herangezogen werden können. Das Mikrodynadengewicht (zu diesem Begriff vgl. HERZOG u. WEISSENBERG, S. 10) der Bergmannschen Verb. $(C_5H_3O_2N_2)_x$ ist offenbar gleich dem Äquivalentgewicht von $C_5H_6O_2N_2$, u. dieses unterscheidet sich von dem des Alanyl-glycinanhydrids nur um 2H. Der krystalline Anteil des Seidenfibroins kann demnach den Bergmannschen Verb. ähnlich gebaut sein. (LIEBIGS Ann. 446. 307 bis 308. 1925. Heidelberg.) LINDENBAUM.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

Hans v. Euler, *Affinitätsprobleme*. II. (I. vgl. Arkiv för Kemi, Min. och. Geol. 9. Nr. 13; C. 1925. I. 531.) 1. Die frühere Annahme von 2 spezif. Affinitätsgruppen der Saccharase wird auch auf die Gärungsenzyme übertragen; die beiden 3-C-Gruppen der Zymohexosen werden nach dieser Auffassung von je einem Affinitätsrest einer *Zymase*-Komponente gebunden. Es erhebt sich die Frage, ob bei der B. dieses Enzyms die beiden Affinitätsgruppen gleichzeitig u. in gleicher Anzahl gebildet werden. 2. Es wird eine Zusammenfassung früherer Arbeiten über *Peptidasen* gegeben. (Vgl. EULER, Arkiv för Kemi, Min. och. Geol. 2. Nr. 39 [1907]). (Arkiv för Kemi, Min. och. Geol. 9. Nr. 24. 1—7. 1925. Stockholm, Hochsch.) HESSE.

Hans v. Euler und **Karl Josephson**, *Über die Affinitätsgruppen der Saccharase*. Unter der Annahme, daß die Geschwindigkeit einer Enzymreaktion bestimmt wird durch die Konz. der Molekülarart „Enzym-Substrat“ u. durch die Zerfallsgeschwindigkeit der Enzym-Substrat-Verb., können Hemmungserscheinungen aus 2 Gründen eintreten: 1. wegen Verminderung der Konz. der reaktionsvermittelnden Moleküle Enzym-Substrat u. 2. wegen Verminderung der Zerfallsgeschwindigkeit dieser Molekülarart. Die Verminderung der Konz. der Enzym-Substrat-Verb. kann bewirkt werden durch Zusatz eines fremden Stoffes *G*; dieser kann eine Affinität zum Enzym oder zum Substrat besitzen, die nicht auf die substratbindenden Gruppen des Enzyms (bezw. die enzymbindenden Gruppen des Substrates) zurückzuführen ist; es können dann Komplexe Enzym-Substrat bezw. *G* . . . Enzym-Substrat bezw. Enzym-Substrat . . . *G* vorhanden sein mit verschiedenen Affinitätskonstanten *K*, deren Änderung eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit verursachen muß. Ändert sich die Substratkonz., so ändert sich auch die Größe der Hemmung. Diese Änderung tritt auch dann ein, wenn *G* eine Affinität zu der einen oder anderen substratbindenden Atomgruppe des Enzymkomplexes besitzt. Dann findet eine Konkurrenz zwischen Substrat und *G* um das Enzym statt, sodaß bei Zusatz von *G* die Konz. der Enzym-Substrat-Verb. herabgesetzt wird. Da man mit einem Zusammenwirken von 2 Teilaffinitäten eines Enzyms rechnen muß (v. EULER, Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 79; C. 1925. II. 45), so können sich Verschiedenheiten ergeben, je nachdem ob *G* an die eine (bei Saccharase z. B. Glucose bindende) Affinität oder an die andere (Fructose bindende) Affinität gebunden wird. Eine Entscheidung darüber, an welche Teilaffinität *G* gebunden wird, ist möglich, wenn man zu einem bereits gehemmten Enzym eine weitere Menge des gleichen oder eines anderen Hemmungskörpers gibt. Wird dieser zweite Hemmungskörper an der gleichen

Stelle wie *G* gebunden, so wird er in dieser Kombination geringer wirken, als wenn er allein anwesend ist. Andererseits wird er keine Einbuße seiner Wrkg. erleiden, wenn er an einer anderen Teilaffinität gebunden wird als der erste Hemmungskörper. — Versuche mit Saccharase. 0,22-n. Fructose hemmt um eine Kleinigkeit mehr als 0,22-n. Glucose — 0,44-n. Glucose hemmt nicht so stark wie 0,22-n. Glucose, dagegen hemmen 0,22-n. Glucose + 0,22-n. Fructose stärker als 0,22-n. Glucose oder 0,44-n. Glucose. — Galaktose bewirkt eine Verminderung der Hemmung durch Glucose, während eine solche Verminderung der durch Fructose bewirkten Hemmung nicht beobachtet wurde. Hieraus schließen Vf., daß die Glucose u. Galaktose von derselben Affinitätsgruppe gebunden werden. — Ebenso wird geschlossen, daß *Zymophosphat* von der Glucose-bindenden Gruppe gebunden wird. — Bei mit *m*-Chloranilin vergifteter Saccharase erhöht Zusatz von Glucose die Reaktionsgeschwindigkeit ein wenig. Dagegen wird bei Zusatz von Fructose zu dieser Saccharase die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt. Die Hemmung ist unbedeutend schwächer als die durch Fructose allein bewirkte Hemmung. — Die beiden Affinitätsgruppen werden also durch Hemmungsstoffe verschieden beeinflusst. (Arkiv för Kemi, Min. och. Geol. 9. No. 25. 1—7. 1925.) HESSE.

Martin Jacoby, *Ultrafiltrationsversuche mit Ureaselösungen*. (Vgl. DI RENZO, Biochem. Ztschr. 144. 298; C. 1924. I. 2158.) Durch Ultrafiltration kann man Jackbohnenurease aus ihren Lsgg. entfernen. Je geringer die Porengröße der Filter ist, desto mehr Enzym wird aus der Lsg. entfernt; es scheint also die durch den kolloiden Komplex bestimmte Teilchengröße der Enzymanteile verschieden zu sein. Die Urease auf dem Filter ist mit KCN aktivierbar. Eine Abtrennung der das Enzym begleitenden Auxokörper erfolgt bei der Ultrafiltration nicht. Es scheint, daß im Ultrafiltrat Körper vorhanden sind, welche das Enzym hemmen. (Biochem. Ztschr. 167. 21—24. Berlin-Moabit, Krankenh.) HESSE.

Karl Josephson, *Die Enzyme des Emulsins*. I. *Über die Amylase-Wirkung einiger Emulsin-Präparate*. (Vgl. S. 688). Nachdem KUHN (Ztschr. f. physiol. Ch. 135. 12; C. 1924. II. 345) im Emulsin eine Amylase gefunden hat, welche von der β -Glucosidase verschieden ist, hat Vf. versucht, diese beiden Enzyme mittels Adsorptionsmethoden zu trennen. Es konnte eine vollständige Trennung bisher nicht erzielt werden. Die Spaltung von Stärke bezw. Salicin durch die bei den Adsorptionsverss. erhaltenen Präparate verlaufen jedoch so, daß man die Verschiedenheit der beiden Enzyme als gesichert ansehen kann. Während nämlich die Spaltungsfähigkeit für Salicin (Sal. f.) im Ausgangsmaterial (Mandelpulver) 200 mal größer ist als das Verzuckerungsvermögen für Stärke (Sf.³⁰), findet Vf. den Quotienten Sal. f.: Sf.³⁰ in einem durch Fällung mit A. erhaltenen Präparat gleich 360; dieser Quotient konnte durch nochmalige Umfällung mit A. auf 520 gesteigert werden; in dem Nd. wird also die Glucosidase angereichert. Wird aber die Lsg. des zweiten mit A. erhaltenen Nd. mit Al(OH)₃ versetzt, so ist in der Restlösung der Quotient 170, während er in der mit Na₂HPO₄ erhaltenen Elution aus dem Adsorbat 420 beträgt. Die Glucosidase ist also etwas leichter als die Amylase an Tonerde adsorbierbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2726—31. 1925. Stockholm, Hochsch.) HESSE.

B. Sbarsky, *Zur Frage über die Isolierung der Perhydridase (Scharfing-Enzym) der Milch*. Polemik gegen HOPKINS u. DIXON (Biochem. Ztschr. 159. 482; C. 1925. II. 1365.) (Biochem. Ztschr. 164. 442—43. 1925. Moskau, Kommissariat f. Volks-gesundh.) HESSE.

A. Bach und A. Kultjugin, *Über die Peroxydasefunktion des Oxyhämoglobins*. Veranlaßt durch die den früheren Verss. des Vfs. (Biochem. Ztschr. 125. 283; C. 1922. II. 1045) entgegenstehenden Angaben von WILLSTÄTTER u. POLLINGER (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 281; C. 1924. I. 64), daß die peroxydat. Wrkg. von Oxyhämoglobinslgg. durch kurzes Aufkochen stark (z. B. auf $\frac{1}{3}$) herabgesetzt wird,

untersuchen Vff. die Frage, ob im Blut eine von Oxyhämoglobin unabhängige Peroxydase vorkommt. Sie kommen zu dem Schluß, daß die „peroxydat. Wrkg. des Blutes sich mit der des darin enthaltenen Oxyhämoglobins restlos deckt“, womit die Befunde von WILLSTÄTTER u. POLLINGER (l. c.) bestätigt werden. Vff. weisen darauf hin, daß man also hier zum ersten Mal ein Enzym als chemisch wohl definiert u. aus dem Organismus in fast unverändertem Zustande isolierbar kennen gelernt hat. Die Schlüsse der Vff. beruhen auf folgenden Versuchsergebnissen. Blutlösungen von verschiedener Farbtiefe zeigen auch verschiedene peroxydat. Wrkg.; bringt man die Lsgg. auf gleiche Farbtiefe, so wird die Peroxydasewrkg. gleich. Bei Menschen- u. Kaninchenblut, deren Hämoglobingehalt Schwankungen bis zu 40% aufweist, ist das Verhältnis Hämoglobinzahl nach SAHLI: Peroxydasezahl nach BACH auffallend konstant; im Mittel wurde 1,68—1,69 ± 0,11 gefunden. Oxyhämoglobin stellt demnach das einzige peroxydat. Agens des Blutes dar. — Die peroxydat. Eigenschaften des Oxyhämoglobins (Hundeblut) wurden mit denen von pflanzlicher Peroxydase (Meerrettich) verglichen. Dabei ergibt sich, daß dem Oxyhämoglobin sicher Fermenteigenschaften zukommen. Es ist im beschränkten Maße durch Hitze zerstörbar. Es wird in $\frac{1}{100}$ -n. H₂SO₄ völlig zerstört, während pflanzl. Peroxydase erst in $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ nur $\frac{1}{3}$ ihrer Wirksamkeit einbüßt. Der zeitliche Spaltungsverlauf ist dem der pflanzl. Peroxydase sehr ähnlich. — Pflanzliche Peroxydase konnte nicht an Oxyhämoglobin adsorbiert werden. (Biochem. Ztschr. 167. 227—37.) HESSE.

A. Kultjugin, *Über die Katalaseeigenschaft des Oxyhämoglobins.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. prüft die Ergebnisse von WU (Journ. of biochem. 2. 195; C. 1924. I. 1422) nach u. kommt zu andersartigen Ergebnissen. Lsgg. von häufig umkristallisiertem Oxyhämoglobin haben keine Katalasewrkg. mehr. Hämoglobin, welches aus Erythrocytenlsg. mit CHCl₃ gefällt wurde, spaltet H₂O₂ nur geringfügig, während das klare, hämoglobinfreie Filtrat das H₂O₂ kräftig zersetzt. Es besteht keine konstante Beziehung zwischen dem Hämoglobingehalt u. den Katalaseeigenschaften des Blutes. Vf. kann also die Ergebnisse von SENTER (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 257 [1903]) bestätigen, wonach die Katalasewrkg. des Blutes mit dem Farbstoff in keinem Zusammenhang steht. (Biochem. Ztschr. 167. 238—40.) HESSE.

A. Kultjugin, *Über die Abnahme der Katalasewirkung des Blutes beim Aufbewahren.* (Vgl. vorst. Ref. u. STEPPUHN u. TIMOFEJEWA, Biochem. Ztschr. 136. 213; C. 1923. III. 793.) Beim Aufbewahren von Blut bei 17° wird die Wrkg. der Katalase immer geringer. Die Abnahme beträgt im Mittel bei Menschenblut nach 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. 3,3%, nach 5 Stdn. 5,4%, bei Kaninchenblut entsprechend 5,4 u. 11,3%, bei Meerschweinchenblut 14,4 u. 23,8%. — Die Best. der Katalase erfolgte nach BACH u. SUBKOWA (Biochem. Ztschr. 125. 128; C. 1922. II. 1045). (Biochem. Ztschr. 167. 241—44. Moskau, Kommissariat f. Volksgesundheit.) HESSE.

J. Smorodinzew und A. Adowa, *Die Puffer beim Studium der Proteasen.* 1. Mitt. *Vergleichende Studien über die Methoden der Messung des p_H bei der Bestimmung von Pepsin nach der Methode von Gross.* (Vgl. S. 693.) Die nach der Methode von Gross (Berl. klin. Wchschr. 45. 443. [1908]) erhaltenen Lsgg. zeigen p_H = 1,047, weichen also vom Optimum der Pepsinwrkg. (p_H = 1,4—2,2) erheblich ab. In diesen Lsgg. kann man das p_H colorimetrisch mit Methylviolett, nicht aber mit Tropäolin 00 bestimmen; diese Best. stehen in guter Übereinstimmung mit den elektrometrisch gemessenen Werten. — Die Caseinlsgg. nach GROSS zeigen stets das gleiche p_H, welches auch durch Erhitzen nicht verschoben wird. Die Verdünnung von künstl. u. natürl. Pepsinlsgg. bewirkt eine p_H-Änderung nach der alkal. Seite. Erhitzen ändert das p_H nicht. Ebenso tritt während der Caseinverdauung keine p_H-Änderung ein. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 1060—67. 1925.) HESSE.

J. Smorodinzew und A. Adowa, *Bedeutung der Puffer beim Studium der Proteasen*. 2. Mitt. *Einfluß der Puffer auf Verdauung von Casein durch Pepsin*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Puffer HCl-Glykokoll ($p_{II} = 1,14$), HCl-HCl ($p_{II} = 1,2$), HCl-Citrat ($p_{II} = 1,14$ u. 1,274) haben keinen Einfluß auf den Verlauf der Caseinverdauung durch Pepsin (bei Best. nach GROSS). (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 1068—70. 1925. Moskau, 2. Univ.) HESSE.

J. Smorodinzew und V. Danilow, *Der Einfluß verschiedener Präparate der Chiningruppe auf die fermentativen Funktionen des Organismus*. V. Mitt. *Über die Wirkung der Substratkonzentration auf die Spaltung des Triacetins durch die Pankreaslipase*. (IV. vgl. S. 693.) Die Ergebnisse der vorigen Arbeit werden unter anderen Konzentrationsverhältnissen bestätigt. Salzsäures Chinin beschleunigt die Hydrolyse $\frac{1}{2}$ —1%ig. Triacetinlsg. durch Pankreaslipase. Bei höheren Konz. des Substrates (3—5%ig. Lsg.) hat Chinin in den ersten Stdn. keine Wrkg.; nach Verlauf von 3—4 Stdn. findet man eine Verlangsamung der Spaltung. Unabhängig von der ursprünglichen Substratkonz. verläuft die Hydrolyse mit u. ohne Chinin nach der Gleichung für monomolekulare Rk. Dabei nimmt der Koeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit bei Konz. von 0—1% Triacetin zu u. fällt bei höheren Konz. des Substrates stark ab. (Biochem. Ztschr. 164. 394—400. 1925. Moskau, Tropeninst.) HESSE.

P. Rona und K. Gyotoku, *Weitere Beiträge zur Lipasevergiftung durch Chinin und Atoxyl*. (Vgl. S. 963.) Während in einer früheren Mitt. (Biochem. Zeitschr. 146. 144; C. 1924. II. 479) nur ungereinigte Lipasen untersucht wurden, wird jetzt das Verhalten der Lipasen in nach WILLSTÄTTER u. MEMMEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. I; C. 1923. III. 1171) gereinigten Lsgg. gegen Chinin u. Atoxyl geprüft. Lipase der Magenschleimhaut von Kaninchen u. Hund, sowie Pankreaslipase vom Kaninchen, Rind, Hammel u. Schwein sind nach Reinigung gegen Chinin u. Atoxyl weniger empfindlich als im ungereinigten Zustand. Magenlipase des Schweines, welche ungereinigt gegen Chinin unempfindlich ist, ist nach Reinigung sehr empfindlich gegen dieses Alkaloid. Leberlipase des Kaninchens ist vor der Reinigung gegen Atoxyl sehr empfindlich, während sie nach weitgehender Reinigung kaum noch empfindlich ist. Beim Mischen von Fermenten mit verschiedener Empfindlichkeit behält jedes Ferment seine charakterist. Giftempfindlichkeit bei. Die Begleitstoffe, welche die Giftwrkg. der Alkaloide beeinflussen, müssen also sehr fest mit dem betr. Ferment vereinigt sein. (Biochem. Ztschr. 167. 171—81. 1926. Berlin, Univ.) HESSE.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

A. Nestler, *Zur Kenntnis der Wirkung der Brennhaare unserer Urtica-Arten*. Aus seinen mit den Brennhaaren von *Urtica urens* angestellten Verss. schließt Vf., daß dem Enzym dieser Haare bei deren Reizwrkg. nicht jene ausschließliche Bedeutung zukommt, die man ihm bisher zugeschrieben hat. Vielmehr kann die Ameisensäure, die in sehr kleinen Mengen plötzlich heftiges Brennen u. Quaddelbildung hervorrufen kann, bei der Erklärung der Wrkg. der Brennhaare nicht außer acht gelassen werden. Die erste Schmerzempfindung nach dem Eindringen des Brennhaares in die Haut ist vielmehr außer auf die mechan. Wrkg. des Stiches auf die Wrkg. der Ameisensäure zurückzuführen. Auch der in der Wunde steckenbleibenden Haarspitze ist bisher eine zu geringe Bedeutung zugeschrieben worden. Die Unwirksamkeit verwelkter Nesselsprosse ist auf das Schlawwerden des Fußteils der Brennhaare zurückzuführen u. beweist nicht, daß das Gift seine Wirksamkeit verloren hat. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 43. 497—504. 1925. Prag, Deutsche Univ.) BÖTTGER.

S. R. Bose, *Leuchtende Blätter und Stiele aus Bengalen*. Vf. berichtet über welke Blätter u. Stengel u. kleine Stücke Holz aus einem Wald von Bengalen,

welche deutlich weißes Licht aussenden. Diese Fähigkeit zu leuchten, rührt nach MOLISCH von Pilzen her. Das Leuchten wird in O₂-Atmosphäre stärker, schwächer in reinem H₂, N₂ u. CO₂, die Verminderung der Erscheinung wird durch den O₂ der Luft wieder aufgehoben. Im Vakuum bleibt die Leuchterscheinung ebenfalls aus, tritt aber dann an der Luft wieder auf. Taucht man die Blätter in eine verd. Lsg. von H₂O₂, so wird das Leuchten stärker; durch Eintauchen in konz. A. oder Chlf. verschwindet das Leuchten ganz. Unter trocknen Bedingungen nimmt die Leuchtfähigkeit mit der Zeit ab, beim Aufbewahren in feuchter Umgebung blieben die Proben 10 Wochen lang leuchtend. (Nature 117. 156—57. Calcutta, Carmichael Medical Coll.)

JOSEPHY.

Assèn Zlataroff, *Untersuchungen über die chemische Stimulation der Samenkörner*. Vf. diskutiert die Frage nach der Ursache der Stimulation der Samenkörner durch chem. Agenzien u. widerspricht der Auffassung POPOFFS, die in der Stimulation chem. Reduktionsvorgänge sieht. Vf. spricht die chem. Prozesse im keimenden Samen als Autokatalysen an, weil der Wasserauszug keimender Kichererbsen auf Mais-, Reis-, Roggen- u. Linsenkörnern stimulierend wirkt. Koenzymat. Agenzien stimulieren. (Fortschr. d. Landwirtschaft 1. 81—83. Sofaa, Univ. Org. Inst.)

TRÉNEL.

D. T. Englis und **H. A. Lunt**, *Einwirkung der Konzentration von Kalisalzen im Boden auf die Kohlenhydratumwandlung in Pflanzen. Die diastatische Aktivität von Brunnenkresse*. An Topfverss. in Sand u. Torf studieren Vf. den Einfluß von KCl-Gaben auf die Diastase in Blättern u. Stielen der Brunnenkresse. In Sandkulturen nahm die Diastase mit wachsenden KCl-Gaben ab, in Torfkulturen jedoch wurde bei der mittleren Gabe die höchste Aktivität beobachtet. (Soil Science 20. 459—63. 1925.)

TRÉNEL.

J. J. Willaman, **N. C. Pervier** und **H. O. Triebold**, *Biochemie der Pflanzenkrankheiten. V. Beziehung zwischen der Braunfäule-Anfälligkeit der Pflaumen und ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften*. Zum Zwecke, die Beziehung zwischen der Braunfäule-Empfänglichkeit der Pflaumen u. ihrer Konstitution zu untersuchen, bestimmen Vf. in verschiedenen Stadien der Reife Pentosan u. Rohfasergehalt der Pflaumen u. messen Festigkeit der Haut u. des Fleisches mit Hilfe der Jollyschen Federwage. Die widerstandsfähigen Sorten haben i. A. einen höheren Rohfaser- u. Pentosan-Gehalt als die anfälligen. Die Festigkeit der Haut u. des Fleisches nimmt bei den anfälligen Sorten mit zunehmender Reife schneller ab, als bei den widerstandsfähigen. (Botanical Gazette 80. 121—44. 1925. Div. of Agric. Bioch. Univ. Minnesota.)

TRÉNEL.

P. P. Stanesco, *Die quantitativen Veränderungen der Kohlenhydratsubstanzen in den Blättern von grünen Pflanzen im Verlauf eines Tags*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 117; C. 1924. I. 1048.) Zu verschiedenen Tageszeiten wurden Blätter gesammelt, zerkleinert, getrocknet u. von bestimmten Mengen ein wss. Auszug gemacht, in welchem durch das direkte Reduktionsvermögen die Monosaccharide u. nach der Hydrolyse mit verd. HCl die Disaccharide bestimmt wurden. Die Polysaccharide wurde durch Erhitzen des Pulvers im Autoklaven auf 140° u. Kochen mit etwas konzentrierterer HCl aufgeschlossen. Die Pflanzen werden in 3 Klassen eingeteilt. *Saccharophyle* (*Polyanthes tuberosa*) zeigen eine starke Veränderlichkeit der Tageskurve der l. Kohlehydrate u. eine unbedeutende Veränderlichkeit der Polysaccharide. Bei den *typisch amylophylen* ist die Lage umgekehrt (*Medicago sativa*) u. bei den *amylophylen* sind die Unterschiede nicht so ausgeprägt. Im allgemeinen wechselt der Gehalt an Disacchariden prozentual am stärksten, quantit. kann aber jedes der Kohlehydrate vorwalten. Der Gesamtgehalt fällt gegen Abend (4—6 Uhr), der der Monosaccharide kann sich während der Nacht erheben. Die Kurven der einzelnen Kohlehydrate können einander parallel u. entgegengesetzt

laufen. Der höchste Kohlehydratgehalt findet sich im Sommer. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 154—56.) ENSZLIN.

E. Uspenski, *Über die Erforschung der Wirkung verschiedener Eisenmengen. Eine Eisenpufferlösung.* Bei Feststellung der Wrkg. von Eisensalzen auf Pflanzen muß stets auf die [H] der resultierenden Lsg. geachtet werden, weil die durch die Hydrolyse der Salze bewirkte Verschiebung der [H] bisweilen einen größeren Einfluß ausüben kann, als die Anwesenheit der Eisenionen. Außerdem muß die Verteilung des eingeführten Fe unter Fe⁺⁺- u. Fe⁺⁺⁺-Ionen berücksichtigt werden. Da weder das Verhältnis Fe⁺⁺/Fe⁺⁺⁺, noch die [H] in Lsgg. gewöhnlicher Eisensalze unter Bedingungen der Vegetationsverss. konstant zu halten ist, so benutzte Vf. Lsgg. von citronensaurem Eisenoxyd (0,035—105 mg Fe/l), die außerdem stets 0,004 Mol. Na-Citrat im Liter enthielten. Diese Lsgg. wurden der Nährfl., die in 100 ccm 0,0025 g KNO₃, 0,0025 g MgSO₄, 0,01 g Ca(NO₃)₂, 0,0025 g KH₂PO₄ u. 0,00025 Mol. K₂CO₃ gel. enthielt, zugesetzt, worauf das Gemisch sterilisiert wurde. p_H betrug nach der Sterilisation 7,3. — Die günstigste Konz. für *Spirogyra bellis* Cleve war 12,5 mg Fe₂O₃ im Liter, für *Volvox minor* Stein 5 mg Fe₂O₃. Da aber nur etwa $\frac{1}{10}$ des Brutto-Fe als Fe⁺⁺⁺ vorlag (bestimmt auf Grund der Farbstärke der Lsg. nach KCNS-Zusatz), so sollen die Zahlen für das freie Fe⁺⁺⁺ ca. 10mal kleiner sein. (Trans. Inst. Fertilisers. Lief. 23. 30 Seiten. 1924 [russ.]) BIKERMAN.

H. Violle, *Über die antiseptische Wirkung von Chlorpikrin.* Vf. lobt die guten Eigenschaften des *Chlorpikrins*, unter denen seine Handlichkeit, seine Unschädlichkeit gegenüber Metallen, sein leichtes Beseitigen durch Überführen in Gasform usw. hervorzuheben seien. Vf. untersuchte seine Wrkg. gegenüber pathogenen Keimen, Mikroorganismen u. filtrierbaren Virusarten. Es wird eine gesätt. Lsg. von Chlorpikrin in W. benutzt (1,6 g auf 1 Liter). Gibt man von dieser Lsg. soviel, wie 12 mg Chlorpikrin entspricht, zu einem Liter Nährbouillon, so hören *B. coli*, Typhus-, Paratyphus-, Staphylokokken u. Streptokokkenbakterien auf zu wachsen. Bei doppelter Menge auch *B. subtilis*. Die Dauer der Einw. muß je nach Art der Bakterien $\frac{1}{3}$ —4 Stdn. sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 290—92.) HAASE.

Siegfried Hilpert, *Über baktericide Eigenschaften in der Chinongruppe. Chloranil wirkt in wss. Suspension mit oder ohne Ggw. von Gelatine oder Serum baktericid auf Staphylokokken (I), nicht auf Colibacillen (II), die durch Spaltung von jenem unter Aufnahme von W. entstehende Chloranilsäure nicht, so daß die Wrkg. des ersten nicht lediglich als Chinonwrkg. aufgefaßt werden kann. Die Wrkg. höherer Konz. war auf Wrkg. der freien Säuren zurückzuführen, im Einklang damit hörte die Wrkg. der Suspensionen sofort auf, wenn der letzte Rest des Chloranils infolge der spontan verlaufenden Verseifung verbraucht war. Auch Dichlor-naphthochinon u. Dichlorindenon waren gegen I wirksam, gegen II nicht, die entsprechenden Oxyverb. waren nach Neutralisation unwirksam. Beim Schütteln mit Aminosäuren bildet Chloranil sofort Chloranilsäure, ebenso beschleunigten Harnstoff u. NH₄-Salze die Verseifung. — Es wurde festgestellt, daß die nach D. R. P. Nr. 353076 (C. 1922. IV. 200) entstehenden Prodd. nicht, wie dort angenommen, polymeres Chloranil sind, sondern die Zus. des Trioxychlorchinons haben. — Hing die Abtötung mit dem Verseifungsvorgang zusammen, so mußte die Empfindlichkeit der verschiedenen Bakterienarten gegen Chloranil u. Säuren zusammenfallen, was sich bestätigte. Es wird als wahrscheinlich angenommen, daß das wirksame Agens die freie Säure ist, welche durch die chlorierten Chinone in unmittelbare Berührung mit dem Organismus gebracht wird. — Benzochinon zeigt gegenüber I u. II umgekehrtes Verh. wie Chloranil. Unterss. über die Rk. der Chinone mit Glykokollanilid, wobei Verb. mit einmaliger Substitution durch dessen Radikal erhalten wurden, u. solche über ihr Verh. gegen Hautpulver (vgl. HILPERT u. BRAUNS, Collegium 1925. 64; C. 1925. II. 122) zeigten eine Identität des Reaktionsverlaufes*

bei letzterem u. den Bakterien. Es wird daraus geschlossen, daß die Colibakterien eine an primären Aminogruppen u. an W. sehr reiche Haut besitzen, die Staphylokokken eine an beiden arme. Bei letzteren würde bei Einw. von Chloranil nur die durch die Säurewrkg. bedingte Quellung den inneren Bau des Organismus in Mitleidenschaft ziehen. Die Lipoide scheinen an der Aufnahme u. dem Transport der Chinone nicht teilzunehmen. — *Chinonmonoglykokollanilid*, $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5O_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, tiefbrauner Nd. aus wss. Lsg. der Komponenten. (Biochem. Ztschr. 166. 71—88. 1925.) SPIEGEL.

Siegfried Hilpert, *Über eine neue Klasse von Desinfektionsmitteln: Chlorierte hochmolekulare Sulfosäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch intensive Chlorierung von Sulfitablauge erhaltene Substanz besaß baktericide Eigenschaften, erwies sich als stark negativ geladenes Kolloid, das Leim fällte u. mit tier. Haut Leder gab. In chem. u. baktericiden Eigenschaften steht sie am nächsten dem Chloranil (l. c.). Die chlorierte Ablauge wird betrachtet als eine hoch chlorierte Sulfosäure, die in lockerer molekularer Bindung noch chlorierte Chinone, jedenfalls von mehrkernigen KW-Stoffen abzuleiten, enthält (ein mit Ä. herausgezogenes Prod. enthält hauptsächlich chlorierte Chinone bei vermindertem S-Gehalt). Die Kombination bewirkt die für die Wrkg. wesentliche feine Verteilung der chlorierten Chinone. Die Wirksamkeit erstreckt sich auf die gesamten *Kokkengruppen*, besonders auf die säureempfindlichen Staphylo- u. Meningokokken, während die *Coligruppe* relativ resistent ist. In alkal. Lsg., mithin auch in Serum, ist die Wrkg. ausgeschlossen. Die chlorierte Sulfitablauge ist völlig unschädlich im Magen, auf Haut u. Wunden, fast geruchlos. Analoge Prodd. kann man durch intensive Chlorierung von Naphthalin- u. Anthracensulfosäuren usw. gewinnen. (Biochem. Ztschr. 166. 89—94. 1925. Berlin, Lab. d. Königsberger Zellstoffabriken u. Chem. Werke Koholyt Akt.-Ges.) SPIEGEL.

Jacques J. Bronfenbrenner und Charles Korb, *Untersuchungen über den d'Herelleschen Bakteriophagen. V. Wirkung von Elektrolyten auf das Maß der Inaktivierung des Bakteriophagen durch Alkohol.* (IV. vgl. S. 1426). Die Inaktivierung des lyt. Filtrats durch A. ist in gewissem Grade von der Menge der in jenem vorhandenen Salze abhängig, wobei deren Einfluß um so stärker ist, je höher die Valenz ihres Kations ist. Es erscheint danach die inaktivierende Wrkg. direkt abhängig von dem Grade der Fällung koagulierbarer Bestandteile, nicht als Ergebnis einer tox. Wrkg. des A. auf den Bakteriophagen. Zusammen mit den früheren Befunden sprechen diese Ergebnisse nach Meinung der Vf. zugunsten der chem. Natur des Agens der übertragbaren Lyse. (Journ. Exp. Med. 43. 71—86. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

L. K. Wolff, *Bakteriophagiestudien. Über Bakteriophagiewirkung durch Trypsin.* (Vgl. S. 422). Aus 7 Trypsinpräparaten konnten nach Einw. auf denselben Typhusstamm 6 verschiedene Bakteriophagen gewonnen werden. Vf. sieht hierin einen Beweis, daß diese in den betreffenden Trypsinpräparaten von vornherein vorhanden waren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I 45. 507—10. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

L. K. Wolff, *Bakteriophagenwirkung im Blut.* Vf. fand in Blut u. Serum deutliche Wrkg. des hineingebrachten Bakteriophagen auf eine gleichfalls hinzugebrachte Typhusbacillenemulsion, aber etwas weniger stark als in Bouillon. Eine Absorption des Bakteriophagen durch Blut oder Blutkörperchen wurde nicht gefunden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I 45. 511—14. Amsterdam, Univ.) SP.

Louis A. Julianelle und Hobart A. Reimann, *Die Erzeugung von Purpura durch Pneumococcusderivate. I. Allgemeine Betrachtung der Reaktion. II. Die Wirkung von Pneumococusextrakt auf Blutplättchen und -körperchen. I. Die zuerst*

von AVERY u. NEILL gemachte Beobachtung wird durch Verss. an weißen Mäusen, Kaninchen u. Meerschweinchen bestätigt. Der wirksame Bestandteil widersteht 10 Min. langer Erhitzung auf 100°, der Oxydation an der Luft, geht durch Filter, verliert aber bei Behandlung mit Trypsin seine Wirksamkeit. Man gewinnt ihn aus den Extrakten nach Entfernung der durch Essigsäure fällbaren Stoffe durch Sättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Er ist allen 4 Typen des Pneumococcus gemeinsam u. anscheinend unabhängig von der Virulenz, wahrscheinlich ein Zersetzungsprod. des Coccus. Mit dessen Hämotoxin hat es nichts zu tun, da die hämolyt. Wrkg. der Extrakte durch die Luftoxydation zerstört wird.

II. Sowohl die Plättchen als die roten Blutkörperchen werden durch Injektion von Pneumokokkenextrakt stark vermindert, bei den zweiten ist der Gang der Zerstörung u. Wiedererzeugung langsamer als bei den ersten. Die Leukocyten werden nicht oder nur wenig beeinflußt. Mit Plättchen oder Erythrocyten behandelte Extrakte zeigten starke Verminderung ihrer thrombolyt. u. hämolyt. Wirksamkeit in vitro, erzeugten aber nach wie vor bei Mäusen sowohl Purpura als auch starke Anämie u. Thrombopenie. (Journ. Exp. Med. 43. 87—95. 97—106. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Friedrich Wilhelm Badel, Sind in der Dünndarmschleimhaut bakterienwachstumhemmende Stoffe („Bakteriostanine“) nachweisbar? Aus Dünndarmschleimhaut des Hundes u. Schweins lassen sich durch Bzl., Ä., A., Bzn. u. Wasser keine Extrakтивsubstanzen gewinnen, die baktericide Wrkg. haben. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 658—70. Göttingen, Med. Klinik.) MEIER.

Albert L. Raymond, Der Mechanismus der Kohlenhydratausnutzung. Im Anschluß an neuere Experimentalarbeiten nimmt Vf. folgende Stufen bei der alkoh. Gärung von Hexosen durch Enzyme an. 1. B. von Hexosemonophosphorsäureester aus Hexose u. anorgan. Phosphat; die Rk. ist wahrscheinlich an die Ggw. von Insulin oder eines ähnlichen Stoffes gebunden. 2. Spaltung des Hexosephosphats in Triosephosphat u. eine sehr reaktionsfähige, mit den bekannten Isomeren nicht ident. Triose (bezw. deren Anhydrid oder Hydrat). 3. Kondensation des Triosemonophosphats zu Hexosediphosphat; Zerfall der Triose in CO_2 u. A. nach dem Schema von NEUBERG u. KERR. 4. Hydrolyse des Hexosephosphats in Hexose u. H_3PO_4 . — Der Kohlenhydratmetabolismus im tier. Körper führt ebenfalls zuerst nach 1. u. 2. zur B. von Triose, die in Ggw. von genügend O_2 zu CO_2 u. W. oxydiert wird, bei O_2 -Mangel aber durch Isomerisation in Milchsäure übergeht; aus dem Triosephosphat bildet sich phosphatfreie Hexose zurück, wobei möglicherweise als Zwischenprod. Glykogen auftritt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 622—24. 1925. California Inst. of Techn.) KRÜGER.

Hans v. Euler und Edward Brunius, Zymophosphatbildung und biochemischer Zuckerumsatz. Die B. von Zymophosphat durch Hefe wird durch Phenol stark herabgesetzt. In genau der gleichen Weise u. durch annähernd die gleichen Konz. an Phenol wird auch die Gärung verzögert. (Svensk Kem. Tidskr. 37. 301—07. 1925. Stockholm, Hochschule.) HESSE.

Jean Effront, Über die Änderungen im Absorptionsvermögen der Hefe. Hefen haben von der Art ihrer Ernährung abhängige Eigenschaften. Man kann eine Hefe erhalten, welche keine Spur A., wohl aber die der gewöhnlichen Gärung entsprechende Menge CO_2 bildet, wenn man die Gärung in ganz verd. Lsg. beginnen läßt u. unter Konstanthaltung der Zus. allmählich die Nährstoffe zusetzt. In diesem Milieu überwiegt also die vegetative Tätigkeit, während in gewöhnlichen Gärmischungen die Tätigkeit der Zymase vorherrscht. Als Mittel zur Unterscheidung der beiden Hefensorten dient ihr Vermögen, NaOH oder HCl zu absorbieren. Die „vegetative“ Hefe u. die gewöhnliche Hefe unterscheiden sich wenig im

Verh. gegen Lauge, welche von beiden absorbiert wird. Gewöhnliche Hefe absorbiert HCl, während „vegetative“ Hefe nicht absorbiert, sondern in Ggw. von Säure noch ihrerseits Säure (u. zwar für 100 g trockene Hefe 12—41 cem $\frac{1}{10}$ -n. Säure) in Lsg. schickt. Durch die Ernährungsänderung scheint die Zellmembran für HCl undurchlässig zu werden. (C. r. soc. de biologie 93. 1248—50. 1925.) HESSE.

E₅. Tierphysiologie.

A. Kusnetzow, *Über die Wirkung der Salze der Alkalien und alkalischen Erden auf die Sekretion der Nebennieren*. Der Zusatz verschiedener Salze zu der Durchströmungsfl. wird in seiner Wrkg. auf die Bldg. der blutdrucksteigernden Substanz (Adrenalin) bei Durchströmung der isolierten Nebenniere untersucht, indem die gefäßverengernde Wrkg. der ausströmenden Fl. der einzelnen Perioden auf die Gefäße des mit ihr durchströmten Kaninchenohres geprüft wird. KCl, LiCl, Sr(NO₃)₂, BaCl₂ erhöhen den Gehalt an wirksamer Substanz, NaCl, CaCl₂, MgCl₂ setzen ihn meistens herab. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 671—78. Leningrad, Militär-Med.-Akad.) MEIER.

A. Kusnetzow, *Die Wirkung einiger Gifte auf die Funktion der isolierten Nebenniere*. Die Bildung von Adrenalin in der isolierten durchströmten Nebenniere wird durch Pikrotoxin, Veratrin erhöht, durch Strychnin u. HgCl₂ in schwachen Konz. verstärkt, in hohen vermindert. Morphin, Cocain u. Chinin zeigen keine deutliche Wrkg. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 679—88. Leningrad, Staats-Inst. f. exp. Med.) MEIER.

W. Sawitsch, *Kalomel als Erreger der Ausscheidung des Darmsaftes*. Einbringen von HgCl oder Hg in den Dünndarm von einer Fistel aus bewirkt starke Sekretion von Darmsaft, der reich an Fl., arm an Fermenten ist. Die Wrkg. ist auf chem. Eigenschaften des Hg zu beziehen. Mechan. Reizung gleicher Intensität regt die Sekretion weit weniger an. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 689—93. Leningrad, Militär-Med.-Akad.) MEIER.

N. Kudrjawzew und A. Worobjew, *Untersuchungen über die Physiologie der Genitalhormone*. III. *Über die Wirkung der Ovarial-(Durchspül-)Flüssigkeit auf das isolierte Herz, das Herz in situ und den Blutdruck*. (II. vgl. S. 708). Durchströmt man das isolierte Ovarium mit Ringerlsg., so zeigt die ausströmende Fl. folgende Wrkgg.: Verbesserung der Tätigkeit des isol. Kaninchenherzens u. des Kaninchenherzens in situ, Blutdruckerhöhung am Hunde bei intravenöser Infusion. Kochen hebt die Wirksamkeit nicht auf. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 751—62. Charkow, Med. Inst.) MEIER.

Hans Schulten, *Das Hormon der Nebenschilddrüsen*. Vf. konnte durch eigene Verss. bestätigen, daß es durch HCl-Extraktion gelingt, aus den Epithelkörperchen ein im Sinne der Hormonwrkg. des Organs wirksames Extrakt herzustellen. (Klin. Wchschr. 4. 2487—89. 1925. Freiburg, Univ.) FRANK.

Ernst F. Müller und H. B. Corbitt, *Insulin: Seine intracutane Anwendung*. (Vgl. auch S. 427.) Auf den Blutzucker von Kaninchen wirkte die intracutane Injektion von Insulin wesentlich stärker, vor allem viel anhaltender als subcutane. Die Wrkg. von intravenöser Injektion klingt noch schneller ab. Die Unterschiede beruhen nach Vf. nicht auf Verschiedenheiten der Resorptionsgeschwindigkeiten, sondern auf spezif. Mitwrkg. der Haut, die dabei möglicherweise vom autonomen Nervensystem mitbeeinflusst wird (Journ. Lab. Clin. Medicine 10. 695—703; Ber. ges. Physiol. 32. 774. 1925. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Marius Lauritzen, *Diabetesbehandlung ohne und mit Insulin*. Klin. Bericht. Die Erfahrungen deuten darauf hin, daß das Insulin nur ein, allerdings ungeheuer wertvolles, Substitutionsmittel beim Diabetes ist. (Klin. Wchschr. 4. 2494—96. 1925. Kopenhagen.) FRANK.

E. K. S. Lim und **T. G. Ni**, *Änderung der Blutbestandteile während der Magensekretion. I. Chloride.* Anregung der Magensaftsekretion hat ein Sinken des Cl-Gehalts des Blutes zur Folge. Nach Entfernung des Magens bleibt auf denselben Reiz das Absinken aus, dies ist also ursächlich auf die HCl-Ausscheidung im Magen zurückzuführen. (Amer. Journ. Physiol. 75. 475—86. Peking, Union Medical. College Dep. of Physiol.) MEIER.

F. C. Koch und **C. I. Reed**, *Studien über die physiologische Wirkung des Lichtes. Das Anwachsen von Harnsäure im direkt bestrahlten Blute.* Die Folinsche Methode gibt nach Bestrahlung von Blut mit Bogenlampe weit höhere Werte von Harnsäure als vorher. Die Best. der Harnsäure als Silberurat ergibt keine entsprechende Erhöhung. Es ist also nicht die Harnsäure, sondern andere Substanzen sind im Blute vermehrt, die in der Folinschen Methode mit bestimmt werden. (Amer. Journ. Physiol. 75. 351—57. Univ. Chicago, Hull Lab. of Physiol. Chem.) MEIER.

Erwin Becher und **Stillfried Litzner**, *Über das Auftreten von freiem Phenol im Blut bei Niereninsuffizienz.* (Vgl. auch S. 427.) Vff. fanden, daß nicht nur bei dem schwersten Grade von Niereninsuffizienz freie Phenole im Blute auftreten können, sondern schon zu einer Zeit, wo echte uräm. Symptome noch fehlen u. die Niereninsuffizienz, gemessen an der Höhe des Blutharnstoffes, noch nicht hochgradig ist. Das Auftreten der freien Phenole kann oft nur vorübergehend sein u. ist wahrscheinlich von der Ernährung abhängig. Die Menge der bei Niereninsuffizienz auftretenden freien Phenole ist im Verhältnis zu den stark vermehrten gebundenen Phenolen relativ gering. Die freien Phenole wurden sowohl beim Destillieren des Blutes mit Bicarbonat als auch beim Destillieren mit verd. CH_3COOH gefunden. (Klin. Wchschr. 5. 147. Halle, Univ.) FRANK.

Louis Berman, *Der Einfluß von eiweißfreiem Säurealkoholextrakt der Nebenschilddrüsen auf den Calciumgehalt des Blutes und die elektrische Reizbarkeit der Nerven des nebenschilddrüsenlosen und normalen Tieres.* Nebenschilddrüsen werden mit 90% A., 5% H_2SO_4 enthaltend, 48 Std. bei Zimmertemp. extrahiert, A. nach Neutralisation durch Dest. entfernt, vom Nd. abfiltriert, das Filtrat enthält die wirksame Substanz. Injektion zeigt folgende Wrkg.: Beim n. Tier Anstieg des Blutcalcium, Absinken der Reizbarkeit der Nerven. Beim schilddrüsenlosen, in Tetanie befindlichen Tier hebt sich der Calciumgehalt des Blutes zu n. Werten, die Reizbarkeit der Nerven sinkt gleichzeitig. (Proc. soc. exper. Biol. and Med. 21. 465; C. 1925. II. 50.) (Amer. Journ. Physiol. 75. 358—65. Columbia, Univ. Dep. of Biol. Chem.) MEIER.

W. W. Swingle und **W. F. Wenner**, *Der Einfluß des Aderlasses auf das Serumcalcium von nebenschilddrüsenlosen Hunden.* Starker Aderlaß bringt beim nebenschilddrüsenlosen in Tetanie befindlichen Hunde die Symptome derselben zum Verschwinden, gleichzeitig steigt der Ca-Gehalt des Blutes. Nach 12 Stdn. sinkt dieser wieder ab. Gleichzeitig tritt die Tetanie wieder auf. (Amer. Journ. Physiol. 75. 372—77. Yale Univ. Zool. Labor.) MEIER.

W. W. Swingle und **W. F. Wenner**, *Die Verhütung und Heilung der Tetanie durch orale Verabreichung von Strontium.* Tägliche Zuführung von 200 ccm 5% Strontium Lactatlg. verhindert beim nebenschilddrüsenlosen Hunde das Auftreten von Tetanie, nach mehrwöchentlicher Fütterung kann das Sr weggelassen werden, ohne daß die Tiere in Tetanie verfallen. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß in der Zwischenzeit kleine Reste der Nebenschilddrüse zu funktionsfähiger Größe herangewachsen sind. (Amer. Journ. Physiol. 75. 378—91. Yale Univ., Zoolog. Labor.) MEIER.

W. Mozołowski und **H. Hilarowicz**, *Über das Wesen des sogenannten Serumantipepsins.* Vff. besprechen ausführlich die Literatur über das sogenannte Serum-

antipepsin. Sie weisen nach, daß alle bisher als Wrkg. eines Antipepsins des Blutersums gedeuteten Erscheinungen sich vollständig durch die beim Zusatz des Serums erfolgende Verschiebung der [H⁺] erklären lassen. (Biochem. Ztschr. 164. 295—311. 1925. Lemberg, Univ.) HESSE.

Oluf Bang, *Der Mineralstoffwechsel in Pferden, die nur mit Kleie gefüttert werden.* Weizenkleie, die einen erheblichen Überschuß von sauren Bestandteilen über die alkal. enthält, wurde als einziges Futtermittel bei einem Pferde verwandt, dessen Harn u. Fäces analysiert wurden, um über das Verhältnis der aufgenommenen u. ausgeschiedenen Mengen an mineral. Stoffen (P₂O₅, SO₃, Cl, CaO, MgO, K₂O, Na₂O) Aufklärung zu erhalten. Bei diesem stark säurehaltigen Futter wird dem Organismus ein verhältnismäßig großer Teil CaO durch Exkretion entzogen, indem die überschüssige Phosphorsäure durch das Ca der Knochen neutralisiert wird. Die aufgenommenen u. ausgeschiedenen P₂O₅-Mengen halten sich das Gleichgewicht. Die Ausscheidung der P₂O₅ geschieht bei ungenügendem Verhältnis zwischen P₂O₅ u. CaO + MgO im Futter teilweise durch den Urin als Mischung von primärem u. sekundärem Phosphat. Die Rk. des Harns ist sauer. In den Fäces ist P₂O₅ als sek. Phosphat vorhanden. — Zusatz von CaCO₃ zur Weizenkleie hatte den Haupteffekt, daß nunmehr zur Balanzierung der CaO-Verluste Ca im Organismus zurückgehalten wurde. Verss. mit Roggenkleie, die einen geringeren Säureüberschuß als Weizenkleie enthält, zeigen ein ähnliches Verhältnis zwischen aufgenommenen u. ausgeschiedenen Mineralstoffen wie bei den ersten Verss. (D. Kong. Vet.-og Landsbøjskole Aarskrift 1925. 383—404.) HANTKE.

Marion Fay und Lafayette B. Mendel, *Stickstoff- und Schwefelstoffwechsel beim Hunde.* Das Verhältnis des im Harn ausgeschiedenen N:S ist bei hungernen Hunden zwischen 14 u. 16, was ungefähr dem Verhältnis des Körpereiweißes entspricht. Bei stickstofffreier, an Kalorien aber ausreichender Kost wird zuerst etwas weniger Schwefel ausgeschieden, dann steigt aber das Verhältnis N:S etwa auf den Wert der Hungerperiode. Bei eiweißhaltiger Nahrung entspricht der Wert N:S ungefähr dem des zugeführten Eiweißes. Bei Zuführung eiweißreichen Futters nach einer Hungerperiode steigt der Wert (besonders bei Zugabe von Vitamin) stark an, weit über den Wert der Normalperiode mit derselben Nahrung. Bei dieser Wiederauffütterung findet also eine echte Retention von Schwefel statt. (Amer. Journ. Physiol. 75. 308—29. New Haven [Conn.], Yale Univ.) MEIER.

Cesare Serono, *Über den Stoffwechsel der Kohlenhydrate im tierischen Organismus und über den möglichen Ursprung der Glucosurie.* Man hat zwischen folgenden, wohl differenzierten Glucosurien zu unterscheiden: 1. Digestive Glucosurie; — 2. Nervöse Glucosurie; — 3. Nierenglucosurie; — 4. Hormonglucosurie; — 5. Intestinale Glucosurie; — 6. Leberglucosurie; — 7. Pankreasglucosurie. Der Ursprung, der Grad der Gefährlichkeit u. die möglichen Heilmethoden werden beschrieben. (Rassegna Clin. Terap. e Science aff. 25. 315—26. 1925. Rom.) GR.

Arthur Grollman, *Beziehung zwischen der Filtrierbarkeit von Farben und ihrer Ausscheidung und ihrem Verhalten im Tierkörper.* Es besteht eine gewisse Parallele zwischen der Filtrierbarkeit von Farben durch Kollodiummembran und ihrer Ausscheidung durch die Niere des Frosches. Gentianaviolett, Trisulfonviolett werden zurückgehalten, Natriumcarminat schwach, Phenolrot gut filtrierbar u. ausgeschieden. Bei anderen Farben ist die Parallelität nicht vorhanden. Leicht filtrierbare Farben, werden z. B. nicht ausgeschieden, weil sie in die Gewebe diffundieren. (Amer. Journ. Physiol. 75. 287—93. John Hopkins Med. School.) MEIER.

E. M. Greisheimer, *Der Einfluß von Aluminiumchloridlösungen und angedünnter Ringerlösung auf die Leitfähigkeit des motorischen Nerven.* AlCl₃ in kleiner Menge Ringerlösung beigemischt oder reine AlCl₃-Lsg. setzen die Leitfähigkeit des motor. Nerven stärker herab als gleichkonz. Kochsalzlsg. Diese Wrkg. beruht nicht auf

der [H]. (Amer. Journ. Physiol. 75. 366—71. University Minisota, Dep. of Physiol.) MEIER.

A. E. Ruete, *Über die oligodynamische Wirkung unseres Silberpulvers*. Das zu den Verss. benutzte Pulver bestand aus ca. 95% feinst verteiltem metall. Ag u. 1% Au. Das Pulver wurde im Verhältnis von 1-, 2-, 4 : 1000 in 200 ccm W. gegeben, in dieses wurden dann gleich größere Mengen Staphylokokken hineingebracht. Nach 24 Stdn. war vollkommene Sterilität eingetreten, selbst bei dem Verhältnis Ag zu W. wie 1 : 1000 blieben die beimpften Agarplatten steril. Es gelang also mit einer relativ geringen Menge Ag eine Entkeimung des W. herbeizuführen. Da sich eine Auflösung des Ag im W. chem. nicht nachweisen ließ, müssen vom Ag aus dauernd Kräfte auf das W. einwirken, die ganz erheblich sein müssen, da sie auf die sonst ziemlich schwer zu beeinflussenden Staphylokokken in kurzer Zeit vernichtend wirken. Es müssen neben den chem. irgendwelche physikal. Vorgänge eine entscheidende Rolle spielen. (Klin. Wehschr. 4. 2499—500. 1925. Marburg, Univ.) FRANK.

Ernst Neubauer, *Über Verhalten und Wirkung von Gallensäuren im Organismus*. Verss. des Vf. ergaben im Gegensatz zu ADLER (vgl. ADLER, SOLTI u. HERMER S. 720), daß nach intravenöser Zufuhr von dehydrocholsaurem Na bei Kaninchen, Hunden u. Menschen eine Abnahme der *Bilirubin*-Konz. der Galle eintritt. Ein Anstieg des Gallenfarbstoffs konnte dagegen nach Zufuhr anderer giftigerer Gallensäuren, wie Cholsäure, Desoxycholsäure, beobachtet werden. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 2150. 1925. Karlsbad.) FRANK.

A. Adler, *Bemerkung zu vorstehenden Ausführungen: Über Verhalten und Wirkung von Gallensäuren im Organismus*. Erwiderung an NEUBAUER (vgl. vorst. Ref.) (Dtsch. med. Wehschr. 51. 2150—51. 1925. Leipzig.) FRANK.

E. Blank, *Herpes zoster nach Behandlung mit Analgit*. Vf. weist die Folgerung von KLINGELHÖFFER (vgl. Dtsch. med. Wehschr. 51. 1705), ein Herpes zoster sei infolge Einreibung mit *Analgit* (LEUFFEN & Co., Eitorf [Sieg]) entstanden, zurück. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 2151. 1925. Eitorf.) FRANK.

Manfred Goldstein, *Somnervin, ein neues Sedativum und Nervinum*. *Somnervin*, ein pflanzliches Nervenberuhigungsmittel (Herst. Fa. OEHLMANN, Magdeburg) besteht aus Fol. Aurant., Meliss., Trifol., Bigar., Flor. Lupul., Herb. Veronic., Fruct. Cinosbat. u. Rad. valerian. Es kommt in Form von Pillen u. als Tee in den Handel u. bewährte sich als leichtes Schlaf- u. Beruhigungsmittel. (Klin. Wehschr. 4. 2518—19. 1925. Magdeburg.) FRANK.

Luigi Pisani, *Das „Uroolithin Ergon“ in der Behandlung von Krankheiten der Harnwege*. „Uroolithin Ergon“ besteht in der Hauptsache aus Li-Salzen u. Urotropin u. enthält außerdem geringe Mengen Strophanthin, Citronensäure u. NaHCO₃, somit lauter Verbb., denen eine spezif. Wrkg. auf die Harnwege zukommt. Schilderung der Wirksamkeit an 5 Fällen. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 25. 368 bis 372. 1925. Mailand.) GRIMME.

Josef Schuhmacher, *Über die Bedeutung des Calciums bei der Salvarsanwirkung*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 157. 438. 456. Arch. f. Dermat. u. Syphilis 149. 13; C. 1925. II. 745. 746.) In alkalisierten Salvarsanlsgg. entstehen bei Zusatz von Ca-Salzen nicht Ca-Salvarsanverbb., kommt es vielmehr zur Ausfällung der freien Salvarsanbase. Der Effekt der Ggw. von Ca⁺⁺ im Blute besteht in einer Herabsetzung der Toxizität zufolge der geringeren Umlaufzeit eines in W. l. Salvarsanprod. im Blute u. einer Beschleunigung der spirilloziden Wrkg. infolge Auftretens der lipoidlöslichen Salvarsanbase, die im Gegensatze zu dem Dinatriumphenolat mit den Parasiten in chem. Rk. zu treten vermag. (Biochem. Ztschr. 166. 210—13. 1925. Berlin.) SPIEGEL.

F. Salzmann und F. Haffner, *Calcium-Strontium, Bemerkung zur Arbeit von S. Hirsch und A. Oppenheimer*. Vff. stimmen mit HIRSCH u. OPPENHEIMER (vgl. S. 438) darin überein, daß in ihren Froschherzverss. eine Überlegenheit des Sr über Ca nicht erwiesen werden konnte u. auch mit der von ihnen benutzten Methode nicht zu erwarten ist. (Klin. Wchschr. 5. 69. Bad Kissingen, Königsberg.) FRANK.

S. Hirsch und Alb. Oppenheimer, *Calcium-Strontium. Erwiderung an F. Salzmann und F. Haffner*. Vff. weisen nochmals auf ihre Arbeit (vgl. S. 438) hin, in der sie die Überlegenheit des Ca gegenüber dem Sr am Säugetierherzen darlegen konnten. (Klin. Wchschr. 5. 69—70. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

A. Tscherkess, *Zum Mechanismus der Morphinwirkung auf den isolierten Dünndarm*. Morphin (Konz. in Lsg. 10^{-3} , 10^{-4}) erregt den isolierten Meerschweinchen-dünndarm in Tyrodelslg. Änderung der Ionenzus. der Lsg. ändert diese Rk. Herabsetzung des Gehaltes an K u. Ca läßt die erregende Wrkg. verschwinden, bei Zusatz kleiner Dosen Morphin tritt sogar Hemmung der Darmtätigkeit ein. Überschub an K u. Ca verstärkt die Wrkg. des Morphins. Der Angriffspunkt der Morphin-wrkg. ist nicht derselbe wie der des Atropins oder Adrenalins, da er durch sie nicht beeinflußt wird, trotzdem wird er durch Cholin bezw. Acetylcholin verstärkt, die in gewisser Weise Antagonisten des Atropins u. Adrenalins sind. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 731—50. Berlin, Pathol. Inst.) MEIER.

V. Korenchevsky, *Beobachtungen über die Wirkung von Glycerinemulsionen aus Hoden und Nebennieren auf tuberkulose und altersschwache Patienten*. Die Emulsionen wurden aus Hoden u. Nebennieren von Tieren, unmittelbar nach deren Tötung, gewonnen u. durch Verreibung mit Glycerin im Verhältnis 1:2,5 fertiggestellt. Durch Zuführung der Präparate per os konnte weder bei tuberkulosen noch bei altersschwachen Patienten eine irgendwie deutliche Beeinflussung des Krankheitszustandes beobachtet werden. (Lancet 209. 1056—60. 1925. Lister Institut.) FRANK.

Philip Manson-Bahr und R. M. Morris, *Die Bedeutung des Emetins für die Behandlung von Abscessen der Leber*. Die Applikation von Emetin hatte bei nicht auf Amoebeninfektion beruhender Entzündung der Leber keinen irgendwie beschleunigenden Einfluß auf die Eiterresorption. (Lancet 210. 69—70. London, Hospit. f. Tropenkrankheiten.) FRANK.

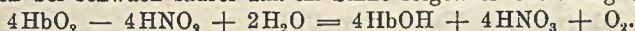
Hans Schmidt, *Über einige biologische Eigenschaften von Germanin (Bayer 205)*. Schon 0,1 mg Germanin hemmt die Komplementwrkg. bei Hämolyse vollständig. Bei subcutaner Einverleibung der Maximaldosis von 0,3 g kommt es aber beim Meerschweinchen nicht zu solcher Hemmung, weil die hierbei erreichte Konz. im Blute unter der in vitro hemmenden liegt. Dagegen ist diese Konz. ausreichend, um das Tier vor den Folgen eines anaphylakt. Shocks zu schützen, welche Wrkg. wahrscheinlich auf Zustandsänderung der Blutfl. oder der Endothelzellen, nicht in Schutzwrgk. auf das reinjizierte Eiweiß beruht. Hemmungswrgk. von Germanin auf die Diphtherie- u. Tetanustoxin-Antitoxinbindung ließ sich entgegen einer Mitteilung von STEPUHN, ZEISS u. BRYCHONENKO (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhygiene 27. 206 [1923]) nicht feststellen, auch keine Schutzwrgk. gegen Diphtherie- oder Tetanusgift. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I 45. 496—506. Marburg [Lahn], Inst. f. exp. Therapie „EMIL von BEHRING“.) SPIEGEL.

G. Urbino, *Die chemotherapeutische Behandlung der Tuberkulose und Lepra*. Besprechung des einschlägigen Schrifttums. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 25. 347—51. 1925. Florenz.) GRIMME.

L. Lichtwitz, *Über Differentialdiagnose und Therapie akuter Vergiftungen*. Auf-führung häufig vorkommender Vergiftungsfälle, ihre Diagnose u. wichtigsten Gegenmittel. (Klin. Wchschr. 4. 2501—05. 1925. Altona.) FRANK.

Staemmler, *Studien über intracelluläre Fermente der Leber, im besonderen bei Phosphorvergiftung*. Unter der Einw. von P tritt im Reagenzglas eine starke Hemmung der *Diastasen* u. ebenso der *Oxydasen* ein, im Tier-Vers. eine leichte Hemmung der *Diastasen* u. eine Steigerung der *Oxydasen*. Hieraus läßt sich schwer eine eindeutige Erklärung des Wesens der P-Vergiftung herleiten. (Klin. Wechschr. 5. 134—36. Göttingen, Univ.) FRANK.

Wolfgang Heubner und Rolf Meier, *Über die Vergiftung des Blutes durch Nitrite*. Bei der Vergiftung mit salpetriger Säure („Nitrose Gase“), ihren Salzen oder Estern ist ein wesentliches Vergiftungssymptom in Veränderungen des Blutfarbstoffes gegeben. In vitro können zwei Produkte, Stickoxydhämoglobin u. Methämoglobin, entstehen. Methämoglobin (HbOH) entsteht bei einer Oxydation von Nitrit zu Nitrat, die wie durch Eisen auch durch Hämoglobin katalysiert wird und am leichtesten bei schwach saurer Rk. im Sinne folgender Gleichung verläuft:



Oxyhämoglobin

Methämoglobin

Stickoxydhämoglobin (HbNO) bildet sich bei Überschuß an Nitrit. Die Rk. dürfte dadurch bedingt sein, daß das überschüssige Nitrit in Nitrat, NO u. H₂O zerfällt, daß NO primär gebildetes Methämoglobin (HbOH) zu Hämoglobin (Hb) reduziert u. weiterer Überschuß von NO mit diesem zu HbNO zusammentritt. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1925. Math.-phys. Kl. 73—77. Göttingen, Pharmacol. Inst.) MEIER.

G. Analyse. Laboratorium.

F. Henrich, *Über das chemische Laboratorium der ehemaligen Nürnbergerschen Universität in Altdorf*. Vortrag mit Erläuterung der Öfen u. App. des alchemist. Laboratoriums im German. Museum in Nürnberg. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 92 bis 98. Erlangen.) JUNG.

H. Staudinger, *Warnung vor dem üblichen Verfahren zur Herstellung von Kühlbädern aus brennbaren Verbindungen mit flüssiger Luft*. Vf. warnt vor der Verwendung von Mischungen organ. Stoffe mit fl. Luft (vgl. BILTZ, S. 981), die gegen Reibung u. Schlag empfindlich sind, u. beschreibt einen Vers. zur Vorführung der Explosion von fl. O₂ mit Ä. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 38. Zürich.) JUNG.

Nitya Gopal Chatterji und George Ingle Finch, *Ein Zirkulationsapparat für Gase*. Es handelt sich um eine verbesserte Form des Boneschen App., die bei einfacherer Handhabung gleichmäßigere u. höhere Zirkulationsgeschwindigkeiten erreichen läßt. Die wesentlichen Bestandteile sind zwei Hg-Ventile, die durch die period. Bewegung einer in einer U-Röhre eingeschlossenen Hg-Säule abwechselnd geöffnet u. geschlossen werden. Die Einzelheiten der Konstruktion u. die genauen Abmessungen sind im Original einzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2464 bis 2466. 1925. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Techn.) KRÜGER.

E. Bolton King, *Zwei neue Typen von Hochvakuummanometern*. Das Prinzip dieses Manometers beruht gleich der Methode von HABER u. KERSCHBAUM auf der Dämpfung eines schwingenden Quarzfadens. Hier ist ein Quarzfaden von 3—4 μ Dicke u. 4 cm Länge zwischen zwei Quarzstützen befestigt. Auf diesem Quarzfaden wurden nun in der Mitte, rechtwinklig zum Faden, zwei 10 μ dicke u. 2,5 cm lange Quarzfäden angebracht, an deren Enden kleine Eisenkugeln befestigt wurden. Mit Hilfe eines kleinen Elektromagneten wurde das System in Schwingungen versetzt u. die Dämpfung durch das Mikroskop beobachtet oder besser photographiert. Es wird ein Verf. zur Eichung des Instruments angegeben. — Das zweite Instrument vermeidet jede Spur von Metall u. stellt eine Modifizierung des Pirani-Manometers dar. Es beruht auf der Veränderung des Hitzeverlustes eines geheizten

Drahtes bei Druckveränderung. Gleichzeitig hiermit läuft eine Veränderung des Widerstandes. Aus Spannungsmessungen mit Hilfe der Brückenschaltung kann der Druck ermittelt werden. Die Einstellung erfolgt innerhalb von 30 Sekk. (Proc. Physical Soc. London **22**. 80—84. 1925. Oxford.) HAASE.

W. Mandell, *Die Temperaturmessung mit Thermoelementen in ungleich geheizten Umhüllungen*. Die Thermoelemente bestanden aus Kupfer-Konstantanpaaren, deren Dicke von 0,044—0,315 mm variiert wurde. Die Enden wurden gut verschweißt u. die Einheitlichkeit der Schweißstelle u. Mk. geprüft. Es ergab sich, daß in ungleich geheizten Umhüllungen die gemessene Temp. von der Dicke des benutzten Thermoelementes abhängig war, ferner von der Entfernung von der Wand u. der Art der Wandung; u. zuletzt auch von der Natur des zu messenden Gases. Letzteres wurde durch die mehr oder minder starke Aufnahme von Strahlung bezw. Abgabe von Strahlung zu erklären versucht. (Proc. Physical Soc. London **22**. 47 bis 68. 1925. Aberystwyth, Wales Univ. Coll.) HAASE.

A. J. Pelling, *Die Hydrolyse von Aluminiumsulfat. — Eine Erklärung der Chinhydronelektroden*. Beschreibung der Wirkungsweise einer Chinhydronelektrode u. ihre Anwendung zur Messung der p_{H} von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsgg. bezw. ihrer Hydrolysekonstanten. Diese Elektrode findet mit Vorteil dort Anwendung, wo es sich um leicht reduzierbare Stoffe handelt u. die H_2 -Elektrode aus diesem Grund nicht anwendbar ist. Die p_{H} einer solchen Elektrode gegen eine 0,1 n. Kalomelektrode berechnet sich zu $p_{\text{H}} = (0,3665 - \pi)/0,0577$, worin π die gemessene E.-K. ist. Beim Vergleich mit einer unbekanntem Chinhydronelektrode ist $p_{\text{H}} = 2,04 + \pi/0,0577$. (Chem. News **132**. 49—51.) ENSZLIN.

Joseph Schuhmacher, *Über das Verhalten einiger basischer Farbstoffe zu Lipoiden*. Im Anschluß an frühere Unterss., durch die nachgewiesen wurde, daß nach Entfernung aller sauren Substanzen aus den Zellen sich die Lipoide u. Lipoproteide isoliert zur Darst. bringen lassen, wurde jetzt mit einer makrochem. Methode die Färbbarkeit von *Lecithin* durch eine größere Anzahl verschiedener Farbstoffe untersucht. Es wurden je 5 ccm der wss. Lsg. 1:1000 der Farbstoffe mit 10 ccm $\frac{1}{2}\%$ ig. äth. Lecithinlsg. überschichtet, ordentlich aufgeschüttelt u. zentrifugiert. In Übereinstimmung mit den histolog. Befunden ergaben sich als beste Lipoidfärber die Farbstoffe der Fuchsinreihe, besonders Viktoriablauf. Bei der Färbung erfolgt Salzbildung zwischen der Farbbase u. dem sauren Anteil des Lipoids. Die hohe Lipoidlöslichkeit des Fuchsin u. anderer bas. Farbstoffe schwindet durch Sulfurierung, bei Monosulfurierung oder Carboxylierung wird sie nur teilweise herabgesetzt. (Biochem. Ztschr. **166**. 214—19. 1925. Berlin.) SPIEGEL.

Michael Bálint, *Gepuffertes Wasser für die Romanowsky-Giemsa-Färbung*. Um mit der ROMANOWSKY-GIEMSA-Färbung brauchbare Bilder zu erhalten, muß bekanntlich das Verdünnungs-W. bis zu einem gewissen Grade neutral sein. Bei Anwendung von gepuffertem W. zum Verd. der Azur-Eosin-Stamm-Lsg. erhält man stets einwandfreie Bilder. Vf. empfiehlt für hämatolog. Unterss. ein W. von p_{H} 6,8—7,0. Am brauchbarsten hat sich die Mischung 4 primäres : 6 sekundäres Phosphat von p_{H} 6,98 erwiesen. (Klin. Wechschr. **5**. 147—48. Budapest.) FRANK.

Paul Günther und Iwan N. Stranski, *Beiträge zur Röntgenspektralanalyse*. Vf. untersuchen nach der schon früher beschriebenen Methode von GÜNTHER u. WILCKE (LIEBIGS Ann. **439**. 203; C. 1925. I. 870) die gegenseitige Strahlenbeeinflussung zweier Elemente, welche als Antikathode einer Röntgenröhre dienen. Es werden Legierungen von verschiedener Zus. von Co u. Ni gewählt u. das Intensitätsverhältnis der $\text{K}\alpha_1$ - zu der $\text{K}\beta_1$ -Linie bei beiden Elementen bestimmt. Da die Absorptionsbandkante des Co so liegt, daß die $\text{K}\beta$ -Linie des Ni absorbiert wird, mußte diese Linie geschwächt erscheinen, was durch die Verss. auch bestätigt wird. Eine Analyse von Ni durch Vergleich mit der $\text{K}\beta_1$ -Linie des Co wird daher zu

falschen Werten führen. (Ztschr. f. physik. Chem. **118**. 257—75. 1925. Berlin, Univ.) BECKER.

B. Berthold, *Die Methoden und Apparate der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen*. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1188—91. 1925. — C. 1926. I. 983.) BECKER.

J. M. Cork, *Änderung der Abmessung von doppelseitigen Röntgenfilmen*. Vf. beschreibt einige Verss. über die Ausdehnung u. Kontraktion von Röntgenfilmen beim Entwickeln u. Waschen. Die Änderung der Länge des Films kann dabei bis 0,6% betragen. (Journ. Opt. Soc. America **11**. 505—07. 1925. Michigan, Univ.) BECKER.

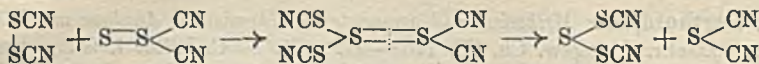
Alice H. Armstrong und **W. W. Stifer**, *Ein neues Laboratorium für Präzisionsuntersuchungen mit Röntgenstrahlen*. Beschreibung der Einrichtung u. Anlage des Röntgenlaboratoriums (Crust High Tension Electrical Laboratory) der Harvard Univ. unter der Leitung DUANES. (Journ. Opt. Soc. America **11**. 509—17. 1925. Harvard, Univ.) BECKER.

B. A. Houstoun, *Messung von Strahlungsintensitäten nach photographischen Methoden*. Vf. bemerkt zu den Ausführungen von TOY (vgl. S. 1856), daß er die Methoden bereits vor 14 Jahren angewandt u. beschrieben hat, u. weist auf seine Methode zur Verringerung der Intensität des stärkeren Strahls hin. (Nature **117**. 159. Glasgow, Univ.) JOSEPHY.

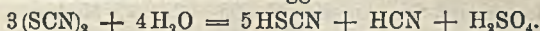
H. P. Kaufmann, *Das freie Rhodan und seine Anwendung in der Mafanalyse. Eine neue Kennzahl der Fette*. Nach einer ausführlichen Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Resultate der chem. u. physiolog. Unterss. über das Rhodan wendet sich Vf. den mit der Rhodanometrie verknüpften Problemen zu, der Polymerisation u. der Hydrolyse.

Polymerisation (mitbearbeitet von **E. Hansen-Schmidt**). Die für die Titerstellung der Rhodanlsg. ausschlaggebende Polymerisation wurde in verschiedenen wasserfreien Lösungsm. gemessen. Während der Beobachtungsdauer standen die Lsg. bei Lichtabschluß im Thermostaten; Temp. 21°; Konz. $\frac{1}{10}$ -n. Nach bestimmten Zeiten wurden Proben entnommen u. mit KJ-Lsg. versetzt; das ausgeschiedene J wurde mit Thiosulfat titriert. — CS_2 , frische Lsg. 100% Rhodan, nach 5 Tagen 98,6%, nach 28 Tagen 2,6%, nach 42 Tagen 0%; bei techn. CS_2 nimmt der Rhodangehalt viel schneller ab. — *Chlf.*, frische Lsg. 100%, nach 2 Tagen 97%, nach 18 Tagen 0%; bei nicht ganz reinem Chlf. ebenfalls viel schnellere Abnahme des Rhodangehalts. — *Äthylchlorid*, frische Lsg. 100%, nach 7 Tagen 97%, nach 34 Tagen 0%; neben der Polymerisation erfolgt hier Substitution des Äthylchlorids durch Rhodan. — CCl_4 , die Lsg. ist verhältnismäßig sehr beständig, nach 5 Tagen 100%, nach 7 Tagen 99,5%, nach 98 Tagen 1,0% Rhodan. — *Ä.*, nach 8 Tagen waren 10% der Rhodanmenge durch Polymerisation verloren gegangen u. der Rest durch Substitution verbraucht; im Sonnenlicht waren nach 2 Stdn. 75% verloren gegangen. — *Methylalkohol*, neben der Polymerisation erfolgt Substitution. — *Eg.* (über P_2O_5 dest., darf bei der Darst. der Rhodanlsg. keine Rosafärbung geben), nach 3 Tagen noch kein Verlust, nach 5 Tagen 2,46% Verlust durch Polymerisation; eine Einw. von Rhodan auf Eg. findet nicht statt. Während es bei der jodometr. Titration des Rhodans in anderen, mit W. schwer oder nicht mischbaren Lösungsmitteln gleichgültig war, ob die KJ-Lsg. zur Rhodanlsg. gegeben wurde oder umgekehrt, mußte bei den Verss. mit Eg. zur Erzielung genauer Werte stets die Rhodanlsg. zur KJ-Lsg. gegeben werden, da sonst Verluste durch Hydrolyse auftraten. — Die Polymerisation wird in allen Lösungsm. durch Erhöhung der Temp., Belichtung u. die Ggw. fremder Stoffe stark beschleunigt. Die Polymerisationsprodd. stellen Gemische von verschiedenen Stoffen dar, aus denen in einzelnen Fällen Schwefeldicyanid, $S(CN)_2$, u. Schwefeldirhodanid, $S(SCN)_2$, isoliert werden konnten. Die B. dieser beiden Verbb. ist offenbar auf die intermediäre B. einer

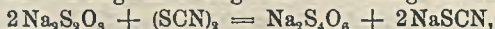
Polysulfidform des Rhodans zurückzuführen, die nach folgendem Schema entsteht u. zerfällt:



Hydrolyse (mitbearbeitet von F. Kögler). Die Hydrolyse wurde quantitativ untersucht; die Ergebnisse bestätigten die schon von BJERRUM angegebene Hydrolysegleichung, zum mindesten für verd. Lsgg.:



In konzentrierteren Lsgg. können Komplikationen eintreten, teils durch chem. Nebenrkk. (B. von Cyansäure, welche in saurer Lsg. weiter in CO_2 u. NH_3 zerfällt), teils durch Polymerisation (besonders in Ggw. von Fremdkörpern) bei langsam verlaufender Hydrolyse. — Bei der titimetr. Best. von Rhodaniden durch Oxydation erfolgt primär wahrscheinlich B. von freiem Rhodan, welches dann auch nach obiger Gleichung hydrolysiert wird; die Oxydation greift nicht am S-Atom an. Eine Bestätigung lieferte die Unters. der Einw. von J auf K-Rhodanid; unter besonderen Bedingungen ist J fähig, aus Rhodaniden Rhodan in Freiheit zu setzen, ein Befund, der im Gegensatz zu der titimetr. Best. des Rhodans mit Alkalijodid steht. J reagiert mit $1/10$ -n. K-Rhodanidlsg., wenn auch bei Zimmertemp. mit geringer Geschwindigkeit. Als Reaktionsprodd. treten HCN u. H_2SO_4 (Hydrolyseprodd. des Rhodans) auf. In Ggw. von HCl verlief die Rk. langsamer; Steigerung der Temp. erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich; in Ggw. von KJ in $1/5$ -n. Konz. war nach mehreren Std. noch keine merkliche Rk. eingetreten. Der letzte Umstand erklärt den einwandfreien Verlauf der Titration von Rhodan mit KJ , da in diesem Falle stets ein Überschuß von KJ vorhanden ist; außerdem werden die Titrationen bei Zimmertemp. vorgenommen. Das sich wohl stets einstellende Gleichgewicht: $2\text{HSCN} + \text{J}_2 \rightleftharpoons (\text{SCN})_2 + 2\text{HJ}$ wird unter den Bedingungen der Titration prakt. quantitativ zugunsten der linken Seite der Gleichung verschoben. — Ebenso können Cl u. Br unter bestimmten Bedingungen aus HSCN das Rhodan in Freiheit setzen. Bei Abwesenheit von W . bindet dann die entstehende HCl bezw. HBr das Rhodan in Form des Rhodanhydrochlorids, $(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{HCl}$, bezw. Rhodanhydrobromids, $(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{HBr}$. — Das strukturanaloge *Selenocyan*, $(\text{SeCN})_2$, wird in ganz ähnlicher Weise hydrolysiert, nur entsteht hier selenige Säure statt der Selensäure; die Hydrolyse verläuft in Ggw. von Bicarbonat nach der Gleichung: $2(\text{SeCN})_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HSeCN} + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{HCN}$. Mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ setzt sich Rhodan in wss. Lsg. nach folgender Gleichung um:



mit überschüssigem H_2S -Wasser nach der Gleichung: $\text{H}_2\text{S} + (\text{SCN})_2 = 2\text{HSCN} + \text{S}$.

Die Rhodanzahlen fetter Öle (mitbearbeitet von Hans Wette). Als Lösungsm. diente Eg. Verwandt wurde zu jeder Best. 0,1—0,2 g Öl. Die Rhodanlsg. war $1/10$ -n., bei wl. Ölen $1/50$ -n. Der Überschuß an Rhodanlsg. betrug 100—150%. Das nicht verbrauchte Rhodan wurde zu bestimmten Zeiten bis zur Erreichung eines konstanten Wertes zurücktitriert, indem die Lsg. in überschüssige wss. KJ -Lsg. übergeführt wurde. Die „Rhodanzahl“ ist nicht als solche, sondern, auf die äquivalente Menge J umgerechnet, als JZ . (r.) angegeben. Zum Vergleich wurden die JZ . nach HANUS, JZ . (H.), u. die Bromzahl nach KAUFMANN, JZ . (K.), bestimmt. Die Angaben über die erreichte Konstanz beziehen sich auf die rhodanometr. Bestst. — *Ricinusöl*, JZ . (K.) 82,6, JZ . (r.) 81,6; Konstanz nach 6 Std. — *Olivöl*, JZ . (K.) 80,8, JZ . (r.) 76,6; Konstanz nach $5\frac{1}{2}$ Std. — *Arachisöl* unbekannter Herkunft (von GEHE?), JZ . (H.) 87,1, JZ . (r.) 78,5; Konstanz nach 15 Std. — *Arachisöl* von MERCK, JZ . (H.) 89,3, JZ . (r.) 70; Konstanz nach 12 Std. — *Arachisöl* von KAHLBAUM, JZ . (H.) 88, JZ . (r.) 68,1; Konstanz nach 12 Std. Die Ggw. von ge-

ringen Mengen W. hatte nur wenig Einfluß auf die JZ. (r.). — *Mandelöl* von GEHE, JZ. (H.) 97,59, JZ. (r.) 83,8; Konstanz nach 14 Stdn. — *Mandelöl* von MERCK, JZ. (H.) 97,9, JZ. (r.) 85,2; Konstanz nach 14 Stdn. — *Rüböl*, JZ. (K.) 105,9, JZ. (r.) 77,4; Konstanz nach ca. 5 Stdn. — *Sesamöl*, JZ. (K.) 108,9, JZ. (r.) 75,5; Konstanz nach 7 Stdn. — Bis auf das Ricinusöl ist demnach nur partielle Anlagerung von Rhodan eingetreten. Um festzustellen, wie weit die Ggw. mehrerer Doppelbindungen im Mol. die Rhodananlagerung beeinflußt, wurden folgende ungesätt. Fettsäuren u. Glyceride auf ihre Rhodananlagerungsfähigkeit hin untersucht: *Ölsäure* lagert Rhodan quantitativ an, JZ. (K.) 90,6, JZ. (r.) 90,6; Konstanz nach 5½ Stdn. — *Elaidinsäure*, quantitative Rhodananlagerung, JZ. (H.) 81,6, JZ. (r.) 81,5; Konstanz nach 9 Stdn. — *Eruucasäure*, quantitative Rhodananlagerung, JZ. (H.) 74, JZ. (r.) 73,7; Konstanz nach 7 Stdn. — *Brassidinsäure*, quantitative Rhodananlagerung, JZ. (H.) 73,8, JZ. (r.) 73,2; Konstanz nach 9 Stdn. — *Stearolsäure*, C₁₈H₃₂O₂, nach 24 Stdn. war noch kein Rhodan angelagert. — *Behenolsäure*, C₂₂H₄₀O₂, nach 9 Stdn. noch kein Rhodan angelagert. — *Linolsäure*, C₁₈H₃₂O₂, JZ. 169,1, JZ. (r.) 82,4; Konstanz nach 15 Stdn.; demnach ist nur an eine der beiden Doppelbindungen Rhodan angelagert. — Die Einführung dieser neuen *Kennzahl* gestattet die Best. der Zus. von Gemischen, die aus 2 ungesätt. u. 1 gesätt. oder aus 3 ungesätt. Bestandteilen bestehen. Für den gesätt. Anteil kann auch die Summe einer größeren Anzahl von gesätt. Komponenten treten. Bedingung ist, daß eine der ungesätt. Komponenten eine Differenz zwischen der JZ. u. der Rhodanzahl, JZ. (r.), aufzuweisen hat. Auf Grund dieser Ausführungen wurde der Gehalt an ungesätt. Bestandteilen bei folgenden Ölen bestimmt: *Ricinusöl*, 1,15% Linolsäuretriglycerid. — *Olivenöl*, 84,2% Glyceride der Ölsäure, 4,88% Glyceride der Linolsäure, 10,92% Glyceride gesätt. Säuren. — *Arachisöl*, 9,3% gesätt. Säuren, 80,7% Ölsäure, 10,0% Linolsäure; je nach der Herkunft hatten Arachisöle bei annähernd gleicher JZ. verschiedene Zus. — *Mandelöle*, 3,13 bzw. 1,5% gesätt. Säuren, 80,83 bzw. 83,73% Ölsäure, 16,04 bzw. 14,77% Linolsäure. — *Rüböl*, 33,14% Linolsäure, 56,47% Eruucasäure (u. Rapinsäure), 10,4% gesätt. Säuren. — *Sesamöl*, 12,55% gesätt. Säuren, 48,61% Ölsäure, 38,84% Linolsäure. (Arch. der Pharm. u. Ber. d. Pharm. Ges. 263. 675—721. 1925. Jena, Univ.)

ZANDER.

I. M. Kolthoff, Die Reaktion von neutralem Wasser und destilliertem Wasser.

Bei der Best. der Rk. von dest. W. u. neutralem W. auf Methylrot entstehen große Fehler. In neutralem W. findet man eine [H⁺], die 100mal größer sein kann als die tatsächlich vorhandene. Vf. empfiehlt für die prakt. Beurteilung von dest. W. die Anwendung einer Lsg. des Na-Salzes von *Methylrot*. W., das mit der Luft im Gleichgewicht ist, ergibt hiermit ein p_H von 5,9—6,0. Auch das Na-Salz von *Chlorphenolrot* ist brauchbar, während eine Lsg. von *Heptamethoxytriphenylcarbinol* prinzipiell den Vorzug hat. Neutrales W. reagiert alkal. auf eine Lsg. des Na-Salzes von *Methylrot*. Zwecks Beurteilung der Rk. von neutralem W. ist eine Lsg. des Na-Salzes von *Bromthymolblau* am meisten anzupfehlen. Kocht man dest. W. während 1 Min. u. kühlt dann ab (Natronkalkaufsatz), so ergibt sich ein p_H von 6,7—6,6. Wird derartige neutrales W. kurz mit Luft geschüttelt, so nimmt p_H rasch ab, u. innerhalb einer Min. ist die Lsg. gelb, wenn das Na-Salz von *Bromthymolblau* als Indicator benutzt wurde. Vf. erörtert an Hand von Rechnungsbeispielen die Fehler, die beim Messen der Rk. einer sehr verd. Lsg. einer schwachen Säure mit einer Indicatorsäure bzw. einem Salz des *Indicators* gemacht werden. (Chem. Weekblad 22. 590—94. 1925. Utrecht, Univ.) K. WOLF.

Endre Berner, Die Verbrennungswärme der Salicylsäure. VERKADE u. COOPS haben (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 54; C. 1924. II. 1244) *Salicylsäure* als zweite *Eichsubstanz* für *Verbrennungsbomben* vorgeschlagen, wozu sie sich entschieden eignet; nur findet Vf. eine etwas kleinere spezif. Verbrennungswärme. (Verhältnis

Benzoessäure: Salicylsäure 1,2073; VERKADE u. COOPS 1,2066.) Es werden drei Proben (MERCK, KAHLBAUM, VON HEYDEN) nach verschiedenem Umkrystallisieren mit reinstem Sauerstoff von 25—35 Atmosphären bei 18° in einem Calorimeter nach Art des vom Bureau of Standards empfohlenen verbrannt, wobei die Temp.-Erhöhung nach Art der PTR mittels Pt-Widerstandsthermometer gemessen wird. Eichung mit Benzoessäure (Bureau of Standards u. KAHLBAUM). Resultate: pro g Salicylsäure (in vacuo): [MERCK 5237,1 cal (15°)], MERCK gereinigt 5233,8; VON HEYDEN gereinigt 5233,9, KAHLBAUM gereinigt 5233,8, das Mittel der drei letzten Werte entspricht 5237,4 cal₁₅ pro g, in Luft gewogen. Vf. glaubt, daß die Säure von VERKADE-COOPS nicht so rein gewesen ist wie die seinige, die öfter umkrystallisiert war. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2747—50. 1925. Trondhjem, Techn. Hochschule.)

W. A. ROTH.

Philippe Landrieu, *Über eine calorimetrische Apparatur für die neue Verbrennungsbombe*. Für die neue Bombe (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 557; C. 1925. I. 2323), die das Berthelotsche Modell ersetzen soll, wird eine calorimetr. Anordnung neu geschaffen, die genauer als die alte ist, welche nur eine Genauigkeit von 0,004° gewährleistete; obwohl man die Verbrennungswärme theoret. auf 1 Promille genau hätte bestimmen können. Bei der alten Apparatur war die Korrektur für den Wärmeaustausch mit der Umgebung die Hauptfehlerquelle, weil das Calorimeter offen war. Alle Fehlerquellen werden eingehend diskutiert. Man muß immer die gleiche Ausgangstemp. haben, was durch Einbau einer elektr. Heizvorrichtung erreicht wird. Die Vor- u. Nachteile der adiabat. Verbrennung (TH. W. RICHARDS u. andere) werden diskutiert; Vf. zieht das Arbeiten bei konstanter Außentemp. (zwischen Ausgangs- u. Endtemp. gelegen) vor. Der auf- u. abgehende Rührer bewegt sich in einem Aufsatz aus Ebonit von solcher Höhe, daß der feuchte Teil der Rührerstange nie herausragt. Alle Aufsätze für Rührer u. Zündung sind geschlossen, so daß kein W. verdunsten kann. Auch beide Wasserkessel werden so geführt. Das Calorimeter ist von einer 1,7 cm dicken Luftschicht, einem großen, 12 l fassenden Wassermantel, einer Schicht komprimierter Wolle, einem zweiten Wassermantel u. einer Filzschicht umgeben, der Deckel besteht aus Holz mit Infusorienerde. Das Calorimeter ist ganz in den Wasserkessel versenkt. Die Heizvorrichtungen sind an den Rührern angebracht.

Alle Konstanten der Apparatur (Rührwärme, Abkühlungskonstante etc.) werden bestimmt. Die Rührwärme ist der dritten Potenz der Rührgeschwindigkeit proportional. Ist die Konvergenztemp. 1° von der Calorimetertemp. verschieden, so ist der Gang pro Minute 0,0017°. Infolge der Wärmeleitung durch Rührer u. Zündung ändert sich die Temp. um 0,00007° pro Minute (coefficient de fuite). Die Zündungswärme (Platindraht mit Schießbaumwollstreifen) ist 0,87 cal. pro Sekunde Stromschluß. — Geeicht wird mit Benzoessäure (Bureau of Standards) bei einer Ausgangstemp. von 17°; die größte Abweichung ist bei 11 Verss. $\frac{1}{1000}$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1340—59. 1925. Paris, Collège de France.) W. A. ROTH.

Elemente und anorganische Verbindungen.

B. B. Forster, *Eine verbesserte Form von Schiff's Nitrometer*. Die Verbesserung des App. (Hersteller REYNOLDS & BRAUSON, Ltd. Leeds) besteht in einer Erweiterung des unteren, außerhalb des Meßbereichs liegenden u. einer Verengung des oberen, mit Einteilung versehenen Teils auf die Weite einer 50-ccm-Bürette. (Chemistry and Ind. 45. 55. Leeds Univ.)

JUNG.

Norbert Patschovsky, *Über einen mikrochemischen Nachweis des Kaliums als Kaliumpikrat*. Benetzt man u. Mk. den Schnitt durch einen K-haltigen Pflanzenteil mit einem Tropfen in 96% ig. A. gel. Pikrinsäure, so beobachtet man ein augenblickliches Ausschließen zahlloser gelber Krystallnadeln von K-Pikrat. Bei der

Injektion ganzer Organe (Stengel, Blätter) mit der Pikrinsäurelsg. erhält man dickere Prismen. Für bestimmte Zwecke, z. B. für den Nachweis der Lokalisation des K in der Pflanze, wählt man als Lösungsm. für die Pikrinsäure eine mit W. nicht mischbare Fl. (Pae., Ä. oder Bzl.). Das Verf. eignet sich auch zum Nachweis des K in Pflanzenaschen. Um das K ganz sicher zu identifizieren, läßt man auf die Krystalle von K-Pikrat die Lsg. von $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ oder die der HClO_4 einwirken. Die Nadeln von K-Pikrat zerfallen dann in zahlreiche Pentagondodekader des $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, oder sie wandeln sich in KClO_4 -Krystalle um. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 43. 489—97. 1925. Erlangen.) BÖTTGER.

J. H. de Boer, *Eine Trennung von Hafnium und Zirkonium durch fraktionierte Fällung als Phosphate aus oxalsaurem Lösung*. (Vgl. S. 335.) Vf. beschreibt die Trennung von Zr u. Hf durch fraktionierte Fällung der oxalsauren Lsg. des Phosphatgemisches mit HCl. Das Ausgangsmaterial bestand aus über 100 kg eines Zr-Präparates mit 47,5% Zr u. weniger als $\frac{1}{2}$ % Hf. Die 26. Fraktion ergab prakt. reines Hf-Phosphat. Dieses Trennungsverf. arbeitet demnach bedeutend schneller als die sonst angewandten Krystallisationsmethoden. Für das schließlich gewonnene Reinmetall findet Vf. D. 12,1. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. 210—16. Eindhoven, Lab. d. PHILIPS Glühlampenfabriken A.-G.) ULMANN.

Louis Jordan und **James R. Eckman**, *Gase in Metallen*. II. *Die Bestimmung von Sauerstoff und Wasserstoff in Metallen durch Schmelzen im Vakuum*. Zur Best. von O_2 u. H_2 in Metallen, besonders Fe werden etwa 20—60 g in einem besonderen Ofen, der Tempp. bis 1500° liefert, in einem Graphittiegel im Vakuum behandelt. Die entstehenden Gase aus dem geschmolzenen Metall (H_2O , CO_2 u. CO) werden nacheinander durch feste Absorptionsmittel weggenommen u. durch Gewichtszunahme bestimmt. Es gelingt auf diese Art sowohl an Nichtmetall wie an Metall gebundenen O_2 zu bestimmen. Die Ggw. von S stört nicht. Diese Methode wird besonders auf alle Arten Fe, u. viele Metalle u. Verbb. angewandt. (Chem. News 132. 55—56.) ENSZLIN.

Rich. Rosendahl, *Neue Bestimmungsmethoden für Kupfer, Arsen und Quecksilber*. Die Bestst. beruhen auf dem Abscheiden als Metall durch NaH_2PO_2 . (Chem.-Ztg. 50. 73—74. Duisburg.) JUNG.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

E. Freudenberg, *Bemerkungen zur Rabl'schen Methode des histologischen Kalknachweises*. Theoret. Gründe u. Experimente des Vf. zeigen, daß es unmöglich ist, in Gewebsstücken löslichen Ca von niedergeschlagenem Ca nach RABL (vgl. BÖHMIG, Klin. Wehschr. 4. 2010) zu trennen. (Klin. Wehschr. 5. 64—66. Marburg.) FRANK.

W. Engelhardt und **M. Gertschuk**, *Mikromethode der Amylasebestimmung*. Es wird die Amylase stets in 20 cmm Blut bestimmt, entsprechend der bei der Hämoglobinbest. nach SAHLI üblichen Menge, u. der entstandene Zucker, welcher als Glucose berechnet wird, nach HAGEDORN u. JENSEN (Biochem. Ztschr. 135. 46. 137. 92; C. 1923. IV. 354. 490) bestimmt. Die gebildete Menge Zucker ist von der Substratkonz. abhängig. Bei Anwendung von 2—3 mg Stärke findet man Proportionalität zwischen Fermentmenge u. gebildetem Zucker. Der Verlauf der Stärkespaltung wird in einer Kurve wiedergegeben. Das Optimum der Wrkg. von Blutamylase liegt bei $p_{\text{H}} = 6,3$ — $6,8$. Die optimale Aktivierung durch NaCl erfolgt bei einer Konz. von 0,1% NaCl. Zur Best. werden der Fingerkuppe 0,06 ccm Blut entnommen, in 3 ccm W. gegeben; nach 10 Min. (Hämolyse!) wird mit 3 ccm Pufferlsg. (bestehend aus 2 Teilen $\frac{1}{15}$ -m. KH_2PO_4 , welche 4,5 g NaCl im Liter enthält + 1 Teil $\frac{1}{15}$ -m. Na_2HPO_4) vermischt u. je 2 ccm in 2 Reagenzgläser gegeben. Zu diesen beiden Gläsern wird je 1,0 ccm 0,3%ig. Lsg. von 1. Stärke gegeben,

während zur Kontrollprobe, die im ersten Röhrchen zurückblieb, außer der Stärkelsg. noch vorher 5 ccm 0,45%ig. $ZnSO_4$ + 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gegeben wird u. das Röhrchen sofort in ein siedendes Wasserbad gestellt wird. Bei sorgfältigem Arbeiten differieren die beiden Parallelverss. um nicht mehr als 10—15%. Als Maß wird der Amylaseindex (AI.) vorgeschlagen, das ist das Prod. aus den im Vers. (d. h. der Differenz aus Hauptvers. u. Kontrollprobe) erhaltenen mg Zucker u. dem Verdünnungsgrad der untersuchten Fl. Blutamylase hatte auch nach 24-std. Aufbewahren des Blutes nur eine ganz geringe Schwächung ihrer Wrkg. erfahren. Die Methode wurde auch für Harn- u. Speichelamylase angewandt. (Biochem. Ztschr. 167. 43—53. Moskau, Biochem. Inst. Kommissariat f. Volksgesundheit.) HESSE.

Alfonso Cruto, Was bedeuten die Ausdrücke p_H und RA? Ionenacidität und Alkalireserve des Blutes. Eingehende Definition der Bedeutung der Ausdrücke p_H u. RA u. Beschreibung der Methoden zu ihrer Best. Besprechung des Wertes der Bestst. für die Erkennung von Krankheiten. (Rassegna Clin. Terap. e Scienza aff. 25. 331—46. 1925.) GRIMME.

E. Kaufmann, Zur Mikrobloodzuckerbestimmung nach Hagedorn und Jensen. Es wird dargelegt, daß die mit gravimetr. Methode erhaltenen Werte von den mit volumetr. Methode erhaltenen abweichen müssen. Zum Abmessen kann eine Pipette dienen, die bei 0,1 u. 6,0 graduiert ist, so daß sie die Abmessung von Blut u. $ZnSO_4$ -Alkaligemisch im Verhältnis 0,1 : 5,9 ermöglicht. Man kann den gesamten Pipetteninhalt nach der Originalmethode verarbeiten, wobei sich Auswaschen des Filters mit schwacher Verdünnung des $ZnSO_4$ -Laugegemisches empfiehlt. Man kann aber auch die Mischung nach Koagulation des Eiweißes im W.-Bade scharf zentrifugieren u. von der überstehenden klaren Fl. 4 ccm auf Glucosegehalt verarbeiten; das Gläschen ist dann zur Vermeidung von Verdunstung bis zur Entnahme gut verschlossen zu halten. (Biochem. Ztschr. 166. 207—09. 1925. Köln, Augustahosp.) SP.

Edmond Vellinger und **Jean Roche**, Bemerkungen zur Wasserstoffionenbestimmung im Blut und im Plasma mit Hilfe der Chinhydronelektrode. (Vgl. SCHÄFER u. SCHMIDT, Biochem. Ztschr. 156. 63; C. 1925. I. 2713.) Vf. können die Angaben von CORRAN u. LEWIS (Biochemical Journ. 18. 1358; C. 1925. I. 1502) bei Verss., die $[H^+]$ von defibriniertem Ochsenblut zu messen, nicht bestätigen; dagegen ist die Chinhydronelektrode unter Beachtung ihres Eiweißfehlers zur Messung der $[H^+]$ vom Plasma u. Serum geeignet. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 1004—08. 1925.) TRÉNEL.

Domenico Ganassini, Über die Modifikationen meiner Methode zum Nachweis von Wismut in Harn. Vf. bespricht eingehend die von LOMBARDO (La Riforma Medica 1925. 1039) u. von SCUDERO (Rivista Sanitaria Siciliana 1925. 659) empfohlenen Modifikationen seiner Methode zum Nachweis von Bi in Harn u. kommt zu dem Ergebnis, daß beide die Ausführung nicht nur komplizieren, sondern sogar die Ergebnisse irreführend machen können. (Boll. Chim. Farm. 65. 3—6. Pavia.) GRIMME.

W. Scharpff, Über eine charakteristische Blutzuckerreaktion beim *Ulcus ventriculi*. Bei Kranken mit *Ulcus duodeni* oder *ventriculi* tritt nach Genuß von 80 g *Lävulose* in 300 ccm Fl. eine deutliche Blutzuckersteigerung auf, vom Vf. als ein Beweis für eine capillarschwache, vasolabile Konst. der Ulcuskranken angesehen. Die *Lävulose*belastung kann differentialdiagnost. gegenüber Gallenblasenerkrankungen benutzt werden. Eine starke Rk. spricht für *Ulcus*, eine fehlende oder ganz geringfügige für eine Gallenblasenerkrankung. (Klin. Wchschr. 5. 138—39. Tübingen, Univ.) FRANK.

F. de Myttenaere, Die Arsenobenzole, ihre Zusammensetzung, ihre Giftigkeit, die Natur der Substitution, der Wert des Index D. M. (Journ. Pharm. et Chim. [3] 2. 417—27. 1925. — C. 1926. I. 1604.) SPIEGEL.

R. Eder und W. Schneider, *Wertbestimmung des Podophyllins*. Übersicht über die Bestandteile des Podophyllins u. die bisherigen Verf. zur Best. seines Wertes. Von diesen scheint am besten das Verf. der niederländ. Pharmakopöe IV, für das Vf. folgende Modifikation geben: Ca. 0,5 g (genau gewogen) fein pulverisiertes Podophyllin werden im Glasstöpselfläschchen mit genau 15 ccm Chlf. während $\frac{1}{2}$ Stde. öfters geschüttelt, von der abfiltrierten Lsg. 10 ccm in einen tarierten Erlenmeyerkolben von 100 ccm gegossen, in dem sich 50 g PAe. befinden. Der Nd. wird auf lufttrocken tariertem glatten Filter (Durchmesser 8 cm) gesammelt, mit 20 ccm PAe. nachgewaschen, Kolben u. Filter 1 Stde. bei ca. 70° getrocknet u. nach 1 Stde. offenen Stehens im Wägeschrank gewogen. Der Rückstand, $\frac{2}{8}$ der verwendeten Podophyllinmenge entsprechend, soll nicht weniger als 40% betragen. Statt des Papierfilters kann auch ein Glasfiltriertiegel dienen, der mit Nd. 1 Stde. bei 70° getrocknet u. nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen wird. — Ferner wird eine Modifikation unter Verwendung von Aceton zum Lösen des PAe.-Nd. angegeben. Dieser wird vom Filter möglichst in das Kölbchen zurückgebracht, der Rest mit 10 ccm Aceton in dieses hineingelöst. Man dest. dann das Aceton ab, leitet auf dem w. Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stde. einen trockenen Luftstrom durch das Kölbchen u. läßt im Exsiccator erkalten. (Pharm. Acta Helvetiae 1. 15—24. Zürich, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

M. Bornand, *Das Catgut, seine bakteriologische Kontrolle*. 50 cm, in Stücke von 1 cm geschnitten, werden zunächst für 24 Stdn. in 0,5—1% ig. Na₂CO₃-Lsg. gebracht, um das Eintreten der Nährbrühe zu erleichtern, dann nach schneller Spülung mit dest. W. in gewöhnliche Nährbrühe für aerobe Kulturen u. in Tarozzische Leberbouillon für anaerobe. Die beschickten Röhrchen werden 10 Tage bei 37° gehalten, die Kultur im anaeroben Milieu dann einer Maus injiziert. (Pharm. Acta Helvetiae 1. 7—9. Lausanne, Serv. milit.) SPIEGEL.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

H. Babe, W. Ludewig †. Nachruf auf den am 13. XI. 1925 verstorbenen Mitinhaber der Ingenieurfirma LÜDJENS & LUDEWIG. (Chem.-Ztg. 50. 57.) JUNG.

Wilh. Schwiete, *Farbige Gestaltung der Industriebauten*. Die Silin-Mineralfarben der Firma von BAERLE & Co., Worms, ermöglichen eine farbige Gestaltung auch von Industriebauten. (Chem.-Ztg. 50. 20. Worms.) JUNG.

—, *Fortschritte in der chemischen Apparatur*. Sammelbericht. (Ind. and Engin. Chem. 17. 1002—13. 1925.) GRIMME.

A. J. V. Underwood, *Chemisch-technische Nomogramme*. 3. *Logarithmische mittlere Temperatur*. Vf. teilt ein Schema mit, das die direkte Ablesung der mittleren Temp. bei der Wärmeleitung entsprechend der Formel $T_m = \frac{T_1 - T_2}{\log e T_1/T_2}$ gestattet. (Chem. Trade Journ. 78. 127.) JUNG.

Berthold Block, *Fehler bei der Befestigung von Rührwerksarmen auf der Welle*. (Chem. Apparatur 13. 16—17.) JUNG.

Maurice F. Crass, *Gefahren beim Arbeiten und Transport von Säure. Der Sicherheitsfaktor*. Aufstellung von Forderungen an Einrichtung von Transportgefäßen für konz. Säuren. (Ind. and Engin. Chem. 17. 1056—58. 1925. Cleveland [Ohio].) GRIMME.

Franz Meyer, *Ein neues Salzsäuretourill*. Das vom Vf. entworfene „Intensivtourill“ aus säurefestem Beton „Prodorit“ (Zeichnung im Original) wird von der

Copag (Continental Prodorit A.-G.), Mannheim-Rheinau hergestellt. (Chem.-Ztg. 50. 8. Heidelberg.) JUNG.

Geoffrey Martin, *Das Mahlen in Kugelmöhlen. Teilchengröße und Kraftverbrauch.* Zur Best. der Oberfläche von Sandkörnchen stellte Vf. den Gewichtsverlust durch Behandeln mit HF fest. Aus dem Gewichtsverlust eines Quarzwürfels bekannter Oberfläche unter denselben Bedingungen kann man die Oberfläche berechnen. Das v. Rittingersche Gesetz wurde bestätigt: die Arbeit ist proportional der erzeugten Oberfläche. Das Mahlen im Luftstrom zur Entfernung des Staubes hat geringen Einfluß. (Chem. Trade Journ. 78. 61—62.) JUNG.

Steen, *Mammut-Rührwerke.* Vf. beschreibt die Anwendung von Mammutrührwerken zum Lösen u. zur Ausführung von Rkk. (Chem.-Ztg. 50. 18—20. Berlin.) JUNG.

Mewes, *Arbeitsverbrauch in Luftverflüssigungsanlagen.* Zusammenstellung des Arbeitsverbrauchs in PS/st. für 1 l fl. Luft u. für 1 cbm N_2 nach den vorhandenen Veröffentlichungen seit 1912. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 17. 89—90. 1925.) JUNG.

H. Barkholt, *Verwendung von Drehrohren zur Krystallisation und Verdampfung.* Beim *Rohrkrystallisator* der Chem. Produktenfabrik A.-G., Pommerensdorf, Stettin (D. R. P. 351947; C. 1922. IV. 358) läuft die heißgesätt. Salzlg. ununterbrochen durch ein Drehrohr, in dem sie durch einen Luftstrom gekühlt wird. Die Krystalle werden mit der Mutterlauge ausgetragen. — Beim *Rohrverdampfer* (D. R. P. 333304; C. 1921. II. 844) wird die Lsg. in einem Drehrohr verdampft. Im Rohrverdampferkrystallisator sind beide Operationen vereinigt. Vertriebsrecht ist der Firma ZAHN & Co., G. m. b. H., Berlin W 15, übertragen. (Chem.-Ztg. 50. 45—46. Berlin.) JUNG.

Th. Hoffmann, *Beseitigung des Kalkansatzes in Ammoniak-Abtreibekolonnen.* Bei den Kolonnen der MENZEL A.-G., Elberfeld, ist das Abfallrohr weit u. ebenso wie das Überlaufrohr schräggeführt, so daß beide von Handlöchern im Mischergefäß aus gereinigt werden können. Der Schlamm wird aus dem Mischraum durch das untere Handloch, aus der Zwischenkammer durch einen Hahn entfernt. Der zweiseitige Zufluß zur Kalkkolonne sichert eine gute Verteilung. (Chem. Apparatur 13. 17—18. Wittenberg.) JUNG.

Leopold Singer, *Methoden der Wiederbelebung von anorganischen Entfärbungspulvern.* Zusammenfassende Übersicht. (Chem.-Ztg. 50. 4—5. 57—58. 64—65. 74—76.) JUNG.

Lester Kirschbraun, Chicago, *Bituminöse Emulsionen.* Zur Herst. derselben emulgiert man eine bituminöse Substanz in einer wss. Fl. mit einem geeigneten Emulgierungsmittel, z. B. kolloidalen Ton, u. setzt dann ein Ausflockungsmittel für das Emulgierungsmittel, z. B. $Al_2(SO_4)_3$, hinzu. (A. P. 1567061 vom 17/1. 1921, ausg. 29/12. 1925.) OELKER.

Alexandre Bigot, Frankreich, *Apparate zum schnellen Filtrieren von Flüssigkeiten.* Man taucht in die zu filtrierende Fl. einen eine Filterwandung aufweisenden Behälter u. über der Fl., sie gerade noch berührend, einen zweiten Filterkörper an. Beide Filterkörper drehen sich u. nimmt der letztgenannte ebenfalls von der zu filtrierenden Fl. bezw. die aus ihr abzufiltrierenden festen Stoffteilchen auf. (F. P. 599161 vom 6/6. 1925, ausg. 6/1. 1926.) KAUSCH.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: **Georg Henninger**), Höchst a. M., *Vorrichtung zur Entnahme von Inhaltsteilen aus geschlossenen Vakuum- oder Druckgefäßen*, insbesondere Autoklaven, auch während der Arbeitsperiode, 1. dad. gek., daß in einem am Betriebsgefäße befindlichen Abschlußorgan ein Stutzen mit zwei oder mehreren seitlichen Bohrungen, welche Abschlußorgane besitzen,

vorgelagert ist, in welchem Stutzen, durch eine Stopfbüchse von der Außenluft abgeschlossen, ein mit einem Ausblaserohr oder einem Steigrohr versehener, in zwei entgegengesetzten Richtungen bewegbarer Hohlkörper angeordnet ist, dessen seitliche Öffnungen mit den seitlichen Bohrungen des ihn umkleidenden Stutzens in Deckung gebracht werden können. — 2. dad. gek., daß an einer der beiden seitlichen Stutzenöffnungen ein Zuleitungsrohr, für Dampf, Luft, Gas oder Fl. bestimmt, angebracht ist. — 3. dad. gek., daß das Zuleitungsrohr auch an den Gasraum des Betriebsgefäßes selbst angeschlossen ist. (D. R. P. 423603 Kl. 12 g vom 27/6. 1922, ausg. 18/1. 1926.) KAUSCH.

Georges Léon Émile Patart, Frankreich, *Apparate zur Durchführung von katalytischen Gassynthesen unter Druck*. Man verwendet ein wagrecht gelagertes Kontaktrohr u. führt die zur Rk. zu bringenden Gase im Gleichstrom hindurch. (F. P. 598966 vom 25/5. 1925, ausg. 30/12. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Elektrode für die elektrische Gasreinigung* mit netzartig sich überkreuzenden Drähten oder Streifen, die gegebenenfalls durch Stege in einzelne Felder unterteilt ist, dad. gek., daß die einzelnen Drähte oder Streifen an den Überkreuzungspunkten miteinander verbunden sind. (D. R. P. 423656 Kl. 12 e vom 12/12. 1923, ausg. 9/1. 1926.) KA.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Anordnung an elektrischen Gasreinigungskammern*, bei denen der obere Abschlußdeckel quer zur Längsrichtung der Kammer in mehrere Teile unterteilt ist, dad. gek., daß diese Teile zwecks Abdichtung miteinander verschraubt oder auf eine ähnliche leicht lösbare Art miteinander verbunden sind. (D. R. P. 424082 Kl. 12 e vom 30/9. 1924, ausg. 16/1. 1926.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Deutschland, *Niederschlagselektrode für die Gasreinigung*. Die Elektrode wird aus Asbestschiefer, Asbestzement, MgO, MgCl₂ im Gemisch mit Asbest, einem halbleitenden Bindemittel, wie Zement oder Gips, u. einem Faserstoff (Asbest, Schlackenwolle, Holzfasern) hergestellt. (F. P. 599337 vom 11/6. 1925, ausg. 9/1. 1926. D. Prior. 12/6. 1924.) KAUSCH.

Giovanni Cicali, Italien, *Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft durch Verflüssigung*. Durch einen Kompressor wird die Luft angesaugt, komprimiert, dann wird sie in zwei Ströme geteilt, von denen der eine weiter komprimiert wird. Dann gelangt sie durch Wärmetauscher. Der nur zuerst komprimierte Teil der Luft gelangt in einer Expansionsvorr. zur Expansion. In einer Verflüssigungs- u. Rektifikationssäule wird die Luft alsdann weiter verarbeitet. (F. P. 599623 vom 16/6. 1925, ausg. 16/1. 1926. It. Prior. 16/2. 1925.) KAUSCH.

Büttner-Werke Akt.-Ges., Uerdingen, Niederrh., *Vorrichtung zum Rösten und Trocknen von Stoffen* in einem Drehofen mit Umkehrung der Heizgase nach Pat. 413817, gek. durch eine Wärmequelle an jedem Ende des Drehofens. — Es wird hierdurch an Raum gespart, ohne daß die Ausnutzung des Ofens für die wechselnde Wirkungsweise oder Trocknungsart leidet. (D. R. P. 423649 Kl. 82a vom 13/6. 1923, ausg. 9/1. 1926. Zus. zu D. R. P. 413817; C. 1925. II. 1620.) OELKER.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, **Eduard Königs**, Hamburg, und **Josef Stockmann**, Köln-Kalk, *Zellenblech mit Wurfleiste für Trockentrommeln*, dad. gek., daß die Wurfleiste in das flache Blech eingekröpft ist. — Es werden dadurch die durch ungleiche Erwärmung auftretenden Stoffspannungen vermieden. (D. R. P. 423753 Kl. 82a vom 15/7. 1923, ausg. 9/1. 1926.) OELKER.

Widerstand Akt.-Ges. für Elektro-Wärme-Technik, Hannover (Erfinder: **Rudolf Brey**, Langenforth b. Hannover), *Trockenofen mit elektrischer Beheizung*, dad. gek., daß in einem Gehäuse aus Wärmeschutzwänden durch paarweise übereinander angeordnete wagerechte Metallwände einerseits elektr. beheizte Heiz-

kammern, andererseits Kanäle für die Hindurchführung des Trockengutes im Schlangenwege gebildet sind. — Der Trockenofen soll insbesondere zum Trocknen lackierter oder emaillierter Werkstücke für elektr. Leitungen Verwendung finden. (D. R. P. 423650 Kl. 82a vom 26/4. 1923, ausg. 14/11. 1926.) OELKER.

Leopold J. Godniewski, Warschau, *Vorrichtung zum Bewegen von gegebenenfalls feste Bestandteile enthaltenden flüssigen Massen, insbesondere zum Krystallisieren in Bewegung* mit im oberen Behälterteile bzw. an der Behälterwand angeordneten Widerstandskörpern, welche die auf sie treffenden Teile der zu bewegenden M. nach der Behältermitte führen, 1. dad. gek., daß die Widerstandskörper derart angeordnet sind, daß sie sich im Ruhezustande der M., außerhalb dieser befinden u. nur beim Aufsteigen der M. an der Behälterwand infolge der Umlaufbewegung im Bereiche der oberen Masseschicht liegen, wobei die Widerstandskörper in an sich bekannter Weise in der Höhe verstellbar sind u. in gleicher oder entgegengesetzter Richtung zur Umlaufbewegung der M. oder in beiden Richtungen umlaufen können. — 2. dad. gek., daß die Widerstandskörper zwecks Ermöglichung einer Veränderung ihrer Stellung, z. B. mittels Kugelgelenke, beliebig drehbar u. feststellbar angeordnet sind. — 3. dad. gek., daß die Widerstandskörper Durchlässe haben. (D. R. P. 406023 Kl. 12c vom 20/11. 1921, ausg. 15/1. 1926.) KAUSCH.

Antiscale Aktiengesellschaft zur Verwertung industrieller Patente, Schweiz, *Verfahren zum Verwirren der Krystallbildung und Verhindern des Absetzens von haftenden Niederschlägen an Metallflächen*. Die Wände des die Krystalle ausscheidende Fl. enthaltenden Behälters werden der Einw. eines konstanten, variablen oder intermittierenden Magnetfeldes ausgesetzt, wobei ein schwacher elektr. Strom durch die Fl. geschickt werden kann. (F. P. 599188 vom 8/6. 1925, ausg. 6/1. 1926. Tschechoslowak. Prior. 3/7. 1924.) KAUSCH.

Le Gaz Industriel (Société Alsacienne des Anneaux Raschig et le Gaz industriel réunis), *Gewinnung der flüchtigen Produkte bei der Destillation mit überhitztem Dampf im geschlossenen Kreislauf*. Am Ausgang des Ofens oder der Destillationsretorten (für Brennstoffe) werden die entstandenen Gase auf eine Temp. abgekühlt, die niedrig genug ist, die schweren flüssigen Prodd. zu entfernen, die in einem Reiniger abgeschieden werden. (F. P. 599615 vom 15/6. 1925, ausg. 16/1. 1926.) KAUSCH.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Herstellung eines für Hydrierungszwecke geeigneten Katalysators*, dad. gek., daß man Ni- oder Co-Salze bzw. Gemische dieser Salze mit Cu-Salzen in einem basenfreien, gegen Temperaturerhöhungen beständigen u. von sonstigen Fremdstoffen freien, fl. Medium, wie beispielsweise in geschmolzenem Naphthalin, Toluol, Aceton oder deren Hydrierungsprodd., wie Tetrahydronaphthalin, Methylcyclohexan, Isopropylalkohol, reduziert u. den durch den Reduktionsprozeß gewonnenen Katalysator von dem fl. Medium u. den gleichzeitig gebildeten flüchtigen Reaktionsprodd. durch einen Destillationsprozeß trennt. (D. R. P. 424067 Kl. 12g vom 24/9. 1920, ausg. 20/1. 1926.) KAUSCH.

Georges Patart, Frankreich, *Herstellung und Regenerierung von für die Hydrogenisierung von Kohlenoxyden bestimmten Kontaktmassen*. Man verwendet hierzu Zn-Chromate, -Wolframate, -Vanadate, -Manganate usw., die bas. Salze bilden, die wenigstens 2 Äquivalente Zn auf ein Äquivalent der Säure enthalten. (F. P. 599588 vom 25/5. 1925, ausg. 15/1. 1926.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Regenerierung von Adsorptionsmitteln*. Aktive Kohle, Gele usw. werden erhitzt u. aus dem Erhitzungsapp. entfernt, ehe sie mit kühleren Schichten der Adsorptionsmittel in Berührung kommen. (E. P. 242986 vom 10/11. 1925, Auszug veröff. 13/1. 1926. Prior. 12/11. 1924.) KAUSCH.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

R. B. Sayers, *Silicosis bei Bergleuten*. *Silicosis* oder die Phthisis der Bergleute ist eine Krankheit der Lungen, die durch Einatmen von Gesteinsstaub verursacht wird. Si-Staub ist in schwach alkal. Fl. u. somit auch in den Körperfl. etwas l. u. kann das Lungengewebe durch seine giftige Wrkg. beschädigen oder die kleinen Partikel können rein mechan. wirken. Menschen mit *Silicosis* sind für Tuberkulose besonders empfänglich. Die Krankheit hat 3 verschiedene Stadien. (Chem. News 131. 353—54. 1925. Bureau of Mines.) JOSEPHY.

Hans Engel, *Über die Gesundheitsgefährdung bei der Verarbeitung von metallischem Blei mit besonderer Berücksichtigung der Bleilötereie*. (Vgl. ENGEL u. FROBOESE, S. 1479.) Bei Besichtigungen u. Unterss. in 20 Betrieben mit 853 untersuchten Arbeitern ergab sich folgendes: In Betrieben der Kabel- u. Röhrenpresserei und der Bleiwalzerei wurde kein Fall nachweislicher Pb-Schädigung gefunden, ähnlich scheint es bei Stanniolfabrikation zu sein. In 1 Flaschenkapselabrik hatten die Poliererinnen zum Teil Anzeichen von Pb-Aufnahme u. -Schädigung. Bei Herst. von Hartbleiguß erwies sich die Pb-Gefährdung als geringfügig; obwohl die Gießtemp. in einem Betriebe besonders hoch (700—800°) war, trat Bleisaum (nur unter den Gießern) als alleiniges Anzeichen von Pb-Aufnahme auf. Etwas ungünstiger waren die Verhältnisse in einem Betriebe, in dem verbleite Bleche mittels LötKolbenarbeit zur Reparatur von Gasmessern verwendet werden; dafür wird vor allem die B. von Pb-haltigem Staub verantwortlich gemacht. Größer ist die Gefährdung in Bleilötereibetrieben, besonders bei homogener Verbleiung. Nach diesen Erfahrungen ist bei der Kaltbearbeitung von Pb-Erzeugnissen die Gefährdung, die durch Beschmutzung der Hände beim Hantieren mit metall. Pb verursacht wird, als recht gering zu bezeichnen, die Gefährdung durch Pb-haltigen Staub auch nur dort erheblich, wo die mechan. Bearbeitung durch Polieren, Schleifen usw. zur Entstehung eines flugfähigen, bei der Arbeit einatmbaren Staubes Anlaß gibt. Auch beim Gießen u. Schmelzen von Pb. ist die Gefährdung nicht bedingt durch Entstehung u. Einatmung von Pb-Dämpfen, mehr durch Staub von PbO. Dieses bedingt als feiner Nebel auch hauptsächlich die größere Gefährdung in der Löterei (vgl. l. c.). Die möglichen u. notwendigen Schutzmaßnahmen werden besprochen. (Arbb. a. d. Reichsgesundheitsamt 56. 441—84. 1925. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

H. Dold, *Die Chinin-Idiosynkrasie der Haut bei gewerblichen Arbeitern*. Die in der Literatur bisher nur gelegentlich erwähnte Erscheinung, daß bei einzelnen mit der Herst. von Chinin u. Chininpräparaten beschäftigten Personen Hauterscheinungen, meist an den unbedeckten Körperteilen, auftraten, wurde in den Behringwerken eingehender untersucht, zur Ergänzung der dortigen Erfahrungen auch in Chininfabriken Umfrage gehalten. Die Hauterscheinungen werden hauptsächlich durch Chininstaub u. pulverförmige Präparate hervorgerufen, wahrscheinlich durch unmittelbare Reizwrkg. auf die Haut. Die Fernhaltung der empfindlichen Personen von jeder Berührung mit derartigen Präparaten scheint das einzige Schutzmittel zu sein. (Arch. f. Hyg. 96. 167—71. 1925. Marburg [Lahn]) SPIEGEL.

Yandell Henderson, *Die Absorption und Ausscheidung flüchtiger Substanzen durch die Lunge: Empfindungslähmung, Vergiftung durch Gase und Dämpfe in industriellen Betrieben, Behandlung von Erstickungserscheinungen*. Das Zustandekommen, der Nachweis u. die Behandlung erfolgter Schädigungen durch Einatmen giftiger Gase, besonders von CO, in techn. Betrieben werden eingehend geschildert. (Brit. Medical Journal 1926. I. 41—46. Yale, Univ.) FRANK.

W. E. Gibbs, *Das Problem der Staubexplosionen in der Industrie*. (Chem. Age 13. 372—73. 1925. — C. 1926. I. 752.) JUNG.

—, *Apparat zum elektrischen Erhitzen und Verdampfen*. Der App. zum Erhitzen u. Verdampfen feuergefährlicher Fl. besitzt Glühlampen als Heizkörper, so daß er jeder Netzspannung angepaßt werden kann. Hersteller: Firma LUDWIG MOHREN, Aachen. (Chem.-Ztg. 50. 49.) JUNG.

H. Engelhard, *Die physikalischen und chemischen Grundlagen des gewerblichen Atemschutzes*. Die Abfangung von Gas- u. Nebelteilchen in Atemschutzfiltern läßt sich in zwei Teilprozesse zerlegen, nämlich 1. die Wanderung der Teilchen an die Filterwand, u. 2. ihre mechan., adsorptive oder chem. Bindung an diese. Teilprozeß 1 wird von der Beziehung zwischen Schichtdicke, Porenweite u. Teilchengröße (Brownscher Bewegung) u. von den Strömungsverhältnissen beherrscht, Teilprozeß 2 von der Kapazität des Filters, der Festigkeit der Bindung u. der Geschwindigkeit des Bindungsvorganges. Die Überlegungen werden durch Verss. belegt. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 590—93. 1925.) HEIMANN.

Hack, *Über Entnebelungs-Anlagen*. Beschreibung von Entnebelungs-Anlagen u. Berechnung des Frischluft- u. Wärmebedarfs u. der Unkosten an einem Beispiel. (Chem.-Ztg. 49. 1054—56. 1925.) JUNG.

Hampel, *Herabminderung der Brandgefahr in Lackfabriken*. Anweisungen für leicht durchführbare Verhütungs- u. Löschmaßnahmen. (Farbe u. Lack 1925. 620. Magdeburg.) SÜVERN.

René Perdu, Frankreich, *Abscheidung von Staub* aus Luft oder Gasen in einem mit Widerständen versehenen Kanal von wechselndem Querschnitt unter Abschwächung des Luftstromes. (F. P. 597 281 vom 28/4. 1925, ausg. 17/11. 1925.) KAU.

IV. Wasser; Abwasser.

Kurt Meerbach, *Mammutfilter für Rohrbrunnen*. Verwendung eines besonders gebauten Saugstückes der Firma A. BORSIG, Berlin-Tegel am Saugrohrende der zum Auswaschen wasserführender Sand- u. Kiesschichten sowie Gesteinsspalten dienenden Pumpen. Durch stufenweises Abpumpen kleiner Filterlängen wird durch große Einstömungsgeschwindigkeit des W. starke Spülwrkg. erzielt u. feiner Sand mit hinweggesaugt, so daß nur grobkörniges Gut das Filter unmittelbar umlagert. Dadurch kann die Maschenweite des Filters größer gewählt u. so längere Lebensdauer des Brunnens erreicht werden. Die so hergestellte, das Filterrohr in weitem Umkreise umgebende, gut wasserdurchlässige Schicht wird als „Mammut“-Filter bezeichnet. Herstellung eines Kiesschüttungsbrunnens mit Mammutfilter u. Ergebnisse ausgeführter Anlagen. (Gas- u. Wasserfach 69. 11—13. Berlin.) WOLFFRAM.

J. H. Vogel, *Das Verhalten von Chlormagnesium im Kesselspeisewasser*. Krit. Betrachtungen zu den Verss. des Materialprüfungsamtes, über das Verh. von Fe, Rotguß u. Messing gegenüber den in Kaliabwässern enthaltenen Salzen, denen zufolge *Mg-Salze* für den Dampfkessel gefährlich seien, was Vf. nicht für erwiesen ansieht. Die Unterss. von SCHWALBE u. SCHEPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1354; C. 1925. II. 1019) werden wiedergegeben. (Kali 19. 393—96. 1925. Berlin.) ULMANN.

de Grahl, *Bekämpfung von Kesselstein- und Rostbildung*. Das neue *Riwag-Wassertransformationsverf.* (Ritschel Wassertransformatoren-Gesellschaft Duisburg) verhindert die Kalkausscheidung in Kesseln von Warmwasserversorgungsanlagen dadurch, daß in dem W. eine zum Bestehen der Bicarbonate erforderliche Menge von zugehöriger freier Kohlensäure durch Zusatz kleiner Mengen einer „gelösten Chlorverb.“ neu gebildet wird; durch diesen Zusatz wird ein Teil der Bicarbonate in Chloride umgewandelt, so daß die frei werdende CO₂ dann zur Sicherung des Bestandes der restlichen Bicarbonate in zugehörige CO₂ verwandelt wird. — Rosterscheinungen werden durch Zuführung eines basischen Mittels beseitigt, wobei nur

die angreifende CO₂, nicht aber die zugehörige freie CO₂ neutralisiert werden soll. (Gesundheitsingenieur 49. 45—46. Berlin-Zehlendorf-West.) SPLITTGERBER.

J. P. O'Callaghan, *Wasserenthärtung für Abhitzkessel nach dem „Permutit“-Basenaustauschverfahren*. Nachteile der Kalk-Sodaenthärtung, Beschreibung des „Permutit“-Verf., Hervorhebung der großen Beständigkeit, Widerstandsfähigkeit u. Reaktionskraft der natürlichen Permutite, Verh. von hartem W. in Abhitzkesseln u. Ergebnisse der ausgedehnten Enthärtungsverss. mit „Permutit B“ im Laboratorium der Bournemouth Gas and Water Company sowie der daraufhin dort ausgeführten Enthärtungsanlage. (Gas Journ. 172. 791—92. 1925.) WOLFFRAM.

W. Lohmann, *Einwandfreies Wasser für die Mineralwasserindustrie*. Die Arbeit begründet die Notwendigkeit der Verwendung von einwandfreiem W. in der Mineralwasserindustrie u. gibt Hinweise elementarster Art zur Probenentnahme u. Unters. (Ztschr. f. ges. Mineralwasser- u. Kohlensäure-Ind. 30. 411—12. 429—30. 445—46. 461—62. 477—78. 493—94. 509—10. 526—27. 573—74. 589—90. 1924. Berlin-Friedenau.) SPLITTGERBER.

F. Sierp, *Eine Laboratoriums-Versuchsanlage für belebten Schlamm*. Der für Laboratoriumsverss. geeignete u. unter Beigabe von 4 Abbildungen eingehend beschriebene App. kann von der Firma W. FEDDELER, Laboratoriumsbedarf, Essen, bezogen werden. (Gesundheitsingenieur 49. 46—47. Essen, Ruhrverband.) SPL.

F. Sierp, *Die Beseitigung des überschüssigen belebten Schlammes bei der Abwasserreinigung*. Die Beseitigung der großen Mengen stark wasserhaltigen (98 bis 99% H₂O) Schlammes, der wegen seines kolloiden Zustandes sehr schwer entwässert werden kann, hat bisher große Schwierigkeiten u. Kosten verursacht. Erst nach Lösung dieser Frage kann das als Abwasserreinigungsverf. zweifellos beste Verf. der Schlammbelebung auch in Deutschland Eingang finden. Die Verss. des Vfs. ergeben, daß die zuerst von IMHOFF vorgeschlagene Art der *Ausfaulung* des belebten Schlammes nicht nur überhaupt möglich ist, sondern auch das ganze Verf. für deutsche Verhältnisse wirtschaftlich gestaltet. (Sep. 27 Seiten. 1925. Verlag Wasser. Berlin-Dahlem.) SPLITTGERBER.

Carl Bochter, *Über die Kläranlage der Bleicherei und Appreturanstalt A.-G. Offenhausen, Bayr. Schwaben*. (Gesundheitsingenieur 48. 658—60. 1925. — C. 1926. J. 1258.) HÜCKEL.

Bach, *Laboratoriumsversuche über den anaeroben Abbau des Klärschlammes*. (Forts. von S. 1687.) Verss. über die Zers. von frischem Klärschlamm unter W. in offenem Gefäß unter täglicher Zufuhr frischer Schlammengen mit u. ohne täglichem Aufrühren des Bodensatzes. Qualitative u. quantitative Analyse der Gase, der mineral. u. organ. Stoffe. Die Verss. ergeben u. a. die Bedeutung der „Schlammimpfung“. Weder die künstliche Schlammbelebungs- noch der Wasseraustausch bringen diejenige Beschleunigung des Ausfauvorganges mit sich, die durch Zusatz von Material, welches bereits die anaerobe Zers. durchgemacht hat u. daher reich an spezif. Bakterien ist, ohne irgendwelche sonstige Hilfsmittel erreicht werden kann. (Gesundheitsingenieur 48. 653—58. 1925. Essen, Emschergenossenschaft.) HÜCKEL.

J. C. Baker, *Chlor bei der Schmutz- und Abwasserbehandlung*. Beschreibung einer techn. Chlorierungsanlage zur Reinigung von Schmutz- u. Abwasser. (Ind. and Engin. Chem. 17. 1059—60. 1925. Newark [N. Y.]) GRIMME.

Otto Mohr, *Der „OMS“-Reiniger, ein neues Klärverfahren für die Abwässer der Industrie*. (Wchbl. f. Papierfabr. 57. 21—22. Wiesbaden. — C. 1926. I. 1258.) RÜHLE.

H. W. van Urk, *Zur Chloridbestimmung in Wasser nach Mohr*. (Vgl. WINKLER, Ztschr. f. anal. Ch. 53. 359; C. 1914. II. 162, KOLTHOFF, Pharm. Weekblad 54. 612; C. 1917. II. 425). Bei der Methode darf eine bestimmte Konz. der CrO₄-Ionen nicht überschritten werden, da sonst Ag₂CrO₄ zu früh ausfällt. Zu 100 cem W.

sind 2,9—0,13 ccm einer 10%ig. K_2CrO_4 -Lsg. zu geben. Ferner muß das W. neutral reagieren, am besten entsprechend $p_H = 9$. Gegen Rosolsäure sauer reagierendes W. ($p_H = 7$) wird am besten mit verd. $NaHCO_3$ -Lsg. neutralisiert bis Phenolphthalein kaum rosa gefärbt wird. Schütteln mit MgO macht zu alkal., bei Neutralisation mit Soda kann Ag_2CO_3 früher als AgCl ausfallen. (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 281—88. 1925. Marinehospital Helder, Holland.) R. SCHMIDT.

L. Horowitz-Wlassowa, *Eine vereinfachte Methode der Bestimmung des Coli-Titers eines Wassers*. Vf. benutzt das Verf. von SALUS u. HIEN (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 90. 286; C. 1923. IV. 358), gleichzeitige B. von Gas u. Indol in geeignetem Nährboden, dem er statt der von jenen benutzten Glucose aber Lactose zugibt, weil mit dieser unter 200 untersuchten aeroben W.-Bakterien nur B. coli unter B. beider Prodd. reagierte. Kontrolle auf Drigalski- oder Endoplatten bleibt wegen des möglichen V. von Kombinationen, die beide Prodd. erzeugen können, notwendig. (Arch. f. Hyg. 96. 262—64. 1925. Orenburg, Chemico-Bakteriolog. Inst.) SPIEGEL.

M. E. Stas, *Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes in Gegenwart von Nitriten*. Die Methode von ALSTERBERG (Biochem. Ztschr. 159. 36; C. 1925. II. 1084) wird besonders für Abwässer empfohlen. (Chem. Weekblad 22. 584—85. 1925. Utrecht, Centraal-Lab.) GROSZFELD.

V. Anorganische Industrie.

Fritz Hildebrandt, *Salpetergewinnung in Deutschland vor 200 Jahren. Ein Beitrag zur Geschichte der Chemie*. Vf. teilt ein Edikt von Friedrich Wilhelm I. über die Salpetergewinnung mit. Es geht daraus hervor, daß eine Art Zunft der Salpetersieder bestanden hat. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 90—92. Hannover.) JUNG.

P. Budnikow, *Zur Kenntnis der Hydratation des totgebrannten Calciumsulfats*. Es wurden Verss. über Hydratation von Naturanhydrit angestellt, der sich bekanntlich als Pulver mit W. nicht zu einer festen M. abbindet. Als Katalysatoren wurden versucht: NaOH, $NaHSO_4 \cdot H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, CaO, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, HCl, Fe_2O_3 u. Eisen. Eine wesentliche Beschleunigung der Hydratation trat bei HCl u. bei $NaHSO_4 \cdot H_2O$ ein. Fe_2O_3 u. Eisen wirkten überhaupt nicht ein. Die Einw. ist katalyt. Von großem Einfluß ist die Korngröße. Die Hydratation wird auf B. komplexer Salze zurückgeführt, die später unter B. von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ zerfallen. (Tonind.-Ztg. 50. 99 bis 100. 123—25.) SALMANG.

A. Werner, *Synthetische Edelsteine, ihre Herstellung und technische Verwendung*. Zusammenfassender Überblick über die Verff. zur Darst. der synthet. Edelsteine, namentlich der verschiedenen Korunde u. Spinelle, deren Eigenschaften u. techn. Verwendung weiterhin geschildert werden. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 45. 579 bis 585. 1925. Charlottenburg.) BÖTTGER.

Max Buchner, Deutschland, *Fluorwasserstoffsäure*. Das Gemisch von HF u. H_2SiO_3 , das von der Zers. von SiO_2 u. F enthaltender Stoffe herrührt, wird mit SiF behandelt; die sich dabei bildende H_2SiF_6 wird mittels eines Fluorids in reine HF u. ein kieselflußsaureres Salz übergeführt. (F. P. 599 080 vom 2/6. 1925, ausg. 4/1. 1926. D. Prior. 2/6. 1924.) KAUSCH.

Atmospheric Nitrogen Corporation Solvay, übert. von: Fredrick W. de John, New York, *Reinigen der Gasmischung für die Ammoniaksynthese*. (Can. P. 248 515 vom 28/4. 1924, ausg. 7/4. 1925. — C. 1926. I. 1264.) KÜHLING.

Giacomo Maria Lombardo, Deutschland, *Zersetzen reduzierbarer Körper*. Natürliche Phosphate u. dgl. werden mit Kohle oder dgl. gemischt unter Luftabschluß erhitzt u. die entstehenden flüchtigen Reduktionsprodd. werden zur Er-

zeugung von Hitze in unmittelbarer Nähe der Reaktionszone durch eingblasene Luft verbrannt. (F. P. 599285 vom 9/6. 1925, ausg. 8/1. 1926.) KAUSCH.

Otto Faust, Premnitz, Kr. Westhavelland, *Herstellung konzentrierter, kolloider Arsensulfidlösungen* durch Einwirkenlassen von H_2S auf Lsgg. von As_2O_3 , dad. gek., daß man hierbei Lsgg. von As_2O_3 in reinem Glycerin oder in Mischungen von Glycerin mit W. gegebenenfalls in Ggw. eines Schutzkolloides verwendet. (D. R. P. 424141 Kl. 12i vom 11/1. 1925, ausg. 18/1. 1926.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Silicofluoride und Fluoride*. Schwer l. Fluorid (CaF_2) wird mit SiO_2 , mit Alkali oder Erdalkalisalzen, die schwer l. Silicofluoride bilden, u. Säuren, die mit den Metallen der Fluoride l. Salze bilden, gemischt. Die erhaltenen Silicofluoride werden mit Alkali verbb. in Alkalifluoride übergeführt. (F. P. 599278 vom 9/6. 1925, ausg. 8/1. 1926. D. Prior. 10/6. 1924.) KAUSCH.

Hermann Hillebrand, Friedrichshagen, *Darstellung von Kohlenoxyd aus Kohlensäure*. 1. Anwendung des durch Pat. 422999 geschützten Verf. zur Darst. von CO aus CO_2 . — 2. dad. gek., daß die Umsetzung in zwei Stufen, nämlich in der ersten nur teilweise, in der zweiten jedoch prakt. vollständig erfolgt, wobei der schon umgesetzte Anteil der ersten Stufe als hauptsächlicher Träger der Reaktionswärme bei der zweiten Umsetzung dient. (D. R. P. 423945 Kl. 12i vom 1/3. 1924, ausg. 14/1. 1926. Zus. zu D. R. P. 422999; C. 1926. I. 1750.) KAUSCH.

Giovanni Cicali, Italien, *Wasserstoff*. Wassergas o. dgl. wird von der CO_2 , dem S u. anderen Verunreinigungen befreit u. alsdann komprimiert, gekühlt, durch einen Wärmeaustauscher geschickt u. mit Hilfe von fl. N_2 vom CO befreit, so daß reiner H_2 gewonnen wird. (F. P. 599614 vom 15/6. 1925, ausg. 16/1. 1926. It. Prior. 16/2. 1925.) KAUSCH.

A. F. Meyerhofer, Zürich, *Alkalicarbonate und -hydrate*. Man läßt NaF auf $CaCO_3$ einwirken, das gebildete Na_2CO_3 scheidet man von dem CaF_2 u. behandelt letzteres in verd. HCl mit NaCl u. dem Salz einer komplexen Säure (außer komplexen HF-Säuren), z. B. TiF_4 . Das erhaltene Na-Ti-Fluorid wird erhitzt, man erhält wieder NaF u. TiF_4 . (E. P. 243990 vom 24/7. 1924, ausg. 31/12. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabriken Kunheim & Co. A.-G., Berlin, *Herstellung von Natriumsulfid oder ähnlichen Chemikalien in Körpern von vorausbestimmbarer Form und Größe*. (D. R. P. 424193 Kl. 12i vom 2/5. 1924, ausg. 18/1. 1926. — C. 1925. II. 969.) KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Köln, übert. von: **Friedrich Rüsberg**, Mannheim, *Alkalithiosulfat*. Na_2S enthaltende Lsgg. werden in Ggw. von Na_2SO_3 mit einem Gas behandelt, das 32% (Vol.) SO_2 aufweist. (A. P. 1567755 vom 28/5. 1925, ausg. 29/12. 1925.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Festes Calciumnitrat*. Man verwendet hierzu $Ca(NO_3)_2$ -Lsgg., die NH_4NO_3 oder anderes gebundenes NH_3 enthalten u. schnell festes Nitrat abscheiden. (F. P. 599487 vom 12/6. 1925, ausg. 13/1. 1926. D. Prior. 27/10. 1924 u. 13/2. 1925.) KAUSCH.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Leopoldshall-Staßfurt, *Darstellung von Thenardit aus Chlornatrium und schwefelsaurer Magnesia* ohne Anwendung von Kälte, dad. gek., daß man ein Natrium-Magnesiumsulfat-Doppelsalz herstellt, dieses in $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ u. $MgSO_4$ zers. u. dann das $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ durch NaCl bei bestimmter Temp. entwässert. (D. R. P. 424083 Kl. 12i vom 21/4. 1921, ausg. 14/1. 1926.) KAUSCH.

Dow Chemical Co., Midland, Michigan, übert. von: **Paul Cottringer** und **William R. Collings**, Midland, *Wasserfreie Magnesiumchloride*. Man bringt nach u. nach Teile der Außenfläche einer sich drehenden innen geheizten Trommel mit der

zu entwässernden Lsg. des $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in Berührung u. leitet gleichzeitig Ströme von Heizgasen verschiedener Hitzegrade über die sich bildenden Häutchen an den gegenüber liegenden Seiten einer vertikalen, durch die Achse der Trommel gehenden Ebene, worauf man das Häutchen entfernt. (A. P. 1567317 vom 1/4. 1921, ausg. 29/12. 1925.) KAUSCH.

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. an: **C. Arnold**, Southampton, *Magnesiumchlorid*. Man mischt die n. Krystalle des $MgCl_2$ -Hydrats mit teilweise entwässertem Chlorid ($MgCl_2$, $2H_2O$), beide in fester Form, erhitzt dann das Gemisch in einem Strome h. Verbrennungsgase auf 115° u. steigert die Temp. bis 350° . (E. P. 243978 vom 27/5. 1925, ausg. 31/12. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Herstellung reiner schwefelsaurer Tonerde*, dad. gek., daß aus Ton, Bauxit oder ähnlichen Al_2O_3 -Verbb. in bekannter Weise durch Aufschließen mittels HCl erhaltenes reines kristallisiertes $AlCl_3$ bei erhöhter Temp., z. B. bis 115° , mit konz. H_2SO_4 ohne Anwendung eines erheblichen Überschusses umgesetzt wird. (D. R. P. 424129 Kl. 12m vom 20/4. 1919, ausg. 18/1. 1926.) KAUSCH.

Richard Moldenke, Watchung, N. J., und **Wilhelm Schumacher**, Berlin, *Aluminiumsulfat*. Man erhitzt Bauxit, Kaolin, Ton u. dgl. mit H_2SO_4 bei einer Temp., die über dem Kp. der letzteren liegt u. bläst Luft zur Oxydation des in den Rohstoffen enthaltenen Fe ein. (A. P. 1567610 vom 10/1. 1923, ausg. 29/12. 1925.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

W. Steger, *Einrichtung und Betriebsführung neuzeitlicher keramischer Fabriken in Nordamerika*. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 6. 202—21. 1925.) SALMANG.

W. M. Myers, *Vorglühung als Hilfe beim Mahlen*. Verss. zeigten wenig Unterschied, wenn Quarz nur gebrannt u. wenn er gebrannt u. in W. abgeschreckt wurde. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 839—42. 1925.) SALMANG.

O. Parkert, *Die Irisation von Glaswaren auf kaltem Wege*. Rezepte zur Herst. von Iriswaren. (Sprechsaal 59. 25.) SALMANG.

W. Funk, *Einiges über Muffelfarben*. Die von deutschen Fabriken erzeugten Farben werden denen des Auslands als gleichwertig erachtet. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 6. 221—28. 1925. Meißen.) SALMANG.

B. F. Sherwood, *Eine Methode zur Bestimmung der Lebensdauer einer Kapsel*. Berechnung der Lebensdauer einer Kapsel. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 6. 244—45. 1925.) SALMANG.

G. S. Fulcher, *Analyse neuer Messungen der Viscosität von Gläsern*. II. (I. vgl. Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 339; C. 1925. II. 971.) Die kürzlich von S. ENGLISH (J. Soc. Glass Tech. Trans. 9 [1925] 83) angegebenen Viscositätsmessungen werden hier nach der vom Vf. früher (l. c.) angegebenen Methode analysiert. 1. Serie: $6SiO_2$, $1,2Na_2O$, $0,8(CaO + MgO)$. Die Temp., bei der die Differenz zwischen der Viscosität eines Glases u. der Viscosität von $6SiO_2$, $2Na_2O$ bei derselben Temp. eine scharfe Biegung macht, wird Aggregationstemp. T_A genannt. Sie scheint der Entglasungstemp. zu entsprechen. T_A erreicht ein scharfes Minimum bei $6SiO_2$, $1,15Na_2O$, $0,45MgO$, $0,39CaO$. Bei anderen Temp. liegt bei dieser Zus. ebenfalls ein Minimum für die Viscosität. Bei den Serien $6SiO_2$, $1,1Na_2O$, $0,9(CaO + Al_2O_3)$ verlaufen die Kurven ähnlich. T_A erreicht ein scharfes Minimum bei der Zus. $6SiO_2$, $1,11Na_2O$, $0,81CaO$, $0,14Al_2O_3$. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 789—94. Corning [N. Y.]. 1925.) SALMANG.

L. J. Buttolph, *Verbindungen von Quarz mit Glas und Metall*. Vf. bringt eine Übersicht über die bisher in Verwendung gekommenen Methoden. Metalle, vor allem Elektrodendrähte gasdicht u. in temperaturbeständiger Weise mit Quarz

zu verbinden. Es kommen hauptsächlich quecksilbergedichtete Durchführungen von Invar, Wolfram u. Platindrähten in Betracht, die unter Umständen mit Blei oder Silberchlorid gedichtet sind. Ferner berichtet Vf. über die Verbindungsmöglichkeit von Glas mit Quarz; dies läßt sich mittels einer, kontinuierlich in ihrer Zus., ihrem F. u. Ausdehnungskoeffizienten variierenden Serie von Quarzgläsern u. Gläsern bewerkstelligen. (Journ. Opt. Soc. America 11. 549—57. 1925; Hoboken, Cooper Hewitt Electr.-Comp.)

FRANKENBURGER.

Hackeloer-Köbbinghoff, *Die Verunreinigungen des gebrannten Porzellans*. Biotit u. Chloritglimmer sind wegen der B. von Flecken im Porzellan vorher aus den Pegmatiten auszusortieren. Magnetscheidung von Eisen, das beim Mahlen in die Rohstoffe gelangte, ist unerlässlich. Algenhaltiges W. läßt Flecken beim Brennen zurück. Filtration des W., zweckmäßig durch Permutit, ist erwünscht. Da sich beim Lagern der Porzellaumasse dieselben Algen bilden, ist die Ablagerung bei blauem Licht vorzunehmen, bei dem die Vegetation aufhört. Das Abstauben der verglühten Scherben soll nur mit vorher entölter u. entstaubter Druckluft erfolgen. Beim Brand können stark reduzierende Feuergase Kohlenstoff abscheiden oder in den Scherben eintreten, wenn er grobes Korn hat. Deshalb ist Feinmahlung nötig. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 6. 236—41. 1925. Köppelsdorf (Thür.)

SALMANG.

R. Rieke, *Über den Zusammenhang zwischen der Konstitution des Porzellans und seinen Eigenschaften*. Die glasige Grundmasse bildet den Hauptbestandteil der Porzellane, bei Hartporzellan 43%. Zuss.: 78—86% SiO₂, 11—8 Al₂O₃, 10—6 K₂O, ähnlich der von schwer schmelzbaren Porzellanlasuren. Dasjenige Porzellan ist das beste, das eine glasige Grundmasse von niedrigem Ausdehnungskoeffizienten enthält, also eine tonerde- u. kieselsäurereiche Grundmasse, wenig freien Quarz u. feinste, in dem Scherben gleichmäßig verteilte Mullitkristalle enthält. Zur Erzielung einer guten Transparenz ist eine klare Grundmasse u. wenig Mullit erwünscht, der in großen Kristallen vorliegt. Das Wachstum der Mullitkristalle kann durch Minderung der Viscosität der Grundmasse durch Zusatz von Oxyden herbeigeführt werden. Es gelang Vf. nicht, eine wesentliche Herabsetzung des Ausdehnungskoeffizienten der Grundmasse durch Zusätze zu erzielen. Gutes Hartporzellan soll nur wenig u. kleine Quarzkörner u. Mk. zeigen. Mullit kann gleichmäßig in feinen Nadeln u. in Nestern auftreten. Die Zuss. der Grundmasse u. die Korngröße des verwendeten Kaolins dürften für die Größe der Mullitkristalle ausschlaggebend sein. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 6. 144—52. 1925. Berlin, Staatl. Porzellan-Manuf.)

SALMANG.

R. Rieke und K. Samson, *Versuche über die Transparenz von Porzellan*. Die Transparenz wird durch Erhöhung der Brenntemp. erhöht. Bei verschiedener rationeller Zus. ist die Transparenz am größten bei den Massen, die die meiste glasige Grundmasse aufweisen. Massen mit verschiedenen Kaolinen zeigen abweichende Transparenz, wobei sich Kaoline gleichen oder ähnlichen Vork. ähnlich zu verhalten scheinen. Verschiedene Kieselsäurevork. zeigen bei gleicher Zus. abweichende Transparenz der damit hergestellten Massen. Am besten ist norweg. Gangquarz. Die Transparenz nimmt ferner zu mit zunehmender Mahlfeinheit der Kieselsäure. Pegmatite verhalten sich teils besser, teils schlechter wie ein entsprechendes Gemenge von reinem Feldspat u. Hohenbockaer Sand. Am besten war Tirschenreuther Pegmatit. Geringe Zusätze von Kalk u. Magnesia erhöhen die Transparenz, Eisenoxyd wirkt nachteilig. Vorheriges Zusammenschmelzen des Feldspates mit dem Quarz lieferte Massen von ungewöhnlich hoher Transparenz. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 6. 189—202. 1925. Berlin, Staatl. Porzellan-Manuf.)

SALMANG.

Brunow, *Messen von Temperaturdifferenzen im Porzellanrunden mit Hilfe von Segerkegeln — ein Beitrag zur Umbenennung der Segerkegel*. Vf. tritt vom Standpunkt

des Feinkeramikers gegen die Umbenennung ein. Die Temperaturverteilung im Brennofen läßt sich durch Segerkegel ausgezeichnet ermitteln. (Sprechsaal 59. 59 bis 60. Saalfeld.) SALMANG.

Jakob Klug, *Umbenennung der Segerkegel*. Vf. spricht sich vom Standpunkt der Herst. keram. Waren gegen die Umbenennung der Segerkegel nach Temperaturgraden aus. (Sprechsaal 59. 21—22.) SALMANG.

J. Spotts Mc Dowell, *Mineralogie der Tone*. I. u. II. Mitt. Besprechung der einzelnen Mineralien mit Bibliographie u. verschiedener Methoden der rationellen Analyse. Ein Hauptfehler besteht darin, daß die Berechnung des Alkalis auf Feldspat statt auf Glimmer bezogen wird, da dieser in den Tonen häufiger vorkommt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 55—60. 61—65.) SALMANG.

O. C. Ralston, B. D. Pike und L. H. Duschak, *Plastische Magnesia*. Zur Herst. von Sorelzement geeignete plast. Magnesia ließ sich bisher nur aus kalkfreiem Ausgangsmaterial gewinnen, da die Anwesenheit von freiem CaO die Basizität zu hoch treibt. Vf. konnten durch Überleiten von CO₂ bei Temp. oberhalb der Dissoziationstemp. des MgCO₃, jedoch unterhalb der des CaCO₃, den freien Kalk quantitativ in CaCO₃ überführen. Nach diesem Verf. läßt sich sogar Dolomit als Ausgangsmaterial für Sorelzement benutzen. Hinweis auf nähere Angaben im Bulletin 236 des U. S. Bureau of Mines. (Journ. Franklin Inst. 201. 117 bis 118.) HEIMANN.

Baykoff, *Über die Theorie der Erhärtung des hydraulischen Zements*. Die Zemente gehen bis zu ihrem Erhärten verschiedene Stadien durch. Beim Anrühren mit W. lösen sich zunächst die verschiedenen Komponenten bis zur Sättigung, dann gehen sie in kolloidalen Zustand über. Dies entspricht dem Beginn des Festwerdens. Zuletzt kristallisiert das Gel, was das eigentliche Festwerden bedeutet. Vf. konnte diese Zustände experimentell verfolgen. Wird CaSO₄ · $\frac{1}{2}$ H₂O mit W. unter dauerndem starkem Rühren versetzt, so wird die ganze Lsg. zu einer fl. M., welche dem gelatinösen SiO₂ ähnlich ist u. kristallisiert allmählich. Beim Zufügen von (NH₄)₂SO₄ oder K₂SO₄ geschieht der ganze Vorgang in 2—3 Min. Beim Zement verläuft diese Umsetzung ganz allmählich. 30—50 g Zement in 1 l W. werden dauernd stark gerührt. Nach einigen Tagen erscheinen voluminöse Flocken, die sich langsam niedersetzen. Zugleich beginnen sich an den Glaswandungen kleine Kryställchen zu bilden, welche sich im Laufe der Zeit stark vergrößern. Vf. hat dieses Verh. auch analyt. verfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 128—29.) ENSZLIN.

G. R. Shelton, *Die Einwirkung von Natrium- und Magnesiumsulfat auf Calciumaluminat*. (Vgl. S. 209). Vf. stellt die Ca-Aluminate 5CaO·3Al₂O₃, CaO·Al₂O₃ u. 3CaO·5Al₂O₃ her, die wichtige Bestandteile vom Zement sind, u. untersucht den Einfluß von Sulfatlsgg. auf diese Substanzen. Es bilden sich unter der Einw. von Na₂SO₄-Lsgg. in allen Konz. u. von MgSO₄-Lsgg., die eine geringere Konz. als 0,1 m haben, Sulfoaluminat. MgSO₄ in stärkeren Konz. liefert als einziges kristallin. Prod. CaSO₄. Bei Verwendung von hydratisierten Aluminaten u. sehr verd. Sulfatlsgg. tritt die B. von Sulfoaluminat in besonders großer Menge ein. Gele, die die Aluminatkrystalle umgeben, verhindern die weitere Einwrkg. von Sulfatlsgg., besonders bei MgSO₄, wobei das Gel z. T. aus Mg(OH)₂ zu bestehen scheint. Die Schutzwrgk. des Gels ist am kräftigsten bei starken Sulfatlsgg. u. hohem Al-Gehalt des Aluminats. Bei der Behandlung der hydratisierten Aluminate mit verd. Sulfatlsg. konnte das Auftreten von hydratis. Tricalciumaluminat beobachtet werden, im Gegensatz zu den kristallisierten Aluminaten, bei denen die B. dieser Substanz nicht bemerkt wurde. Die Refraktionsindizes der Sulfoaluminat wurden gemessen zu $\gamma_{(\max.)} = 1,463 \pm 0,003$ u. $\alpha_{(\min.)} = 1,461 \pm 0,003$. (Ind. and Engin-Chem. 17. 1267—70. 1925. Saskatoon, Canada, Univ. of Saskatchewan.) HANTKE.

J. H. Kruson und C. A. Smith, *Herstellung und physikalische Eigenschaften von Trockenpressziegeln*. Beschreibung der Herst. von solchen Ziegeln, Aufzählung der Unterschiede von den feucht geformten. Ihre Vorteile sind: Gleichförmige Größe, geringe Splitterung, höhere Feuerfestigkeit, geringe Wärmeleitfähigkeit, geringe Herstellungskosten. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 829—33. 1925. Mexico, Mo.) SALM.

Mohr, *Über die Einwirkung von Ammonsalzlösungen auf Beton*. Die Emscher-genossenschaft u. die Badische Anilin- u. Sodafabrik haben gemeinsam großzügige Unterss. über Einw. von verd. Säuren u. Ammonsalzlsg. auf Beton durchgeführt. Die schädigende Wrkg. beruht auf Entkalkung. Schädlich sind Säuren, Ammonsulfat, Nitrat u. Chlorid. Ammoniakwasser, Ammoncarbonat-, Harnstoff- u. Gipslsg. lassen nach 1½-jähriger Lagerung keine Schädigung erkennen. Ein brauchbarer Zement müßte den Typ des Schmelzements oder der organ. Zemente vom Prodorittyp haben. (Der Bauingenieur 6. 10 Seiten. 1925. Sep.) SALMANG.

Charles A. Smith, *Die Arbeitsbedingungen des offenen Herdes in ihrer Auswirkung auf die Lebensdauer der feuerfesten Steine*. Saure Öfen halten 1000 Erhitzungen aus, weil die sauren Steine wenig schlacken u. wenig Flußmitteldämpfe in der Ofenatmosphäre sind. Bas. Öfen halten 300 Erhitzungen aus. Besprechung der Korrosionen an den Einzelteilen bei Schlacken versch. Zus. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 833—38. 1925. Bethlehem, Pa., Lehigh University.) SALMANG.

Ralph A. Sherman, P. D. Helser, H. W. Brooks und G. A. Bole, *Vorläufige Richtlinien für die Untersuchung von feuerfesten Materialien*. Das Bureau of Mines u. 18 Gesellschaften führten Unters. über die Lebensdauer von feuerfesten Material in Dampfkesselfeuerungen aus. Besprochen werden die Schmelz-erscheinungen, Formänderungen unter Belastung, Splitterung durch Temperaturwechsel, Schlackenangriff bei verschiedenen Steinen u. Schlacken, Fehler im Stützmauerwerk, therm. Ausdehnung u. Zusammenziehung, dauernde Volumänderungen u. Konstruktion der Feuerraumwände. Die Zahl der verbrauchten Steine für 1 Bill. B. T. U. (0,252 Bill. WE.) wird für einige Kohlen angegeben. Sie schwankt von 7,5 bei Anthrazit bis zu 34 bei Fett- u. Magerkohlen mit niedrigem Schlacken-F. Bei Öl 24 Steine für 1 Bill. B. T. U. Die Zahl der Steine bei wechselnder Kesselbelastung wird angegeben. Besprechung der verwendeten Tonarten. (Die Wärme 49. 53—56.) SALMANG.

H. Budde, *Das Verhalten feuerfester Stoffe im Metallhüttenbetriebe*. Besprechung des Verh. von Schamotte-, Korund- u. Carborundsteinen, von Schutzanstrichen u. der Vorgeschichte der Steine. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 6. 229—35. 1925. Berlin.) SALMANG.

E. Müller, *Steinkohlenteer, Teerpech und Asphalt als Straßenbaustoffe*. Zur Erhaltung der durch den heutigen Autoverkehr hart mitgenommenen Landstraßen empfiehlt Vf. die Verwendung von bitumenhaltigen Bindemitteln anstatt Kies u. W. beim Einwalzen der Steinschlagbahn, bespricht darauf diese Mittel im einzelnen, nämlich Rohteer, präparierten Teer, Steinkohlenteerpech, Destillationsrückstände der Erdölindustrie, Naturasphalt u. Asphaltgesteine, u. beschäftigt sich endlich mit rein straßenbautechn. Fragen. (Gas- u. Wasserfach 69. 52—56. Celle.) SPLITTG.

Louis Navias, *Metallporosimeter zur Bestimmung des Porenraumes hochverglaster Ware*. Ein Porigkeitsmesser nach MAC LEOD wird aus Metall hergestellt. Lichtbilder u. Zeichnung. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 816—21. 1925. Schenectady [N. Y.]) SALMANG.

E. Baro, *Über den Einfluß von neutralen Gläsern homogener Zusammensetzung und von neutralen Zinkgläsern auf die Herstellung und Konservierung sterilisierter Arzneimittel*. — *Geeignetes Reagens zur Kennzeichnung brauchbarer Gläser*. Von Ampullengläsern muß gefordert werden, daß sie bei der Sterilisation an W. weder Alkali noch Metallverb. abgeben. Ersteres kann zers. auf das in der Ampulle

vorhandene Heilmittel wirken, letztere können direkte Schädigungen hervorrufen. Zur Prüfung auf freies Alkali füllt man die Ampullen mit W. u. erhitzt nach dem Zerschmelzen 1 Stde. bei 2 Atm., nach dem Erkalten versetzt man das W. mit einer frisch bereiteten 1⁰/₁₀₀ig. alkoh. Hämatoxylinlg. Innerhalb 24 Stdn. darf keine rote bis blauviolette Färbung eintreten. — Zur Prüfung auf Zn sterilisiert man wie oben zweimal je 1 Stde. bei 2 Atm. Ausgießen des W. u. Trocknen der Gläser bei 100–120°. Ein trübes Anlaufen der behandelten Innenfläche deutet auf Zn hin. (Boll. Chim. Farm. 64. 673–77. 1925.) GRIMME.

Robert Stumper, Die Bestimmung der Qualität eines Betons. Es wird ein Mischungsfaktor i aus dem Glühverlust, dem Gehalt an SiO₂ u. CaO des Zements, Sands u. Betons errechnet. Er ist einmal $y \cdot a/xb = i$, worin a dem %-Gehalt des Zements an SiO₂, b den des Sands darstellt. x läßt sich aus der Gl.:

$$100x/a + (100 - x) 100/b = 100 - P + xp/a + (100 - x)p'/a,$$

worin P den Glühverlust des Betons, p den des Zements u. p' den des Sands bedenkt, berechnen. y ist $100 - x$. Eine graph. Methode läßt den Mischfaktor direkt aus einer hyperbelartigen Kurve ablesen. Letztere ist aber nicht so genau. i eines Betons ist etwa 4,6–5,7. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 296–303. 1925. Burbach.) ENSZLIN.

Travers und De Goloubinoff, Beitrag zur Untersuchung der Silicasteine. Dilatometrische Analyse. Prüfung des Rohstoffes. Vff. besprechen die Anwendung der Silicasteine, ihren Ursprung, die Entw. dieser Industrie während des Krieges in den verschiedenen Ländern u. kommen dann zur dilatometr. Unters., wobei der Quarz, Cristobalit, Tridymit u. die amorphe Kieselsäure behandelt werden. Ein geeigneter App. für die therm. Analyse wird beschrieben mit den nötigen Anleitungen für die Zubereitung der Proben u. der Erklärung der Versuchsergebnisse an Hand von Schaulinien. Die weiteren Ausführungen beziehen sich auf die Studie der Umwandlungstemp. von α -Cristobalit in β -Cristobalit u. umgekehrt. (Rev. de Métallurgie 23. 27–47.) KALFERS.

T. W. Parker, Plympton, Devon, Behandeln von Ton. Ton wird in in einer Fl. dispergiertem Zustande durch Zusatz von Na₂SiO₃ u. einer Säure (H₂SO₄ oder HCl), deren Menge zur Neutralisation des gesamten Alkaligehaltes des Silicates nicht hinreicht, behandelt. (E. P. 243929 vom 5/2. 1925, ausg. 31/12. 1925.) KAUSCH.

Lambert Frères & Cie., Paris, Gips. Langsam abbindender Gips wird durch Glühen des Gipses bei 500–800° bis zur völligen Entwässerung u. der D. 2,7–2,8 erhalten. (E. P. 243015 vom 13/11. 1925, Auszug veröff. 13/1. 1926. Prior. 13/11. 1924.) KAUSCH.

Soc. an. „Lap“, übert. von: Speranza Séailles und Jean Séailles, Paris, Bindemittel. (A. P. 1556038 vom 23/3. 1925, ausg. 6/10. 1925. — C. 1926. I. 471.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

I. Werchowski, Anreicherung der Phosphoriterze. (Vgl. S. 472.) Es werden Verss. zur mechan. Anreicherung der Phosphoriterze von Kineschma (an der mittleren Wolga) beschrieben. Das Erz muß vor der Zermahlung bei 500–600° geglüht werden, weil der Zusammenhang zwischen den Phosphoritkonkretionen u. der Zementiermasse dadurch weitgehend gelockert wird, sowie die Brüchigkeit dieser M. gesteigert wird. Bei noch höherer Temp. wird auch der Phosphorit brüchig. Techn. Einzelheiten vgl. im Original. (Trans. Inst. Fertilisers. Lief. 22. 75 Seiten. 1924 [russ.]) BIKERMAN.

N. Koschetschkin, Die Ergebnisse der Versuche auf dem Versuchsfeld Dolgoprudnoje im Jahre 1923–24. 1. Die Moskauer Phosphorite (24% P₂O₅) erhöhten

den Ertrag von Roggen um mindestens 30% (80—1000 kg P₂O₅/ha). 2. 9000 kg CaCO₃ pro ha erhöhte den Ertrag von Roggen um 36%. 3. CaCO₃ (2250 bis 22500 kg/ha) steigerte den Ertrag von Klee u. verschob das Verhältnis Unkraut: Graminaceae zugunsten der Graminaceen. (Trans. Inst. Fertilizers. Lief. 30. 47—63. 1925 [russ.]) BIKERMAN.

S. Schtscherba, *Kalk- und Phosphoritdüngung auf den Versuchspartellen Krjukovsk, Butyrsk und Wolokolamsk*. Vf. faßt die Ergebnisse der Verss. folgendermaßen zusammen: Auf den schweren Bodenarten wirkt CaCO₃ im ersten Jahre auf den Hafer nur sehr schwach, bedingt aber hohe Erträge von Klee u. Wicke im nächsten Jahre. — Die optimale Dosis von CaCO₃ ergibt sich zu ca. 14000 kg/ha, für Graminaceae u. Leguminaceae gleich. Für Klee scheint 4500 kg/ha die wirtschaftlich günstigste Gabe zu sein; bei dieser CaCO₃-Menge wird die Kalkdüngung durch Klee allein voll entlohnt. — Beim Eintragen in den Brachacker wirken 14000 kg CaCO₃, wie 18000 kg Stallmist. Bei gleichzeitiger Düngung mit CaCO₃ u. Stallmist werden die Erträge sehr gesteigert; auch in Ggw. von Stallmist beträgt die günstigste CaCO₃-Menge 14000 kg/ha. — Auf den sauren Böden ist CaCO₃ wirksamer, als auf den neutralen u. alkal. (Trans. Inst. Fertilizers. Lief. 30. 64—85. 1925. [russ.]) BIKERMAN.

K. Kalinin, *Prüfung des Phosphoritmehls auf verschiedenen Böden*. Vegetationsverss. mit Hafer. Auf der degradierten Schwarzerde, wo K-N-Düngung keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielt, hatte NaH₂PO₄ oder Phosphoritmehl (0,15 g P₂O₅/kg lufttrockenen Bodens) eine günstige Wrkg.: ca. 50—70% Ertragserhöhung (gegen den bei K-N-Düngung erzielten). Auf den Podsolböden, wo K-N-Düngung stark wirksam ist (80%ig. Ertragserhöhung) macht die Phosphorid Düngung (neben der K-N-Düngung) nur wenig aus. Auf 1 kg Boden kamen 0,06 g N, 0,1 g K₂O u. 0,15 g P₂O₅. (Trans. Inst. Fertilizers. Lief. 30. 118—27. 1925. [russ.]) BIKERMAN.

Ray E. Neidig und H. P. Magnuson, *Alkali-Untersuchungen*. IV. *Empfindlichkeit von Hafer für Alkalisalze im Idahoboden*. (III. vgl. S. 1474.) CaCO₃-Gaben über 0,4% wirkten auf Hafer giftig; bei Gaben von 0,6% war der Hafer eingegangen. Die giftige Konz. von NaCl liegt zwischen 0,2 u. 0,3%. Durch NaCl u. Na₂SO₄ wird die tox. Wrkg. aufgehoben. (Soil Science 20. 425—38. 1925. Idaho, Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

A. Wolskaja, *Ergebnisse der Versuche auf der Versuchspartelle Ijuberetzsk*. Auf dem sandigen Lehmboden (Adsorptionskapazität 0,06—0,09 CaO, Acidität 0,02 CaO pro 100 g trockenen Bodens) beträgt die wirtschaftlich vorteilhafteste CaCO₃-Gabe 7500—9000 kg/ha. Zusatz von CaCO₃ verstärkt auch die günstige Wrkg. des Stallmistes. Als Versuchspflanzen wurden benutzt Roggen, Hafer u. Wicke. (Trans. Inst. Fertilizers. Lief. 30. 86—104. 1925. [russ.]) BIKERMAN.

O. Dafert und Franz Graf Erdödy, *Untersuchungen über den Einfluß einer Düngung mit Chlorcalcium auf einige Kulturpflanzen*. An Gefäßverss. studieren Vff. den Einfluß von CaCl₂-Gaben auf Senf, Hafer u. Bohnen. Bei Senf u. Hafer wird zwar die grüne, jedoch nicht die Trockensubstanz mit steigenden CaCl₂-Gaben vermehrt. Bei Senf wird die Nährstoffaufnahme durch CaCl₂ beschleunigt, bei Hafer nicht. Die Ernte an Trockensubstanz wird bei Bohnen durch CaCl₂ verringert. Bei allen Pflanzen tritt eine Cl-Anreicherung in den Geweben ein. (Fortschr. d. Landwirtschaft 1. 69—78. Wien, Ldw. Vers.-Anst.) TRÉNEL.

Burk, *Untersuchungen über die Wirkung von Calcium und Magnesium auf das erste Entwicklungsstadium der gelben Lupine (Lupinus luteus)*. Vf. untersucht die Einw. von CaCl₂ u. MgCl₂ auf das Aufgehen der gelben Lupine u. auf die Wurzelbildung mit u. ohne Grunddüngung. Der schädigende Einfluß des CaCl₂ wird durch die MgCl₂-Gabe wesentlich gemildert u. bei Ggw. von K₂SO₄ ganz aufgehoben. Der ungünstige Einfluß der CaCl₂-Gaben beruht daher auf der Wrkg.

der Ca-Ionen, nicht auf der der Cl-Ionen. Die Ergebnisse der Verss. mit Grunddüngung bestätigen die Erscheinung, doch sind die Unterschiede nicht mehr so deutlich. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. B. 5. 1—23.) TRÉNEL.

P. Kupreenok, *Die Ausnutzung des Torfstickstoffs durch Pflanzen.* Der Ertrag von Hafer wird bedeutend gesteigert, wenn dem Boden neben KH_2PO_4 u. KCl der Hochmoortorf zugeführt wird. Der Torf dient dabei als Stickstoffquelle. Seine Erschließung u. Ausnutzung wird durch Kalk u. Nitrifizierungsbakterien sehr erleichtert. Die letzteren wurden mit dem Stallmist eingeführt; der Harn erwies sich wirksamer als der Kot. — 50 g Torf auf 1 kg Ackererde erhöhen die Ernte auf das 2,8fache, die Stickstoffmenge im Ertrag wird auf das 4fache erhöht. Von dem mit Torf dargebotenen Stickstoff nutzt die Pflanze 20—28% aus, je nach der Torfmenge. Bei der kombinierten Düngung mit KCl, KH_2PO_4 , Torf, Kalk u. Stallmist werden noch höhere Erträge (330% des bei Düngung mit nur KCl u. KH_2PO_4 erzielten) erreicht. (Trans. Inst. Fertilizers. Lief. 19. 15 Seiten. 1923 [russ.]) BKM.

Max Trénel, *Ist die Kartoffel säureempfindlich?* Auf Grund zahlreicher Feldunterss. mit dem „Acidimeter“ des Vfs. wird die Frage wie folgt beantwortet: Die Kartoffel zeigte bei einer sauren Bodenrk. von $p_{\text{H}} = 4-6$ lebhaftes Wachstum, das sich auch in Höchsternten ausdrückt; erst bei Säurezahlen unter $p_{\text{H}} = 4$, die durch „Austauschacidität“ hervorgerufen wurden, traten Schädigungen auf. Sehr empfindlich dagegen zeigten sich Kartoffelpflänzchen — zu Zuchtzwecken aus Samen gezogen — schon gegen schwach alkal. Rk. (Die Kartoffel 1926. Nr. 3. 28 bis 30.) TRÉNEL.

J. Kreuzpointner, *Das Kali und die Frühreife unserer Kohlgemüse.* Die Verss. zeigen die günstige Wrkg. u. Nachwrkg. der Kalidüngung bei Kohlgemüse. (Ernährung d. Pflanze 22. 28—32.) TRÉNEL.

Julius Zink, *Über die Sodabildung im Boden.* Vf. diskutiert die Frage, ob kohlensaure Alkalien im Boden durch Umsetzung von CaCO_3 mit K_2SO_4 entstehen können. In Polemik gegen MÜNTER (vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B.] II. 6. [1923]) wird die Frage für Böden humider Gebiete verneint. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. 6. 229—37.) TRÉNEL.

W. P. Kelley und S. M. Brown, *Basenaustausch in Beziehung zu Alkaliböden.* Die Unterss. zeigen, daß Alkaliböden nicht durch Auswaschen, wie viele amerikanische Kulturtechniker glauben, gesund gemacht werden können, weil l. Na-Salze tiefgreifende chem. Veränderungen im Boden hervorrufen, die sich in ungünstigen physikal. Eigenschaften auswirken. (Soil Science 20. 477—95. 1925. California, Agr. Exp. Stat.) TRÉNEL.

Nil Remesow, *Kalkung und die Nitrate des Bodens.* Es wurde die Konzentrationsänderung von NO_3' vom Juli bis Oktober in verschiedenen Böden bei Düngung mit verschiedenen Mengen von CaCO_3 u. Stallmist gemessen. Auf dem Podsolboden in der Versuchsstation Dolgoprudnoje wurde die $[\text{NO}_3']$ durch CaCO_3 oder Stallmist allein nur schwach, durch CaCO_3 u. Stallmist zusammen sehr bedeutend erhöht: im extremen Fall von 8 mg N/kg Boden am 4. VII. auf 107 mg am 20. X. Im mit Roggen besäten Boden betrug die Konz. am 28. X. nur 13 mg/kg. — Ähnliche Resultate ergab die Versuchsparzelle Krjukowsk. — Auf dem sehr leichten sandigen Boden der Versuchsparzelle Ljuberetzk erhöhte CaCO_3 allein die $[\text{NO}_3']$ nur sehr schwach, Stallmist allein beträchtlich (höchstens um ca. 200%); CaCO_3 u. Stallmist zusammen steigerten die $[\text{NO}_3']$ meistens schwächer, als der Stallmist allein. Während an den anderen Böden die $[\text{NO}_3']$ stetig zunahm, ging sie auf dem Ljuberetzkboden im August durch ein Maximum. (Trans. Inst. Fertilizers. Lief. 30. 105—17. 1925. [russ.]) BIKERMAN.

A. Tjulín, *Einfluß des Kalkes auf die Zersetzung der organischen Substanz im Boden.* Es wurde der Humusgehalt der schwachsauren Böden verglichen, deren

einer keine Düngung, zweiter 1500 Pud Stallmist pro Dessjatine (ca. 20 Tonnen pro Hektar), dritter 1200 Pud Stallmist u. 1344 Pud Kalk, vierter Gründünger, fünfter Gründünger u. 1344 Pud Kalk vor ca. 10 Monaten erhalten hat. Die mit CaO gedüngten Böden sind ärmer an Humus als die Kontrollböden; vor allem ist die Menge der „Huminsäuren“ gefallen, d. h. desjenigen Bruchteils des Humus, welcher von der 2,5%ig. Sodalsg., aber nicht von der 0,5%ig. H₂SO₄ ausgezogen wird. Dagegen ist die M. des in 0,5%ig. H₂SO₄ l. Humus nach CaO-Düngung gestiegen. Dieser letztere Bruchteil des Humus soll hoch dispers sein, während die „Huminsäuren“ sich durch geringere Dispersität unterscheiden. (Trans. Inst. Fertilizers. Lief. 14. 12 Seiten. 1923. [russ.])

BIKERMAN.

A. Tjulín, *Zur Kenntnis der Ursachen der schädlichen Wirkung hoher Kalkgaben.* (Vgl. vorst. Ref.) Ca-Salze (Gips, CaCO₃) in größeren Mengen hindern das Wachstum auf sauren Böden. Die schädliche Wrkg. kann durch Auswaschen des Bodens aufgehoben werden. Die dabei entstehende Lsg. ist alkal. (p_H = 7,9—8,2), enthält viel Ca, Nitrite, manchmal NH₃. Das Auftreten der Nitrite deutet auf eine Störung des Nitrifikationsvorganges im Boden hin. (Trans. Inst. Fertilizers. Lief. 18. 14 Seiten. 1923. [russ.])

BIKERMAN.

A. Tjulín, *Die schädliche Wirkung hoher Kalkgaben auf Podsolerde im Zusammenhang mit dem besonderen Charakter der darin stattfindenden biologischen Vorgänge.* Die im vorst. Ref. erwähnten Verss. wurden in größerem Maßstabe wiederholt. Es wurde bestätigt, daß die hohen Kalkgaben nur auf dem Umwege über die biolog. Vorgänge im Boden schädigend wirken. Vor allem wird der Stoffwechsel des N beeinflusst. In Ggw. von schädlichen CaCO₃-Mengen erfolgen die De- u. Nitrifikationsprozesse mit besonderer Geschwindigkeit u. liefern viel mehr l. N-Verbb., als unter Bedingungen, die die Ca-Vergiftung ausschließen. So betrug nach Düngung mit 1% CaCO₃ in einem unempfindlichen Boden die NH₃- (bezw. NO₂- bzw. NO₃-)Menge 2 Tage nach dem Versuchsbeginn 0,112 bzw. 0,019 bzw. 1,086, 13 Tage nach dem Versuchsbeginn 0,007 bzw. Spuren bzw. Spuren, 24 Tage nach dem Versuchsbeginn nur Spuren von allen drei Oxydationsstufen. In einem empfindlichen Boden (Ertragsabnahme um ca. 30%) wurde dagegen gefunden: 3—5 Tage nach dem Versuchsbeginn 0,633 NH₃, 0,268 NO₂, 0,901 NO₃; 13 Tage später 6,283 NH₃, 0,311 NO₂, 12,258 NO₃, 18 Tage später 1,453 NH₃, 0,466 NO₂, 16,26 NO₃, 27 Tage später 0,230 NH₃, 0,052 NO₂, 14,57 NO₃ (willkürliche Einheiten!). Auch die analyt. Alkalinität u. die Menge des wasserlöslichen Humus nehmen in „vergifteten“ Böden zu. Von den untersuchten Substanzen scheint das NH₃ mit der schädlichen Wrkg. am engsten verknüpft zu sein: 1. Ein künstlicher NH₄HCO₃-Zusatz (bei p_H = 7,8—8,0) verschärft die Giftwrkg. von CaCO₃. 2. Beim Besäen zu einer späteren Zeit, wenn der NH₃-Überschuß zum größten Teil schon oxydiert ist, wird keine Schädigung des Ertrags beobachtet. 3. Das rechtzeitige Auswaschen des Bodens verhindert die Vergiftung. — Empfindlich gegen CaCO₃ sind ungesättigte, leichte, unempfindlich gesättigte, schwere Böden. — NaHCO₃ bzw. KHCO₃ schwächen die Giftwrkg. von CaCO₃ etwas ab. (Trans. Inst. Fertilizers. Lief. 26. 39 Seiten. 1925. [russ.])

BIKERMAN.

A. Basumow, *Über die Zählung der Bakterien verschiedener physiologischer Gruppen im Boden.* Elektive Nährböden für Azotobacter, Nitrifizierungsbakterien, Bac. van Iterson u. Bac. Stutzeri werden mit geringen Mengen des zu untersuchenden Bodens geimpft u. diejenigen größten Mengen festgestellt, die keine Kultur bilden, also keine Bakterien enthalten (vgl. HILTNER u. STÖRMER, Arb. a. d. biol. Abt. f. Land- u. Forstw. 1903). Außerdem wurde die Zahl der Bakterien durch Best. ihrer Stoffwechselfrodd. in der Kultur bestimmt. Die Zahl von Azotobacter nimmt mit Alkalinität des Bodens (bis p_H = 8,3) u. nach CaCO₃-Düngung zu. Die Zahl der nitrifizierenden Bakterien wird durch CaCO₃-Zusatz gleichfalls

gesteigert (bis ca. 200 000 im 1 g Boden). Vom Bac. van Iterson wurden 40--70 000, vom Bac. Stutzeri 400--600 000 Exemplare im 1 g Boden gefunden. (Trans. Inst. Fertilizers. Lief. 28. 18 Seiten. 1925. [russ.])
BIKEMAN.

T. Sacharowa, *Über die Denitrifizierung in Abhängigkeit von der Reaktion des Mediums im Zusammenhang mit der Kalkdüngung*. (Vgl. Arb. aus d. Wiss. Inst. f. Düngemittel [russ.] Lief. 15; C. 1924. I. 2000.) Das Wirkungsmaximum des Bact. Stutzeri liegt bei $p_{H} = 7,0-8,2$, die Denitrifikation bleibt bei $p_{H} = 6,1$ bezw. 9,6 aus. — Es wurden nach HILTNER u. STÖRMER (vgl. vorst. Ref.) in 1 g Boden 40--90 000 Bac. van Iterson u. 400--900 000 Bac. Stutzeri gefunden. Die Kalkdüngung erhöht die Menge der Dinitrifikatoren bis auf das doppelte. (Trans. Inst. Fertilizers. Lief. 29. 18 Seiten. 1925. [russ.])
BIKEMAN.

R. H. Simon und C. J. Schollenberger, *Der Betrag der Oxydation von verschiedenen Formen des elementaren Schwefels*. (Vgl. S. 1476.) Der Betrag, der durch die S-Bakterien oxydiert wird, hängt vom Feinheitsgrad des S ab. Der höchste Oxydationsbetrag korrespondiert mit der sauersten [H]. Nach 8 Wochen waren 86,8% des S oxydiert, wie die Aceton-Extraktion des nicht oxydierten S ergab. (Soil Science 20. 443--49. 1925. Ohio, Agr. Exp. Stat.)
TRÉNEL.

E. Bobko und D. Drushinin, *Über die die Bodenreaktion bestimmenden Faktoren*. (Trans. Inst. Fertilizers. Lief. 27. 70 Seiten. 1925. [russ.] — C. 1926. I. 473.)
BIKEMAN.

J. C. Williams, *Kali in Beziehung zu Pflanzen- und Tierkrankheiten*. Vf. berichtet von zahlreichen Verss., die er zur Bestätigung der bekannten Auffassung vom Schutz der Pflanzen gegen Krankheiten durch erhöhte Kalidüngung angestellt hat. Als Versuchspflanzen dienten alle Arten von Beerenfrüchten, ferner Tomaten, Bohnen, Erbsen, Lupinen, Klee u. Kartoffeln. In allen Fällen konnte er ein Zurückgehen der Krankheitserscheinungen beobachten, ja auch ein Nachlassen der durch Bakterien hervorgerufenen Schäden. Als Kalidünger diente meist Kainit. An Tieren konnte Vf. auch Zeichen von Unterernährung feststellen, sobald Mangel an Cl in Form von NaCl oder KCl herrschte. Bei dem Menschen, dessen rote Blutkörper zu 70% Kali in der Asche enthalten, macht sich Kalimangel ebenfalls durch starke gesundheitliche Schädigungen bemerkbar. (Amer. Fertilizer 64. Nr. 2. 36--38. 64--66. London.)
HAASE.

D. Meyer, *Der Einfluß von Chlormagnesium und quecksilberhaltigen Beizmitteln auf den Pflanzenertrag*. Vf. berichtet im Anschluß an M. POPOFFS Stimulierungsverss. über seine Erfahrungen mit Beizmitteln. 2,5%ig. MgCl₂-Lsg. beeinflusste die Keimfähigkeit von Hafer ungünstig, Gerste zeigte sich nicht geschädigt. Uspulun u. Germisan riefen nur geringe Veränderungen der Keimfähigkeit hervor. Eine Steigerung der Erträge konnte bei Gefäß- u. Feldverss. mit Hafer, Sommerweizen u. Sommergerste nicht erzielt werden. (Dtsch. Ldw. Presse 51. 461--62. 1924; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 55. 20--22. Ref. METGE.)
TRÉNEL.

W. Speyer, *Beitrag zur Wirkung von Arsenverbindungen auf Lepidopteren*. Vf. berichtet über seine vorläufigen Erfahrungen mit Arseupräparaten als Bekämpfungsmittel der Schlafsucht der *Lymantria dispar*-Raupe u. der Gelbsucht der Seidenraupe. Kolloidales Schwefelarsen (Nr. 135 DE HAËN in Seelze) im Futter setzte die Sterblichkeitsproz. herunter. Gelbsüchtige Seidenraupen wurden durch As-haltiges Futter (Bespritzen der Blätter mit 0,003% Na-Arseniat) zu einem höheren Prozentsatz zum Einspinnen gebracht als bei normalem Futter (42:30%); zur Weiterzucht eignen sich so behandelte Raupen jedoch nicht, da das As eine starke ungünstige Nachwrkg. auf die Lebensfähigkeit der Nachkommen hat. (Ztschr. f. angew. Entomologie 11. 395--99. 1925. Biol. Reichsanst., Zweigstelle Naumburg.)
TRÉNEL.

H. Hähne, *Die Entnahme von Bodenproben vom Felde*. Vf. untersucht die Frage, ob bei Bodenunterss. nach NEUBAUER Misch- oder Einzelproben vorzuziehen sind. Er bestimmt die von den Keimpflanzen aufgenommene P_2O_5 u. K_2O in Einzel- u. Mischproben. Weil das analyt. Ergebnis der Einzelproben selbst auf gleichmäßig angesprochenen Feldern erheblich schwankt, hält Vf. die Analyse von Mischproben von 10 bis 15 Entnahmen für richtig. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. B. 5. 24—31.) TRÉNEL.

F. L. Duley, *Ein bewegliches Lysimeter für Bodenuntersuchungen*. Beschreibung eines bewegl. Lysimeters, um Drainage- u. Durchlüftungsstudien bei ungestörten Lagerungsverhältnissen machen zu können. (Soil Science 20. 465—68. 1925. Univ. of Missouri.) TRÉNEL.

Gerald B. MacCarthy, *Die Beziehung zwischen löslichem Eisen- und Kolloidgehalt in gewissen Verwitterungs-Rest-Tonen*. Vf. bestimmt nach der Adsorptionsmethode von GILE u. Mitarbeitern den Kolloidgehalt von sechs Tonen verschiedener Lagerstätten u. vergleicht den nach der Formel $\frac{\text{Wasseradsorption pro g Ton}}{\text{Wasseradsorption pro g Kolloid}} \times 100$ gefundenen Kolloidgehalt mit dem Gehalt an in verd. HCl l. Fe. In vier Fällen ergaben die beiden Methoden korrespondierende Werte, so daß es möglich erscheint, die umständliche Adsorptionsmethode durch die Eisenanalyse zu ersetzen, sofern eine rohe Best. ausreichend erscheint. (Soil Science 20. 473—75. 1925. Univ. of North Carolina.) TRÉNEL.

E. Bobko und D. Askinasi, *Über die Bestimmung der Adsorptionskapazität und der Ungesättigkeit der Böden*. Bei Best. der Adsorptionskapazität (AK.) des Bodens nach GEDROITZ werden die adsorbierten Basen durch eine NH_4Cl -Lsg. ausgewaschen u. in der Waschfl. einzeln analyt. bestimmt. Vff. vereinfachen die Methode, indem sie die ursprünglich vorhandenen Basen durch $BaCl_2$ verdrängen u. alsdann das festgehaltene Ba durch 0,05-n. HCl ausziehen: man braucht da nur ein Kation (Ba^{++}) zu bestimmen, u. zwar ein sehr geeignetes. Die Ergebnisse für AK. sind etwas höher als nach der NH_4Cl -Methode. Ist der Boden carbonathaltig, so muß das adsorbierte Ba mittels n. NaCl-Lsg. verdrängt werden. — Daß die AK. der „Podsolerde“ durch derartige Behandlung nicht verändert wird, wurde durch wiederholte Messungen an derselben Probe bewiesen: nach 5 Verss. nahm die AK. nur um ca. 12% ab. Die AK. der Schwarzerde wird dagegen durch das Auswaschen stark verringert: um ca. 42% nach vier Verss.; gleichzeitig erscheinen in der Waschfl. Al u. Si. NH_4Cl -Lsg. zers. den Boden in viel geringerem Maße. Die AK. des Permutits wird durch 0,05-n. HCl noch stärker geschmälert, als die der Schwarzerde. — $FeCl_3$ wird vom Boden festgehalten, ohne daß die AK. für $BaCl_2$ verändert wird, aber in der Waschfl. findet man nur einen Teil des aufgenommenen Fe, welches offenbar nicht nur adsorbiert wird. — H^+ wird vom Ba^{++} verdrängt u. verdrängt seinerseits das Ba^{++} in äquivalenten Mengen. Die mit H^+ gesätt. Schwarzerde hat eine minderwertigere Struktur, als die mit Ca^{++} gesättigte. (Trans. Inst. Fertilizers. Lief. 25. 39 Seiten. 1925. [russ.]) BIKERMAN.

H. Hähne, *Die Neubauersche Methode zur Bestimmung der wurzellöslichen Nährstoffe Phosphorsäure und Kali*. Krit. Unters. der Keimpflanzenmethode NEUBAUERS hinsichtlich Grenzwerte, analyt. Fehlergrenze, Berechnung, Saatgut, Temp. u. Licht. Die Methode gibt für die Praxis brauchbare Werte, quantitativ jedoch versagte sie. Saatgut u. Temp. haben großen Einfluß auf die Nährstoffaufnahme, die Beleuchtung jedoch nicht. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. 6. 238—48.) TRÉNEL.

Ernst Günther, *Kritische Untersuchungen über die Keimpflanzenmethode von Neubauer*. Vf. untersucht den Einfluß des Lichtes u. der Bodenrk. (innerhalb pH 5,0—8,0) auf die Nährstoffaufnahme der Keimpflanzen nach Methode NEUBAUER.

Die Roggenpflänzchen nahmen im Freien, am Nordwestfenster u. in Schattenkästen im Hintergrunde des Raumes prakt. die gleichen Nährstoffmengen auf; das gleiche gilt für die Bodenrk. innerhalb der angegebenen Grenzen, so daß die Einflüsse des Lichts u. der Bodenrk. prakt. vollkommen vernachlässigt werden können. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. B. 5. 32—36.) TRÉNEL.

Wilhelm Lange, Beiträge zur Bestimmung des Düngebedürfnisses eines Bodens vermittels Pflanzen- und Bodenanalyse. Krit. Unters. folgender Methoden zur Best. des Nährstoffbedarfs der Böden: 1. Salzsäureauszug nach R. GANSZEN, 2. Vegetationsverss. in Gefäßen, 3. Keimpflanzenmethode nach NEUBAUER u. SCHNEIDER, 4. relative Löslichkeit der P_2O_5 in 1%ig. Citronensäure nach O. LEMMERMANN. Allein der Vegetationsvers. orientierte richtig; bzgl. K gilt vom HCl-Auszug das gleiche; die NEUBAUER-Methode befriedigte in qualitativer Hinsicht (Vers. Pflanze Hafer) bei hohem Gehalt an Ca u. Mg scheinen die Pflanzen „Luxuskonsumption“ zu betreiben; die Molekularverhältnistheorie von R. GANSZEN wird als Mittel, den Nährstoffbedarf des Bodens zu beurteilen, abgelehnt; die relative Löslichkeit der P_2O_5 nach LEMMERMANN stand in Übereinstimmung mit dem Ergebnis des Vegetationsvers. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. 6. 193—228.) TRÉNEL.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., übert. von: **Albrecht Schmidt, Adolf Steindorff, Alfred Fluss**, Höchst a. M., und **Otto Schaffrath**, Leipzig, *Verfahren zum Beizen von Saatgut*. Man behandelt das Saatgut mit organ. As-Verbb., mit oder ohne Zusatz anderer fungicider Mittel. — Geeignete As-Verbb. sind z. B. *Phenylarsinsäure*, Lsgg. von Salzen des *Diaminodioxarsenobenzols* oder anderer Arsenoverbb., *Diphenylarsinoxyd*, *Phenylarsinoxyd*, dessen Substitutionsprodd. oder Homologen, *Mono- oder Dimethylarsinchlorid*, *Mono- oder Diäthylarsinchlorid* u. die entsprechenden *Oxyde*, *Dimethylarsincyanid*, *Phenylarsindichlorid*, *Diphenylarsinchlorid* u. *Diphenylarsincyanid*. Die As-Verbb. können auch zusammen mit *Cu-* oder *Hg-Verbb.* zur Anwendung gelangen. Man bestäubt das Saatgut entweder mit den organ. As-Verbb., für sich oder zusammen mit anderen fungiciden Mitteln u. indifferenten Stoffen, oder taucht es in eine wss. Lsg. der As-Verb. oder bespritzt es mit solchen Lsgg. Flüchtige As-Verbb. werden kürzere oder längere Zeit in Dampfform mit dem Saatgut in Berührung gebracht, wobei sie gleichzeitig mit ihre Löslichkeit oder Flüchtigkeit erhöhenden chem. Stoffen zur Anwendung gelangen können. Z. B. kann ein die As-Verb. mit sich führender Luftstrom mit dem aus einem Silo herabfallenden Saatgut in Berührung gebracht werden. Schließlich kann auch in indifferenten Lösungsm. gel. As-Verb. auf das Saatgut gespritzt oder zunächst verdampft u. dann in Dampfform mit dem Gut in Berührung gebracht werden. Folgende Beispiele sind angegeben: Gleiche Teile je einer 0,2%ig. wss. Lsg. von *Diaminodioxarsenobenzoldichlorhydrat* u. von $CuSO_4$ werden gemischt u. das Saatgut ca. 1 Stde. in die Lsg. getaucht. — Oder man behandelt das Getreide $\frac{1}{2}$ Stde. mit einer 0,25%ig. Lsg. eines Gemisches von 15 Teilen $HgCl_2$, 5 Teilen *p-Aminophenylarsinoxyd* u. 80 Teilen Na_2SO_4 . Es werden so nicht nur die schädlichen Pilzsporen vernichtet, ohne die Keimfähigkeit des gebeizten Gutes zu beeinträchtigen, sondern die Keimfähigkeit wird sogar erhöht. (A. P. 1565 237 vom 7/4. 1923, ausg. 8/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

The Tinolan Company of America Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Wilhelm Schmitz**, Berlin, Deutschland, *Insekticides Mittel*. (Can. P. 247 378 vom 5/2. 1924, ausg. 3/3. 1925. — C. 1926. I. 773 [E. P. 230 203].) SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (Erfinder: **Rudolf Lieske** und **Wilhelm Bonrath**), Leverkusen b. Köln a. Rh., *Herstellung arsenhaltiger Schädlingsbekämpfungsmittel* zur Bekämpfung tier. Schädlinge, 1. dad. gek., daß man eine Mischung von As_2O_3 , $Fe_2(SO_4)_3$ u. $CaCO_3$ oder verwandte Carbonate mit wenig W.

anrührt u. die erhaltliche M. bei höherer Temp. trocknet. — 2. dad. gek., daß anstatt $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Mn-Sulfat oder ZnSO_4 verwendet werden. — Das in der Hauptsache aus *Fe-Arsenit* bestehende, gut haftende Pulver zeichnet sich vor dem aus Lsgg. gefällten Fe-Arsenit dadurch aus, daß es auch auf Blättern sehr empfindlicher Pflanzen keine Verbrennungen hervorruft. Zur B. des mit dem As_2O_3 auch in Ggw. von wenig W. sehr leicht reagierenden Fe-Carbonat kann man an Stelle des CaCO_3 auch MgCO_3 oder BaCO_3 verwenden. (D. R. P. 421135 Kl. 451 vom 11/4. 1924, ausg. 6/11. 1925. F. P. 596320 vom 7/4. 1925, ausg. 21/10. 1925. D. Prior. 10/4. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Maurice Derelay, *Vollständige Wärmebilanz eines Brieyminette verhüttenden Hochofens zur Herstellung von Thomaseisen, der mit P. S. S.-Winderhitzern ausgerüstet ist und die ganze verfügbare Gasenergie in Gasmotoren umformt.* Der Ofen benötigt 54,53% der gesamten erhaltenen Wärme, von denen 41,19% direkt von der im Koks erhaltenen Energie u. 13,34% vom h. Wind herrühren. Von dieser Wärme geht nur die fühlbare durch die Gase mitgenommene Wärme u. die Strahlungswärme in Höhe von 8,05% in Verlust. Der Wirkungsgrad des Ofens, betrachtet als metallurg. App. ist daher $54,54 - 8,05 = 46,48\%$. Die Gase nehmen 45,47% der gesamten dem Ofen gelieferten Wärme mit; davon sind abzuziehen 2,94% als Verlust für die verschiedenen Gasentweichungen u. 2,36% als Verlust bei der Umformung in den Winderhitzern. Unter diesen Umständen wird die wirklich verfügbare Energie zur Erzeugung motor. Kraft: $45,47 - 2,94 - 2,36 = 40,17\%$. Von dieser Menge sind 8,93% tatsächlich verwertbar u. $40,17 - 8,93 = 31,24\%$ bilden die Verluste bei der mechan. Umformung. Demnach ist der

Wirkungsgrad des Ofens als metallurg. App. 46,48%

Wirkungsgrad des Ofens als Erzeuger motor. Kraft. 8,93%

Wirkungsgrad insgesamt. 55,41%

(Rev. de Métallurgie 23. 1—7.)

KALPERS.

Marcel Steffes, *Abnahmeversuche für eine Trockenreinigungsanlage, System Halberg-Beth, die auf dem Werk Audun-le Tiche der Société Minière des Terres Rouges eingerichtet wurde.* Das genannte Werk besitzt 4 Hochofen mit je 215—225 t Leistung in 24 Stdn. Die neue Anlage zur Reinigung von Hochofengas ist für eine Stdn.-Leistung von 108000 m³ Gas vorgesehen. Bei einem Staubgehalt des Rohgases von 5—7 g/m³ ist eine Reinigung auf 0,015—0,02 g/m³ von der Lieferfirma gewährleistet. Die Abnahmeverss. beziehen sich auf die Prüfung des Gaszustandes, der Gasmenge, der motor. Kraft u. gestatten die Schlußfolgerung, daß das Problem der Trockenreinigung gel. ist u. die bisherigen Schwierigkeiten überwunden werden konnten. Bedingung ist allerdings, daß die Reinigungsanlage planmäßig mit eingebauten Kontrollapp. überwacht wird. (Rev. de Métallurgie 23. 8 bis 26.)

KALPERS.

M. Tama, *Der Stand der elektrischen Schmelzöfen für Nichteisenmetalle.* Vf. gibt eine Übersicht über die jetzigen Verff. zum elektr. Schmelzen von Nichteisenmetallen. Ausgehend von den physikal. Eigenschaften der Metalle, Wärmebedarf, elektr. Widerstand, Verdampfungspunkt, Viscosität, werden die einzelnen Ofentypen besprochen, insbesondere auch die Hochfrequenz-Induktionsöfen. Der Arbeit sind eine Reihe von Diagrammen u. Photographien beigegeben. (Ztschr. f. Metallkunde 18. 7—15. Berlin-Wannsee.)

LÜDER.

Hans Nathusius, *Amerikanische Elektroglühöfen und ihre Vorteile gegenüber brennstoffbeheizten Öfen.* (Vgl. S. 1614). Vf. beschreibt die im Gebrauch befindlichen amerikan. Elektroglühöfen, ihre Vorteile u. ihre Wirtschaftlichkeit. (Stahl u. Eisen 45. 2113—17. 1925. Berlin.)

LÜDER.

H. Hanemann, *Beitrag zur Kenntnis der Rekristallisation*. Vf. behandelt die Beziehungen zwischen Staucharbeit u. Korngröße von Stahl (mit 0,49% C), Weich-eisen u. Cu bei einer Versuchstemp. von 1000°. Als Sitz der Verfestigung, Rekry-stallisation u. latenten Arbeiten sind die Gleitflächen anzusehen. (Ztschr. f. Metall-kunde **18**. 16—17. Berlin-Charlottenburg.) LÜDER.

E. Donath, *Darstellung reinen Silbers aus Kupfer-Silberlegierungen*. Die direkte, analyt. vollständige Abscheidung von reinem Ag erfolgt aus der mit Ca(OH)₂ oder NaOH versetzten ammoniakal. Lsg. durch Glycerin in der Wärme (vgl. DONATH, (Sitzungsber. [K.] Akad. Wiss. Wien **82**. II. [1882]). (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 90. Brünn.) JUNG.

H. Tscherning, *Das Permax, eine neue Ferro-Nickellegierung mit bemerkens-werten magnetischen Eigenschaften. Vergleich mit dem Permalloy*. Das Permax ist eine Legierung, die bei starken Feldern eine äußerst geringe u. bei schwachen Feldern eine hohe Hysteresis bietet. Schon bei einem Feld von 1 Gauss zeigt es eine hohe Permeabilität u. das Knie in der Kurve wird bei etwa 2 Gauss erreicht. Bei starken Feldern ist die Permeabilität mittelmäßig. Das Permax besitzt bei schwachen Feldern eine sehr gekennzeichnete Permeabilität. Es hat zwar nicht die hervortretenden Eigenschaften des Permalloy (80% Ni, 20% Fe), neigt aber offenbar weniger dazu, seine Eigenschaften bei Behandlung ohne Vorsichtsmaß-regeln zu verlieren als das Permalloy. (Journ. de Physique et le Radium [6] **6**. 300—04. 1925.) KALPERS.

O. Tiedemann, *Zur Erforschung des Systems Aluminium-Zink*. Vf. bestimmte die mechan. Eigenschaften (Festigkeit u. Dehnung) von Al-Zn-Legierungen von 0 bis 20% Zn, also solcher Legierungen, die man bisher als Al-Zn-Mischkristalle ansah. Durch geeignete Wärmebehandlung u. Lagerung wurde jedoch festgestellt, daß diese Mischkristalle von Gehalten von mehr als 3% Zn ab unter Ausscheidung einer neuen Krystallart zerfallen. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 18—21. Berlin.) LÜ.

Léon Guillet, *Die Umwandlung gewisser Aluminiumlegierungen und der Einfluß der Verformungen*. Die Unterss. erstrecken sich auf Duralumin u. auf Al-Cu-Mn-Legierungen. Als Versuchsergebnisse seien folgende aufgeführt, wobei bedeuten Kz = Zerreißfestigkeit in kg/mm², Kel = Elastizitätsgrenze in kg/mm², D = Dehnung in %, H = Härte in Brinelleinheiten. Versuchslegierung: Duralumin.

Behandlung	Kz	Kel	D	H
geglüht nach sehr langsamer Abkühlung	20,0	13,7	14,9	45
sofort nach dem Abschrecken geprüft	30,5	13,4	23,9	61
7 Tage nach dem Abschrecken geprüft	42,6	25,1	19,5	82
gezogen auf 24 mm, 4 Stdn. nach dem Abschrecken	37,7	29,2	14,9	82
" " 22 " 4 " " " " "	44,1	40,6	6,3	94
" " 20 " 4 " " " "	42,6	42,6	1,5	—
" " 24 " 7 Tage " " "	42,6	32,8	16,4	96
" " 22 " 7 " " "	46,2	43,6	6,0	101
" " 20 " 7 " " "	46,2	—	2,2	—

Es wird der Schluß gezogen, daß die Verformungen die Umwandlungen begünstigen, dagegen scheinen sie bei den Al-Cu-Mn-Legierungen keinen Einfluß auszuüben. Die mkr. Unters. ist bei diesen Verss. nur von geringem Interesse. (Rev. de Métallurgie **23**. 48—52.) KALPERS.

W. Haas, *Über Nickellegierungen und ihre Verwendung*. Vf. gibt eine Übersicht über die Ni-haltigen Cu- u. Al-Legierungen u. ihre Vorzüge gegenüber den Ni-freien, insbesondere erhöhte Korrosionsbeständigkeit u. bessere mechan. Eigen-schaften. (Gießereiztg. **23**. 10—13. Berlin.) LÜDER.

L. C. Glaser und **H. J. Seemann**, *Beitrag zur Kenntnis der Phosphorbronze auf Grund von thermischen Untersuchungen im System Kupfer-Phosphor-Zinn*. I. Mitt. Es wurde der techn. wichtige Teil des Systems Cu-Sn-P, nämlich die Cu-Ecke, bis zu Gehalten von 25% Sn u. 8% P, therm. u. mkr. untersucht, u. ein ternäres Eutektikum bei 80,7% Cu, 4,5% P, 14,8% Sn festgestellt, F. 628°. Die genaue Lage der Sättigungsgrenze, der Cu-Mischkristalle konnte wegen starker Seigerungserscheinungen auf diesem Wege nicht ermittelt werden. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 42—46. Würzburg.) LÜDER.

Pierre Chevenard, *Lehrapparate für die Veranschaulichung der thermischen Umwandlungen der Stähle und der ungewöhnlichen Erscheinungen der Sonderlegierungen*. Es handelt sich um folgende App. für den Veranschaulichungsunterricht in der Metallographie an der Bergakademie zu St.-Etienne: 1. ein Rekaleszenzapp. von PORTEVIN zur Beobachtung des Temp.-Falles bei der Abkühlung der Stähle; 2. ein Drahtdilatometer zur qualitativen u. quantitativen Unters. der Härteerscheinungen, wobei die Entstehung der Ausdehnungskurven einer Legierung von einem Auditorium verfolgt werden kann; auch lassen sich mit diesem App. viscose Umwandlungen der Legierungen bei hohen Temp. vergleichen; 3. ein thermomagnet. Anreißer von FORRER zur Aufzeichnung der Magnetisierungskurven eines ferromagnet. Stahles; 4. ein thermoelast. Oscillometer u. ein Galvanoskop mit verdrehten Drähten zum Vorführen thermoelast. Sondererscheinungen gewisser Ferro-Nickellegierungen; schließlich gehört hierher ein Elinvarapp. von GUILLAUME. (Journ. de Physique et le Radium [6] 6. 264—72. 1925.) KALPERS.

B. Hohage, *Über die Wärmebehandlung der Werkzeuge in den Zechenbetrieben, gemeinfaßlich dargestellt*. (Kruppsche Monatshefte 7. 1—10. — C. 1926. I. 1615.) KAL.

—, *Das Zentrifugalgießverfahren Hurst-Ball*. (Gießereiztg. 23. 14. Berlin.) LÜ.

L. Quack, *Ein neues Flammenwerkzeug zum Bleilöten*. Der Bleilötbrenner „Assa“ ermöglicht, Blei mit Leuchtgas u. O₂ zu löten. (Chem. Apparatur 13. 17. Berlin.) JUNG.

Ulick Richardson Evans, *Die Erzeugung von Oxydhäuten auf Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur*. (Vgl. Ind. and Engin. Chem. 17. 363; C. 1925. II. 983.) Vf. setzt seine Unters. über das Anlaufen von Cu bei gewöhnlicher Temp. fort. Wird mit Cu-Kathoden in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bei Ggw. von Luft kurze Zeit mit solcher Stromdichte elektrolysiert, daß an der Kathode H₂-Entw. eintritt, so läuft das Cu beim Stehen in der Fl. nach Stromunterbrechung in wenigen Min. farbig an; wird es dagegen sofort aus der Lsg. herausgenommen oder mit Gummi, Glas u. a. stark gerieben, so erfolgt keine Färbung. Abschmiegeln oder Säurebehandlung der Cu-Oberfläche unmittelbar vor der Elektrolyse verhindert gleichfalls das Anlaufen. Die günstigsten Bedingungen für das Entstehen gleichmäßiger Filme von höheren Interferenzfarben sind: nicht zu kurze (ca. 20 Min. lange) Elektrolyse mit einer Stromdichte von ca. 0,0025 Amp./qcm; langsames Durchperlen von Luft durch die Lsg. oder Leiten von Luft entlang der Oberfläche der Fl. Vf. erklärt das schnelle Anlaufen des Cu bei gewöhnlicher Temp. bei dieser Behandlung damit, daß durch die Wrkg. des kathod. entwickelten H₂ auf eine auf der Cu-Oberfläche vorhandene, unsichtbare Oxydhaut reaktionsfähiges poröses Cu entsteht. Auf Cu-Anoden in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bilden sich unter gewissen Bedingungen gleichfalls bunte Oxydfilme, möglicherweise durch Zers. von Cupraten. — Cu, das durch Liegen an der Luft mit einer unsichtbaren Oxydhaut bedeckt ist, wird durch AgNO₃ viel langsamer angegriffen, als frisch abgeschmiegelt. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2484—91. 1925. Cambridge, Univ.) KRÜGER.

A. L. Mc Aulay und **F. P. Bowden**, *Untersuchung der Wirkung verschiedener Luftzufuhr auf die Korrosion mit Hilfe der Messung von Elektrodenpotentialen*. Vf. messen die Potentiale an verschiedenen Stellen von Zn- u. Fe-Flächen, die nach

der Methode von EVANS (Ind. and Engin. Chem. 17, 363; C. 1925. II. 983) durch teilweises Eintauchen in $\frac{1}{10}$ -n. NaCl-Lsg. bei ungleichmäßiger Luftzufuhr korrodiert worden waren, indem sie die EK. zwischen der betreffenden Stelle des Metalls u. einem sehr kleinen Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. NaCl-Lsg. gegen die n. Kalomelektrode bestimmen. Zum Vergleich werden auch die Einzelpotentiale von frisch elektrolyt. abgeschiedenem, frisch abgeschmirgeltem u. durch Erhitzen beträchtlich oxydiertem Zn u. von poliertem u. oxydiertem Fe untersucht. Es zeigt sich, daß Zn- u. Fe-Oberflächen in 2 Zuständen existieren; der erste ist für das reine Metall u. solche korrodierten Zonen charakterist., die tief in die korrodierende Lsg. eintauchten, so daß die Luftzufuhr beschränkt war; er entspricht bei Zn einem Potential von $-1,075$ V, bei Fe einem Potential von $-0,540$ V gegen die n. Kalomelektrode. Im zweiten Zustand befinden sich die Zonen, die bei der Korrosion mit viel Luft in Berührung kamen; sie zeigen bei Zn eine EK. von $1,000$ V, bei Fe eine EK. von $-0,340$ Volt. Der erste Zustand geht leicht in den zweiten über. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2605—10. 1925. Tasmania, Univ.; Hobart.) KRÜGER.

IX. Organische Präparate.

F. H. S. Warneford und **F. Hardy**, *Fabrikation von Calciumcitrat und Citronensäure aus Citronensaft*. Ca-Citrat, das nur noch wenig färbende Substanz enthält u. davon größtenteils durch Auswaschen befreit werden kann, wird erhalten, wenn man den gereinigten Saft in der Kälte mit dünner Kalkmilch neutralisiert u. dann erst zum Sieden erhitzt. Zur Gewinnung der Citronensäure wird mit Vorteil eine Behandlung mit Norit angewendet, nachdem $\frac{1}{3}$ der vorhandenen Gesamtsäure mit Na_2CO_3 neutralisiert wurde, in der Wärme. Die nach Erkalten filtrierte Fl. wird dann mit etwas mehr CaCl_2 , als dem benutzten Na_2CO_3 entspricht, versetzt, gekocht u. weiterhin zur völligen Neutralisation mit Kalkmilch u. einem kleinen Überschuß von CaCO_3 versetzt, nach noch einigen Min. Kochen der Nd. gesammelt, sorgfältig gewaschen u. in üblicher Weise in die freie Säure verwandelt. — Die Ausbeute an Ca-Citrat ist etwas geringer als bei dem üblichen Verf., es entsteht aber sofort eine erhebliche Ausbeute an marktfähiger Citronensäure (84% des Citrats). (Ind. and Engin. Chem. 17. 1283—86. 1925. Leeward Islands, Government Lab. British West Indies, Imp. Dep. of Agric.) SPIEGEL.

Mark Walker und **D. N. Eldred**, *Die Zersetzung von flüssiger Blausäure*. HCN (96—98%ig.) neigt zu explosionsartigen Zerss., welche großen Schaden anrichten können. Genaue Unterss. der Gründe dieser Zerss. ergaben, daß es sich dabei um Gasbildung infolge exotherm. Polymerisation u. Zerfall der Fl. handelt, bei welcher Drucke von mehr als 1000 Pfund je Quadratzoll entstehen. Prodd. der Zers. sind eine kohlige, schwarze M., bestehend aus einem Polymerisationsprod. der HCN, jedoch ärmer an H u. N, sowie wechselnde Mengen von Gas, wobei NH_3 u. CO vorherrschen. Gasförmige Gemische von HCN u. Luft mit 11—60% HCN explodieren beim Anzünden. (Ind. and Engin. Chem. 17. 1074—81. 1925. El Monte [Calif.]) GRIMME.

G. Malcolm Dyson, *Über Phenol, seine Synthese, Verwendungen und Derivate*. Beschreibung der Fabrikation des Phenols: Sulfonierung von Bzl., Darst. von N-Benzolsulfonat, dessen Alkalischmelze, Abscheidung des Phenols aus dem N-Phenolat durch CO_2 . Von den mannigfaltigen Verwendungen des Phenols werden eingehender behandelt: Synthet. Harze, pharmazeut. Prodd. (Salol, Guajacol, Xerform, Sozodol, Aspirin), Pikrinsäure. (Abbild., Kurven usw. im Original.) (Chem. Age 14. 70—73.) LINDENBAUM.

G. Austerweil, *Nopinene als technisches Rohmaterial*. Vortrag. Chem. u. physikal. Eigenschaften des Nopinens (vgl. DÉLÉPINE, Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1463; C. 1925. I. 1292). Nopinene läßt sich von Pinen trennen, da es in mit

W. mischbaren Lösungsm., z. B. in wss. A. (Tabellen im Original) viel leichter l. ist als Pinen. Außerdem führt fraktionierte Dest. zur Trennung. Vf. teilt die theoret. Formulierung der Rk. zwischen Säuren u. Pinen u. Nopinen mit. *Pinen* bildet mit Säuren außer Bornylestern nur monocycl. Terpene oder deren Derivv., Nopinen, außerdem Pinen. Die Nebenrk. B. von Fenchon u. Fenchylderivv. ist beiden gemeinsam. Die W.-Anlagerung an die doppelte Bindung des Nopinens erfolgt rascher als an die Brückenbindung des Nopinens oder Pinens; daher die größere Rk.-Geschwindigkeit der Terpinhydratbildung aus Nopinen. Die Behauptung KONDAKOWS (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1057; C. 1926. I. 78) ist unrichtig; er hatte ein Gemisch von Pinen u. Nopinen in Händen. — Die raschere Rk. u. die größere Ausbeute an *Bornylestern* unter Ausschluß der B. monocycl. Terpene bei Einschaltung gewisser Temp.- u. Säurekonz.-Grenzen macht die Verwendung des Nopinens in der *Camphersynthese* vorteilhaft. (Chem.-Ztg. 50. 5—6. 33—35.)

JUNG.

Th. Goldschmidt A.-G., übert. von: Josef Weber, Essen, und Paul Erasmus, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung von Methylalkohol und Methylenchlorid aus Methan*. CH₄ wird mit zur vollständigen Chlorierung unzureichenden Mengen Cl₂ behandelt u. das entstandene Gasgemenge, nach Entfernung der HCl, mit Kalkmilch unter Druck erhitzt, worauf man die unabsorbierten Gase, wie CH₂Cl₂ u. CH₄, in einen Kondensator leitet u. dort das CH₂Cl₂ vom CH₄ trennt. — Z. B. wird ein aus CH₂Cl, CH₂Cl₂, CH₄ u. HCl bestehendes Gasgemisch in üblicher Weise vom HCl befreit u. dann durch eine Gasdüse in den mit wss. Ca(OH)₂ beschickten Verseifungskessel gedrückt, in dem es unter Druck behandelt wird. Das CH₂Cl wird dabei zu CH₂OH verseift u. bleibt in dem Reaktionsgefäß. Das unter Druck stehende CH₂Cl₂ wird in einem Kühlapp. kondensiert u. abgetrennt. Die austretenden Gase, CH₄ u. indifferente Bestandteile, werden nach Zugabe frischen CH₄ in den Chlorierungsvorgang zurückgeleitet. Durch das Verf. wird eine vorhergehende Abtrennung des CH₂Cl vom CH₂Cl₂ u. anderen Nebenprodd. der Chlorierung entbehrlich. (A. P. 1565345 vom 8/4. 1925, aug. 15/12. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: Richard Rosenbusch, Berlin-Tempelhof), *Darstellung von Glycerophosphaten*, dad. gek., daß man die mittels organ. Lösungsm. aus Sojabohnenpreßkuchen gewonnenen, zweckmäßig vom Lösungsm. befreiten Extrakte vor oder nach der Abscheidung des darin enthaltenen Lecithins u. Öles mit Alkalien oder Erdalkalien behandelt, worauf man bei der Verwendung von Alkali nach der Neutralisation u. nach Abscheidung der fettsauren Salze u. Neutralisation der überschüssigen Base, zweckmäßig in Form unl. Salze, aus der sich ergebenden Lsg. die Glycerophosphate auf die übliche Weise gewinnt. — Das Verf. ermöglicht in einfacher Weise die Gewinnung der techn. bisher nur auf synthet. Wege dargestellten chem.-reinen, opt.-akt. *Glycerophosphate*, wobei die Ggw. von neben Lecithin u. Öl in dem eine tiefbraune, öldurchtränkte M. bildenden Rohstoff in großen Mengen vorhandenen P-haltigen Verbb. unbekannter Zus. nicht störend wirkt. Z. B. wird ein durch Extraktion von *Sojabohnenpreßkuchen* mit A. u. Vertreiben des Lösungsm. gewonnenes Prod. mit einer gesätt. wss. Lsg. von Ba(OH)₂ einige Stdn. bei 50—70° verrührt. Der Nd. wird abgesaugt, aus dem Filtrat durch Einleiten von CO₂ überschüssiges Ba(OH)₂ entfernt u. das Filtrat eingengt, worauf man das *Ba-Salz* der *Glycerinphosphorsäure* mit CaSO₄ in das *Ca-Salz* überführt, das sich beim Kochen der Lsg. in rein weißen Krystallen abscheidet. — Erwärmt man den obigen Ausgangsstoff 2 Stdn. mit 3%ig. KOH auf ca. 90—95°, säuert nach dem Erkalten mit HCl an, filtriert vom Nd. ab, neutralisiert den Säureüberschuß mit KOH u. gibt CaCl₂ hinzu, so wird nach dem Erhitzen der eingengten Lsg. zum Kochen oder durch Fällung mit A. ebenfalls *Ca-Glycerophosphat*

gewonnen, das durch Einw. von Na_2CO_3 in das *Na-Salz* übergeführt werden kann. Die kristallin. Prodd. sind sämtlich opt.-akt. (D. R. P. 421216 Kl. 12o vom 20/12. 1922, ausg. 7/11. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

General Motors Corporation, Detroit, Michigan, übert. von: **Brian Mead**, Boston, Massachusetts, V. St. A., *Herstellung von Bleitetraalkylen*. Das elektrolyt. Herstellungsverf. nach A. P. 1539297; C. 1925. II. 760 wird dahin abgeändert, daß der Katalyt aus einer Emulsion von *Alkylhalogenid*, *Casein* u. wss. NaOH, der Anolyt aus 10 Teilen NaOH u. 90 Teilen W. besteht. Im übrigen ist die Arbeitsweise ident. mit der des bereits referierten Verf. (A. P. 1567159 vom 14/6. 1923, ausg. 29/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, *Acetaldehyd aus Acetylen*. (D. R. P. 424068 Kl. 12o vom 3/12. 1920, ausg. 20/1. 1926. Schwed. Prior. 16/12. 1919. — C. 1921. II. 1061.) SCHOTTLÄNDER.

J. Albert du Bois, Peseux s. Neuchâtel, Schweiz, *Gewinnung von Schwefelkohlenstoff aus Rhodan ammonium* durch Erhitzen, 1. dad. gek., daß man NH_4CNS bei Ggw. von Wasserdampf erhitzt. — 2. dad. gek., daß man NH_4CNS -Lsgg. in überhitzte Gefüße entropfen läßt. — 3. dad. gek., daß man das Überdestillieren des unzersetzen NH_4CNS durch Kolonnenaufsätze o. dgl. vermeidet u. die rücktropfende Lsg. sogleich wieder der Umsetzung im Reaktionsgefäß nach 2 unterwirft. — 4. dad. gek., daß die abziehenden Dämpfe durch heiße H_2SO_4 geleitet werden. (D. R. P. 423860 Kl. 12i vom 23/11. 1923, ausg. 11/1. 1926.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Oslo, *Herstellung von Harnstoff*. Man leitet CO_2 bei Temp. zwischen 80 u. 160°, zweckmäßig 130—140°, gegebenenfalls unter Druck, über Verb. des NH_3 mit Metallsalzen, wie NH_4Cl , CaCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 oder $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. — Das entstandene Salzgemisch kann entweder unmittelbar zu *Düngerzwecken* verwendet oder auf *Harnstoffsalze* verarbeitet werden. (N. P. 39744 vom 13/11. 1922, ausg. 29/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Darstellung eines Derivates einer organischen Arsinsäure*. Man kondensiert die *2-Oxy-4-aldehydbenzol-1-arsinsäure* mit *Semicarbazid*. — Z. B. wird eine h. wss. Lsg. der Säure mit *Semicarbazidchlorhydrat* versetzt u. ca. 1 Stde. auf 100° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das *Semicarbazon* der Zus. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)^4 \cdot (\text{OH})^2(\text{AsO}[\text{OH}])_1$ kristallin. ab. Aus W. Tüfelchen, sich gegen 200° ohne F. zers. Das Prod. bildet gut definierbare Metallsalze. Die Kondensation kann auch bei neutraler oder alkal. Rk. erfolgen. (Schwz. P. 111939 vom 3/3. 1922, ausg. 16/9. 1925. Oe. Prior. 18/3. 1921. Zus. zu Schwz. P. 103775; C. 1924. II. 1273 [Margulies].) SCHOTTLÄNDER.

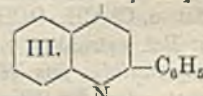
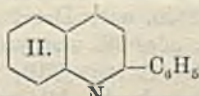
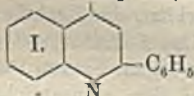
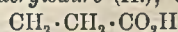
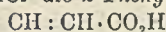
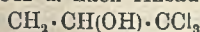
Nyegard & Co. A/S., Kristiania, *Herstellung eines haltbaren Acetylsalicylsäurepräparates*. Man mischt feingepulverte Acetylsalicylsäure mit feingepulvertem Li_2CO_3 innig miteinander, in einem solchen Verhältnis, daß das Li_2CO_3 mindestens zur Bindung der abspaltbaren $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ausreicht. Das Gemisch kann auch mit den üblichen Zusätzen in Tablettenform gebracht werden. (N. P. 39863 vom 14/12. 1923, ausg. 6/10. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Fritz Mayer**, Frankfurt a. M.), *Darstellung von 2-Aminonaphthalin-1-carbonsäure und deren Kernsubstitutionsprodukten*, darin bestehend, daß man β -Naphthisatin, dessen Deriv. oder Substitutionsprodd. in Ggw. von Alkalien in der Hitze mit Oxydationsmitteln, vornehmlich mit H_2O_2 , behandelt. — Z. B. wird β -Naphthisatin in wss. NaOH h. gel. u. in die sd. Lsg. so lange 30%ig. H_2O_2 bzw. eine wss. Lsg. von Na-Perborat zugegeben, bis eine Probe mit verd. HCl keine roten Flocken mehr abscheidet. Nach dem Erkalten wird mit verd. HCl bis zur kongosauren Rk. ver-

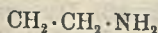
setzt, wobei sich die *2-Aminonaphthalin-1-carbonsäure* in einer Ausbeute von ca. 90% abscheidet. — Analog erhält man aus *Brom-β-naphthisatin*, F. 297°, durch Bromieren von *β-Naphthisatin* mit Br in Eg.-Lsg. hergestellt, eine *Brom-2-aminonaphthalin-1-carbonsäure*, aus CH₃OH Krystalle, F. 148—150°, u. aus dem *Dibromnaphthisatin* eine *Dibrom-2-aminonaphthalin-1-carbonsäure*. Die Verb. dienen zur Herst. von Farbstoffen u. pharmazeut. Prodd. (D. R. P. 418 009 Kl. 12q vom 19/4. 1923, ausg. 16/11. 1925. (F. P. 594 824 vom 2/3. 1925, ausg. 19/9. 1925.) SCHOTTL.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: Fritz Ballauf, Friedrich Muth und Albert Schmelzer, Elberfeld), *Darstellung von Indophenolen der Carbazolreihe*. Zu dem Ref. nach F. P. 591 511; C. 1926. I. 247 ist folgendes nachzutragen: *Indophenol* aus *Carbazol-2-carbonsäure-dimethylamid* u. *p-Nitrosophenol* in A. mit rotblauer, in konz. H₂SO₄ mit blaugrüner Farbe l. — *Carbazol-2-carbonsäure-p-toluidid*, durch Einw. von *p-Toluidin* in Ggw. von PCl₃ auf die Säure in Toluollsg. bei 70° erhalten, aus Nitrobenzol Blättchen, F. 294°, unl. in den meisten organ. Lösungsm., W., Laugen u. verd. Säuren, ll. in konz. H₂SO₄ 60—66° Bé, swl. in A., in h. Nitrobenzol sll., in k. unl., gibt mit *p-Nitrosophenol* in Ggw. von konz. H₂SO₄ ein blaugefärbtes *Indophenol*. — Das aus *Carbazol-2-carbonsäure* u. *2-Aminocarbazol* erhaltliche *Carbazol-2-carbonsäure-2'-carbazolamid* über 300° schm., amorph, in Nitrobenzol ll., in den meisten organ. Lösungsmitteln unl., liefert mit *p-Nitrosophenol* ein blaugefärbtes *Indophenol*. — Die in analoger Weise erhaltlichen Amide, wie *Carbazol-3-carbonsäure-p-toluidid* u. *Carbazol-1-carbonsäure-2'-carbazolamid* von ähnlichen Löslichkeitseigenschaften wie die vorst. gek. Amide liefern mit *p-Nitrosophenol* ebenfalls blaugefärbte *Indophenole* u. diese bei der Sulfidierung mit S u. Na₂S oder Alkalipolysulfiden in alkoh. Lsg. *Baumwolle* aus der Hydrosulfitküpe in chlor- u. kochechten blauen bis dunkelblauen Tönen färbende *Schwefelfarbstoffe*. (D. R. P. 421 385 Kl. 12p vom 25/1. 1924, ausg. 11/11. 1925. E. P. 243 557 vom 12/1. 1925, ausg. 24/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

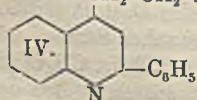
Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: Max Dohrn und Clemens Zöllner, Charlottenburg), *Darstellung von 2-Phenyl-4-amino-äthylchinolin*, dad. gek., daß man *2-Phenyl-4-methylchinolin* mit Chloral kondensiert, das Kondensationsprod. verseift, das auf diese Weise erhaltene Acrylsäurederiv. durch Behandeln mit reduzierenden Mitteln in die entsprechende Propionsäureverb. überführt u. diese über das Hydrazid bezw. das Amid zu dem Amin abbaut. — Man erhitzt z. B. *2-Phenyl-4-methylchinolin* (Flavolin) in Ggw. von Xylol mehrere Stdn. mit Chloral auf 100°. Das *2-Phenyl-4,ω-trichlor-α-oxypropylchinolin* (I.), aus A. Krystalle, F. 202°, wl. in organ. Lösungsm., gibt bei der Verseifung mit 20% ig. alkoh. KOH u. nach Ansäuern mit HCl die *2-Phenylchinolyl-4-acrylsäure* (II.), aus



A. Krystalle; F. 205—206°, u. diese beim Erhitzen mit Eg., konz. HJ u. etwas amorphem P die *2-Phenylchinolyl-4-propionsäure* (III.), aus A. Krystalle, F. 215 bis 216°. — Durch Veresterung von III. mit A. u. konz. H₂SO₄ erhält man den



Äthylester, der beim Erhitzen mit NH₂·NH₂ u. absol. A. während mehrerer Stdn. in das *Hydrazid*, aus A. Krystalle, F. 158—159° übergeführt wird. Behandelt man das aus diesem mit HNO₂ erhaltliche *Azid* in trockener äth. Lsg. mit absol. A. unter Erwärmen, so entsteht das entsprechende *Urethan*, aus Essigester



Krystalle, F. 89—90°. Das *Urethan* gibt bei mehrstdg. Erhitzen mit konz. HCl das

Hydrochlorid des *2-Phenyl-4-aminoäthylchinolins* (IV.), sich gegen 235° unter Dunkel-färbung zers. Nadeln; die freie Base ist ein nicht unzers. destillierendes Öl. — Behandelt man III. mit SOCl₂ u. das *Chlorid* mit 25%ig. NH₃, so bildet sich das *2-Phenylchinolyl-4-propionsäureamid*, aus A. Nadeln, F. 197°. Dieses liefert durch Einw. von Br u. wss. KOH nach HOFMANN ebenfalls das *Amin* (IV.). Die Verb. findet therapeut. Verwendung. (D. R. P. 421087 Kl. 12p vom 19/11. 1922, ausg. 5/11. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: **Max Dohrn** und **Clemens Zöllner**, Charlottenburg), *Darstellung von Chinolin-4-aldehyd und seinen in 2-Stellung arylierten Derivaten*, dad. gek., daß man die entsprechenden 4-Acrylsäureverb. in alkal. Lsg. der Oxydation unterwirft. — Z. B. wird eine Lsg. von *Chinolyl-4-acrylsäure* in 10%ig. Na₂CO₃ mit W. u. Eis versetzt, mit Bzl. überschießt u. unter Rühren allmählich mit einer wss. KMnO₄-Lsg. versetzt. Die mit Na₂SO₄ getrocknete Benzollsg. hinterläßt nach dem Abdest. des Bzl. den *Chinolin-4-aldehyd*, aus PAe. Krystalle, F. 51°, ll. in den meisten organ. Lösungsm., *Phenylhydrazon* F. 170—171°, gibt mit fuchsinschwefiger Säure die bekannte Rk. — Analog erhält man aus der *2-Phenylchinolyl-4-acrylsäure* (vgl. D. R. P. 421087; vorst. Ref.) den *2-Phenylchinolyl-4-aldehyd*, Krystalle, F. 74°, ll. in den üblichen organ. Lösungsm.; *Phenylhydrazon*, F. 130° unter Gasentw., gibt ebenfalls die Rk. mit fuchsinschwefiger Säure. Die Aldehyde dienen als Ausgangsstoffe für therapeut. Präparate. (D. R. P. 421088 Kl. 12p vom 2/12. 1922, ausg. 5/11. 1925. E. P. 240051 vom 13/1. 1925, ausg. 15/10. 1925. Oe. P. 101688 vom 24/12. 1924, ausg. 25/11. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Erich Tiede, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Theobromin aus Kakaobfällen aller Art* durch Extraktion, dad. gek., daß die Abfälle vor der Extraktion unter gleichzeitigem Rühren auf 200—300° erhitzt werden. — Gegebenenfalls kann man den zu sublimierenden Rückständen Stoffe guter Wärmeleitfähigkeit, wie Cu-Pulver, zur besseren Übertragung der Wärme beimengen. Es gelingt so aus den Kakaorückständen, denen das etwa noch vorhandene Fett vorher entzogen ist, schon im ersten Arbeitsgang das *Theobromin* rein zu erhalten, da bei den angewandten Tempp. weder störende Destillationsprodd. noch Verkohlungen auftreten. Die unter Umrühren ca. 3 Stdn. auf 200—300° erhitzten Kakaobfälle werden z. B. mit Acetylentetrachlorid ausgekocht. Aus der Lsg. wird das *Theobromin* durch Ä. gefällt. (D. R. P. 423761 Kl. 12p vom 31/5. 1924, ausg. 8/1. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Herstellung eines Derivates des Theobromins*. Man behandelt *Theobromin* mit *Monochlormethyläther*. — Z. B. wird ein Gemisch von Theobromin-Na oder freiem Purinderiv., Bzl. u. Cl·CH₂·OCH₃ ca. 3 Stdn. unter Druck auf 120° erhitzt, das Reaktionsprod. mit Bzl. extrahiert u. aus A. oder W. umkrystallisiert. Das *1-Methoxymethyl-3,7-dimethylxanthin*, aus W. Nadeln, F. 168—170°, mit Salzen organ. Säuren, wie *Na-Benzoesäure* oder *Na-Salicylat*, *Doppelverb.* bildend, hat auf den menschlichen Organismus eine ähnliche Wrkg. wie das *Coffein*, ist aber in W. leichter l. als dieses u. findet therapeut. Verwendung. (E. P. 242296 vom 28/10. 1925, ausg. 31/12. 1925. D. Prior. 29/10. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

E. Merck, Chemische Fabrik (Erfinder: **Wilhelm Krauß**), Darmstadt, *Darstellung von Kodeinon*, dad. gek., daß man das nach dem Verf. des D. R. P. 418391; C. 1926. I. 239 erhaltliche *Methylkodein* mit CrO₃ in Ggw. schwacher Säuren, wie CH₃CO₂H, behandelt. — Z. B. wird eine Lsg. von Methylkodein in 20%ig. CH₃CO₂H mit einer wss. CrO₃-Lsg. versetzt, wobei die Temp. auf 40—50° ansteigt. Aus der stark abgekühlten Lsg. krystallisiert ein Chromat, das abgeschieden u. mit NH₃ zerlegt wird. Nach dem Aufnehmen in Ä. u. Abdest. des Lösungsm. krystallisiert

eine als *Kodeinon* identifizierbare Verb. aus. (D. R. P. 421217 Kl. 12p vom 19/10. 1923, ausg. 7/11. 1925. Schwz. P. 111996 vom 30/7. 1924, ausg. 1/10. 1925. D. Prior. 18/10. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Walter M. Gardner, *Edmund Knecht*. † Nachruf auf den 1861 geb., 1925 gestorbenen Professor des Manchester College of Technology, den Herausgeber des *Journal of the Society of Dyers u. Colourists*, dessen Verdienste besonders auf dem Gebiet der Färberei u. anderen Zweigen der Textilindustrie liegen. (Nature 117. 164—65.) JOSEPHY.

Richard Feibelmann, *Bleichen von Kunstseide mit Aktivin*. (Vgl. auch S. 1480.) Die Ausführung der Bleiche ist beschrieben. Die mit Aktivin gebleichte Seide soll vor solcher, die in gewöhnlicher Weise gebleicht ist, den Vorzug haben, sich gleichmäßiger zu färben. (Melliands Textilber. 7. 47—48.) SÜVERN.

R. Metzger, *Über das Färben von Kunstseide*. Das Färben mit bas., substantiven, S- u. Küpenfarbstoffen, sowie von verschiedenen Mischgeweben ist beschrieben. Muster sind beigelegt. (Melliands Textilber. 7. 50—52.) SÜVERN.

Max Bottler, *Neuere Veredelungspräparate der Textilindustrie*. (Vgl. S. 1735.) Die *Zyklorane*, *Oranit* FW, B u. F, die *Colorane* u. das *Amercit* der Chem. Fabrik Milch, A.-G., Berlin, das *Universalschmelzöl*, das *Beuchöl* T II u. *Schlichtfett* S von Dr. A. SCHMITZ, Chem. Fabrik, Düsseldorf, das *Tetrapol*, *Verapol*, *Tetrol F* u. die *Verapol-Benzinseife* der Chem. Fabrik STOCKHAUSEN u. Co., Krefeld u. das *Universol*, die *Puropolseife* u. das *Puropol* der Chem. Fabrik S. SIMON u. DÜRKHEIM, Offenbach a. M. sind in ihrer Anwendungsweise besprochen. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 741—42. 1925. Würzburg.) SÜVERN.

—, *Das Absetzen der Körperfarben*. Ursachen können sein: Düninflüssigkeit des Bindemittels oder Lackes, nicht genügende Feinpulvrigkeit der verwendeten Körperfarbe, ungenügendes Verreiben mit dem Bindemittel, verschiedene D. der zusammen verwendeten Farben. Vorschläge, das Absetzen zu verhindern, werden besprochen. (Farbe u. Lack 1925. 603—04.) SÜVERN.

Hugo Kühl, *Die Abschattung der Mineralfarben*. Außer der Korngröße sind auch physikal.-chem. Vorgänge bei der Herst. der Farben von Einfluß. (Farbe u. Lack 1925. 617.) SÜVERN.

K. Hartmann, *Das Blei als Rohstoff für die Farbenindustrie*. Angaben über die Gewinnung des Pb u. seiner wichtigsten Verbb. (Farbe u. Lack 1925. 618 bis 619.) SÜVERN.

A. Steigmann, *Über die Adsorptionsverbindung Schwefel-Berlinerblau*. Die aus *Berlinerblau* mit Thiosulfat u. einer Säure entstehende Adsorptionsverb. mit S färbt Wolle, Baumwolle u. Seide intensiver u. widerstandsfähiger an als reines *Berlinerblau*. Zu der Verb. gelangt man am einfachsten durch Digerieren von gefällttem FeS mit verd. KCN-Lsg. u. Oxydieren des Gemisches mit HNO₃. (Chem.-Ztg. 50. 58.) JUNG.

—, *Neue Farbstoffe, neue chemische Präparate, neue Musterkarten*. Die Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel weist auf ihr neues *Neolangell GR*, einen sauer färbenden Wollfarbstoff, der auch für Seide geeignet ist, hin, bringt ferner eine Musterkarte ihrer Pyrogen- u. Thiophenolfarbstoffe u. für Färberei *Cibanonblau GCDN* u. für Druck *Cibanonblau GCD*. — Ein neuer S-Farbstoff von LEOPOLD CASSELLA u. Co. G. m. b. H. ist das *Indocarbon SN pat.*, *Hydronviolet* *BBF in Teig hochkonz.*, *BF in Teig hochkonz.* u. *RF in Teig hochkonz.* sind neue Küpenfarbstoffe derselben Firma zum Drucken u. Ätzen auf Baumwolle u. zum Färben von Baumwolle u. anderen pflanzl. Fasern. — Die Badische Anilin- u. Soda-Fabrik bringt im *Erganreinblau-BS-Pulver* einen neuen Druckfarbstoff

von reinem lebhaftem Blauton, ein mit den Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER u. Co. u. den Farbwerken vorm. MEISTER LUCIUS u. BRÜNING veröffentlichtes Rundschreiben macht auf den neuen kaltfärbenden Küpenfarbstoff *Indanthrengebl G GK Teig u. Pulver* für lose Baumwolle, Baumwollstrang u. -stück, Leinen, Kunstseide u. Naturseide aufmerksam. — *Katigenorange FR pat.* der Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER u. Co. zeichnet sich durch lebhaften Farbton aus, *Katigenküpenblau G pat.* derselben Firma liefert mit NaOH u. Hydro-sulfit gefärbt ein lebhaftes grünstichiges Blau, neue Anthracyanin-A-Marken der Firma sind *Anthracyanin 3FLA, FLA, BLA, DLA, 3GLA*, ferner *Anthracyanin-braun GLA, RLA* u. *Anthracyaningrau GLA*, alle patentiert. Die neuen A-Marken sind sehr gut alkaliecht u. widerstandsfähig gegen Schweiß u. Straßenschmutz. Eine Musterkarte der Firma zeigt die Wrkg. von *Katanol W* zum Reservieren von Seide in Halbseide, eine weitere Karte Wollstoff mit Ramieeffekten. Ein einheitlicher saurer Farbstoff für Woll- u. Seidendruck derselben Firma ist *Selandruck-braun 3R, Azoldruckbraun 3RL* in *Teig* ist ein einheitlicher Cr-Beizenfarbstoff für Baumwolldruck. *Alizarinastralviolett B* ist ein neuer sauer färbender Alizarin-farbstoff derselben Firma, der einen rotstichigen blumigen Violettton zeigt, *Alizarin-reinblau G* läßt sich direkt schwach sauer u. auch als Beizenfarbstoff färben, *Anthracyaningrün 3GLA* u. *BLA* kommen besonders da in Betracht, wo gute Alkali-echtheit verlangt wird. Neue Karten der Firma zeigen Färbungen auf Seide, Halbwollware mit weißen Acetatseideneffekten, *Katanol O* als Ersatz für die Tannin-Brechweinsteinbeize, ferner Rongalitbuntätzen mit *Katanol O*, lichtechte Färbungen auf Kunstseidentrikot u. Farbstoffe für gemischte Gewebe. — Die Farb- und Gerbstoffwerke CARL FLESCHE jr. Frankfurt a. M., Hamburg u. Oberlahnstein a. Rh. bringt im *Flerhenol M* ein Kaltnetzmittel, das auch als Farbstofflöser u. Egalisator empfohlen wird. — Karten der Verkaufsgesellschaft Agfa-Griesheim zeigen Halbwollfarbstoffe, Halbwollfarbstoffe von guter Lichtechtheit auf Regenmantelstoffen, Färbungen auf Wollstoff mit Seideneffekten, ferner echte Färbungen auf Chappeseide, hergestellt mit S-, Küpen- u. Grelanonfarbstoffen, sowie mit Naphthol AS unter Verwendung von Protectol Agfa u. Baumwollstoff mit Acetatseide. — Ein Rundschreiben der Chemischen Fabrik vorm. SANDOZ, empfiehlt *Xylenechtblau FF*. (Melliands Textilber. 7. 64. 90—91.) SÜVERN.

Hans Hadert, *Lackfarbenherstellung aus Teerfarben*. Nach Angaben über die verwendbaren Farbstoffe, die Fällung der Lacke u. die notwendigen Echtheitseigenschaften wird die Herst. von Tapeten- u. Buntpapierfarben, von Druckfarben für das graph. Gewerbe, von Ölfarben für Anstrich, Kalk- u. Dekorationsfarben sowie Künstlerfarben besprochen. (Farbe u. Lack 1926. 3—4. 15—16. 30.) SÜVERN.

W. H. Hendricks, *Über mit Zinkstaub versetzte Anstrichfarben*. Solche Farben finden als Rostschutzanstriche, als Grundanstriche für Hölzer, die zum Bluten neigen, als Grund- u. Deckanstriche für große Holzbauten u. als Innenanstriche für große Wasserbehälter Verwendung. Zn-Staub eignet sich als färbender Zusatz für andere Farben, in denen er Haltbarkeit u. Elastizität des Bindemittels gerade so konserviert wie in Mischung mit Zinkweiß allein. (The Decorator 1926. 348; Farbe u. Lack 1926. 52.) SÜVERN.

E. Liebreich, *Rostschutzfarben auf elektrolytischer Grundlage*. (Vgl. BLOM, S. 240.) Solange kein Bindemittel da ist, welches wirklich wasserundurchlässig ist, kann man nicht behaupten, daß ein elektrochem. Schutz des Fe überflüssig ist. Die für den elektrolyt. Schutz verwendeten Salze werden, wie die Erfahrung gezeigt hat, nicht ausgelaugt. Die durch die Feuchtigkeit veranlaßten Vorgänge werden besprochen. Daß Farbschichten H₂ zu okkludieren vermögen, erscheint sicher, die primäre Schutzwirkg. eines Farbanstrichs wird nicht für zuverlässig ge-

halten, weil die Wasseraufnahme durch Quellung in überraschend kurzer Zeit Feuchtigkeit zum Fe bringt. (Farbe u. Lack 1925. 602. Berlin.) SÜVERN.

E. O. Rasser, *Fußbodenanstriche*. Vorschriften für zweckmäßige Verwendung von Fußbodenfarben, für Fußbodenlackfarben, Fußbodenglanzlacke u. -waxopolituren. (Kunststoffe 16. 7—11.) SÜVERN.

Hans Dersin, *Leuchtfarben*. Die Herst. der Leuchtfarben u. ihre verschiedenen Anwendungsweisen, besonders für Theaterzwecke u. bei Scheinwerferbeleuchtung sowie die zu verwendenden Bindemittel werden besprochen. (Farbe u. Lack 1925. 581—82.) SÜVERN.

J. D. Edwards, *Über Aluminiumfarben*. (Vgl. auch S. 240.) Bei Öltanks zeigte Anstrich mit Al-Farbe geringere Verdunstung als schwarze, rote u. graue Anstriche. Al-Anstrich ist haltbarer als weißer. Die schützenden Wrkkg. des Al zeigen sich besonders auch bei Nitrocelluloselacken. Al-Anstriche sind ferner angezeigt, wo Wärmeausstrahlungen nach Möglichkeit verhindert werden sollen, z. B. bei Schmelzöfen, Dampfleitungen usw. Al-Farbe schützt ferner gegen W., sie eignet sich deshalb besonders auch für Holzanstriche. (Paint, Oil and Chemical Review 1925. 10. Farbe u. Lack 1926. 17.) SÜVERN.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Paul Bary, *Die Struktur des Kautschuks*. (Vgl. S. 508.) Nachdem Vf. die Theorien der Zellwände u. der festen Lsg. besprochen hat, wendet er sich der Zweiphasentheorie des Kautschuks zu, die er auch anwendet auf die Koagulation des Latex. Er stützt sich im wesentlichen auf die Theorie von HAUSER, u. betrachtet den Kautschuk als einen Stoff, dessen Polymerisationsgrad mit steigender Temp. fällt u. mit fallender steigt. Die elast. Eigenschaften des Kautschuks beruhen auf einem instabilen Polymerisationszustand, der von Ort zu Ort verschieden ist. Das Gleichgewicht der Polymerisation wird erst nach langer Zeit erreicht u. wird teilweise zerstört durch mechan. Einw. u. durch Wärme. Die Vulkanisation beruht auf dem Ersatz der instabilen Bindungen der Polymerisation durch die festeren, durch die Einw. des S. (Rev. gén. des Colloïdes 3. 263—69. 1925.) EVERS.

F. Kirchhof, *Über Schwefelsäurekautschuke*. Die Einw. von H₂SO₄ auf Kautschuk in fester Form liefert dunkelbraune harte Massen, während Kautschuk in organ. Lösungsm. durch H₂SO₄ in ein weißes zerreibliches Pulver übergeführt wird. Ein ähnliches Ergebnis ergibt die Einw. von H₂SO₄ auf Latex. Die dunkelbraunen Prodd. lassen sich in einen acetonunl. Anteil von der Zus. C₁₀H₁₄O u. einen acetonlöslichen Anteil von der Zus. C₂₀H₃₀O₃ trennen. Aus gealterten Vulkanisaten erhält man ähnliche oder gleiche Prodd. Aus thermochem. u. physikal. Gründen kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Ursache des Hart- u. Brüchigwerdens von Vulkanisaten in der Instabilität des Kautschuk-KW-stoffs gegen H₂SO₄ ist. Das Umwandlungsprod. ist der cyclo-Kautschuk. (Kautschuk 1926. Januar. 1—4.) EVERS.

E. A. Hauser und H. Mark, *Einige Beiträge zur Struktur gedehnter Kautschukproben*. Die Lage der Interferenzflecken von Röntgenstrahlen bei gedehntem Kautschuk ist unabhängig vom Grade der Dehnung, ihre Intensität steigt annähernd proportional mit der Spannung. Das Diagramm läßt sich durch eine quadrat. Gleichung berechnen. — Allseitig gleichmäßig gedehnte Kautschukproben geben ein Ringfaserdiagramm, tordierte Gummistäbe ein Spiralfaserdiagramm. Die Intensität der Flecke schwindet mit steigender Temp. eines gedehnten Kautschukstückes. Ganz ähnlich ist die Erscheinung bei der Mastifikation des Kautschuks. (Kautschuk 1925. Dezember 10—11.) EVERS.

M. Kröger, *Aggregation und Reaggregation des Rohkautschuks im gewöhnlichen und deformierten Zustand*. Vf. faßt Dehnung u. Kontraktion von Kautschuk als eine Folge von Desaggregations- u. Aggregationsvorgängen auf. Zu der Vulkani-

sation durch Kälte kommt als neue Methode die Vulkanisation durch Druck. Das Verh. gedehnter Proben gegen Quellungs- u. Vulkanisationsmittel wird untersucht u. gefunden, daß die Halogenaufnahme gedehnter Proben größer ist als die ungedehnter. (Gummi-Ztg. 40. 782—84.) EVERS.

W. Bobilioff, *Untersuchungen über die Bewegung des Milchsaftes in den Milchsaftgefäßen.* (Vgl. Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 9. 313; C. 1925. II. 242.) Die Latexbewegung ist abhängig vom physikal. u. chem. Zustande der Gefäße, jede Änderung, auch der Konz. verursacht eine Bewegung. Bei einigen Pflanzen bewirkt Verwundung rasches Ausfließen des Latex, bei anderen langsames Ausstoßen. Die Latexbewegung in den unverwundeten Gefäßen ist stets von kurzer Dauer u. daher mit der Plasmabewegung nicht zu vergleichen; große physiol. Bedeutung hat erstere nicht. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 9. 913—34. 935—36. 1925. Buitenzorg.) GROSZFELD.

W. Spoon, *Hat das Serum von Hevea-Latex noch Wert? Einiges über das Vorkommen von Quebrachit im Serum und die mögliche Verwertung dieses Stoffes.* Das Serum enthält etwa 1,5% Quebrachit, wovon techn. 1% gewonnen werden kann. Hinweis auf die Beziehungen dieses Stoffes zu Inosit u. Phytinverb. u. deren Darst. aus Quebrachit. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 9. 937—47. 1925. Buitenzorg.) GROSZFELD.

O. de Vries und W. Spoon, *Weitere Angaben über gereiften Kautschuk. Einfluß verschiedener Bereitungsfaktoren. Gewichtsverlust. Übersicht der inneren Eigenschaften. Bereitung von Slab-Kautschuk in großem Maßstabe.* (Vgl. Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 9. 590; C. 1925. II. 1811.) Zahlreiche Einzelheiten, Zahlenangaben, 5 Lichtbildtafeln. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 9. 849 bis 899. 900—09. 1925. Buitenzorg.) GROSZFELD.

St. Reiner, *Über „matte“ Bleiformplatten.* Pb erhält einen Zusatz von Sb, um daraus Formen für Gummiwaren herzustellen. Vf. gibt eine einfache Methode zur Best. des Sb-Gehaltes an, die darin besteht, daß die Änderung der D. von Pb mit steigendem Sb-Gehalt groß genug ist, um durch D.-Best. den Gehalt an Sb festzustellen. (Kautschuk 1925. Dezember. 13—14.) EVERS.

W. E. Stafford, *Der Alkali-Regenerierprozeß.* Vf. schildert kurz die Regeneration von Vulkanisat durch Alkali u. stellt durch vergleichende Analyse fest, daß freier S dabei entfernt wird. Ein großer Teil der Kautschuksubstanz wird l. in Chlf., dabei werden auch beträchtliche Mengen gebundenen S entfernt. (India Rubber Journ. 71. 7. 1925.) EVERS.

—, *Verhütung von Fabrikationsabfällen.* Ratschläge zur Verhütung von Abfällen bei der Fabrikation u. Wiederverwendung der Abfälle. (Gummi-Ztg. 40. 938—40.) EVERS.

Dovan Chemical Corporation, Wilmington, Delaware, übert. von: **Morris L. Weiss**, Newark, New Jersey, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk.* (A. P. 1546876 vom 29/12. 1923, ausg. 21/7. 1925. — C. 1926. I. 513.) FRANZ.

Dr. Heinrich Traun & Söhne, vorm. **Hamburger Gummi-Kamm-Co.**, Hamburg, *Verschlußkappe aus Hartgummi oder ähnlichem Material*, mit besonderem, in der Kappe angeordnetem Stopfen mit kon. oder kugeligem Sitzfläche, dad. gek., daß der Stopfen am inneren Boden der Kappe kugelgelenkartig u. mit Spiel beweglich gelagert ist. (D. R. P. 423859 Kl. 12f vom 8/7. 1924, ausg. 14/1. 1926.) KAUSCH.

Naugatuck Chemical Company, Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Sidney M. Cadwell**, Leonia, New Jersey, *Verhüten der Zerstörung von Kautschuk oder ähnlichen Stoffen.* (A. P. 1556415 vom 8/8. 1923, ausg. 6/10. 1925. — C. 1926. I. 784.) FRANZ.

Charles Desouter und **Jean Déprez**, Nord, Frankreich, *Befestigen von Kautschuk auf Leder*. Als Klebmittel verwendet man eine Mischung von 12,5 Teilen Kautschuk, 100 Teilen Bzl., 100 Teilen CS₂ u. 4,96 Teilen S₂Cl₂, nach dem Aufbringen des Klebmittels auf das Leder legt man die Kautschukschicht auf u. bringt in eine Presse. (F. P. 597357 vom 10/4. 1925, ausg. 19/11. 1925.) FRANZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

E. De'Conno, **E. Goffredi** und **C. Dragoni**, *Über Haltbarkeitsmittel für Öle*. Die an zahlreichen Tabellen erläuterten mit *Leinöl* u. *Olivenöl* ausgeführten Verss. zeitigten das Ergebnis, daß ein Zusatz von *Phenolen* (Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol), welche von Haus aus antioxidierend wirken sollten, bei den behandelten Ölen im Gegenteil die Oxydation begünstigen, was wohl auf katalyt. Vorgänge zurückzuführen ist. *Salicylsäure* u. *Benzoesäure* wirken verzögernd, aber nicht schützend, *Essigsäure* u. *Glykolsäure* dagegen ausgesprochen stabilisierend. Erstere übt ihre Wrkg. vor allen bei nicht trocknenden, letztere bei trocknenden Ölen aus. (Annali Chim. Appl. 15. 475—84. 1925. Neapel.) GRIMME.

Otto Merz, *Holzöl, Tungöl, Woodoil-Chinaöl etc.* Angaben über Verh. u. Bestandteile des Holzöls. (Kunststoffe 15. 215—16. 1925.) SÜVERN.

E. L. Lederer, *Zur Seifenherstellung*. Theoretische Erwägungen über die Vorgänge beim raschen Erstarren von Seifen. Vielleicht tritt Mischkrystallbildung von Na-Stearat u. -Oleat ein. Der Vorgang der „Nachverseifung“ ist wahrscheinlich nicht chem. Natur, sondern besteht nach Vf. in einer Adsorption des freien Alkalis. In eigenen Verss. des Vf. waren Unterschiede in der Haltbarkeit der nach den verschiedenen Methoden getrockneten Seifen nach 18 Monaten nicht wahrnehmbar. (Seifensieder-Ztg. 52. 1043—44. 1925. Hamburg.) HELLER.

F. Di Stefano, *Analyse von Phenolseifenlösungen*. Zusammenstellung der wichtigsten Methoden des Schrifttums zur Analyse von Phenolseifenlsgg., beschrieben an Beispielen. (Annali Chim. Appl. 15. 573—80. 1925. Rom.) GRIMME.

Chauncey Chester Loomis, Yonkers, Westchester, N. Y., und **Henry Ward Banks**, Noroton, Fairfield, Conn., V. St. A., *Behandeln von ungetrocknetem Kernfleisch von Kokosnüssen vor dem Auspressen des Öles*. Das fein zerkleinerte Kernfleisch der Nüsse wird innig mit chem. Stoffen vermengt, welche geeignet sind, die darin enthaltenen Eiweißstoffe zu koagulieren. — Zweckmäßig verwendet man als Koagulieremittel ein Gemenge von Erdalkalihydroxyden mit einem wasserlöslichen Al-Salz. (Holl. P. 14039 vom 27/3. 1923, ausg. 15/12. 1925. A. Prior. 27/3. 1922.) OELKER.

Bohumil Jirotko, Berlin, *Temperierkessel zur Herstellung von Margarine und anderen Speisefetten*, dad. gek., daß in einem liegenden doppelwandigen Gefäß eine Schleudervorr. zentr. angeordnet ist u. an der Innenwand Widerstandsflächen befestigt sind. — Letztere sind so gerichtet, daß sie die an der Innenwand des Kessels umlaufende Fl. ungefähr rechtwinklig zur Drehachse abschleudern. (D. R. P. 423627 Kl. 53h vom 9/9. 1923, ausg. 9/1. 1926.) OELKER.

Joe Fry, Canton, Mississippi, *Wachs für Fäden*, bestehend aus maschinell hergestelltem Schuhmacherwachs (70 Teile), gekochtem Leinöl (20 Teile), Bananenöl (5 Teile) u. Sassafrasöl (5 Teile). (A. P. 1567497 vom 27/1. 1925, ausg. 29/12. 1925.) KAUSCH.

Richard Brünner, Halle a. S., *Herstellung von Stückseife mit durchgehender Schrift- oder Zeichenprägung*, dad. gek., daß fertiggegossene Zeichen aus seifenähnlicher M. als fester Kern in die Preßformen eingesetzt u. mit der Seifenmasse umgossen werden. (D. R. P. 424251 Kl. 23f vom 31/3. 1925, ausg. 19/1. 1926.) OEL.

Theodor Legradi, Wien, *Herstellung wasserarmer Seifen*. (D. R. P. 423703 Kl. 23e vom 9/8. 1922, ausg. 8/1. 1926. — C. 1924. I. 714. [F. P. 558188.]) OELKER.

Adolf Welter, Krefeld-Rheinhafen, *Herstellung hochgespaltener Fettsäuren*. (Kurz. Ref. nach F. P. 587060. C. 1925. II. 701). Es werden Neutralfette zunächst bei höchstens 8 Atm. Druck u. bei Ggw. eines beliebigen Spaltnmittels erhitzt, wobei sie bis zu etwa 90—95% gespalten werden. Dann entfernt man das Glycerinwasser u. führt dann die Spaltung bei etwa 7—8 Atm. Druck bei Ggw. kleiner Mengen von Ätzalkali oder Alkaliseife zu Ende. (D. R. P. 423764 Kl. 23 d vom 24/10. 1923, ausg. 11/1. 1926.) OELKER.

Lever Brothers Ltd., England, *Einrichtung zum Destillieren und für andere Zwecke*. Um freie Fettsäuren u. andere Verunreinigungen aus Ölen, Fetten usw. durch Dampf unter niederem Druck zu entfernen, verwendet man eine Einrichtung, die aus einem nicht korrodierbaren Behälter, Vorr. zur Zuführung von fl. Stoffen u. Dampf zu diesem Behälter, Vorr. zum Abziehen des Dampfes u. endlich Vorr. zum Abziehen u. Abkühlen der behandelten Fl. unter Luftabschluß besteht. (F. P. 599002 vom 27/4. 1925, ausg. 31/12. 1925. E. Prior. 9/5. 1924.) KAUSCH.

Colloidal Products Co., Inc., Baltimore, übert. von: **R. M. Pettit**, Baltimore, *Reinigungsmittel*. Man behandelt Kartoffelpülpel o. dgl. mit kaust. Alkali bei 210° F. in einem geschlossenen Mischapp. 10—20 Min., setzt einen Fettstoff u. Alkalicarbonat zu u. mischt das Ganze. (E. P. 243735 vom 25/11. 1925, Auszug veröff. 27/1. 1926. Prior. 25/11. 1924.) KAUSCH.

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

Julius Obermiller, *Die Abhängigkeit des Feuchtigkeitsgehalte der Textilfasern von der herrschenden Luftfeuchtigkeit*. (Unter Mitarbeit von **Martha Goertz**.) Die Hygroskopie der Fasern geht durch die Einw. der Luft allmählich recht merkbar zurück, vor allem, wenn diese Einw. bei höherer Temp. stattfindet, d. h., wenn h. getrocknet wird. Die Feuchtigkeitseinstellung der frischen Fasern erfolgte anscheinend immer etwas rascher, als wenn vorher h. getrocknet worden war. Fasern gleicher Art u. gleicher Vorbehandlung oder gleichen Alterszustandes weisen, auch bei verschiedener Herkunft, keinen sehr großen Unterschied in der Hygroskopie auf. Abgerundete Durchschnittswerte werden angegeben. (Melliands Textilber. 7. 71—76. M.-Gladbach.) SÜVERN.

Julius Obermiller, *Die Bedeutung einer bestimmten Regulierung der Luftfeuchtigkeit in den textiltechnischen Betrieben*. Vortrag über die Bedeutung der Regulierung der Luftfeuchtigkeit für die Entneblung, bei der Anilinschwarzentw. u. beim Zeugdruck, besonders in Spinnereien u. Webereien. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 46—51. M.-Gladbach.) JUNG.

Hans Rudolph, *Der Einfluß des Rohmaterials auf die Festigkeitseigenschaften der Jutegarne*. Das Rohmaterial beeinflusst weitgehend die Festigkeit der aus ihm hergestellten Garne. Garne, welche aus verschiedenen einzelnen Rohjutegruppen ohne jede Beimischung gesponnen waren, zeigten ziemlich abweichende Reißlängen bei derselben Garndrehung. Auch die Mischung mehrerer Rohjutearten drückte sich in der Garnfestigkeit durch verhältnismäßig große Schwankungen aus. Der Ernteausschlag beeinflusst ebenfalls die Garnfestigkeit, sowohl bei Garnen, die aus Mischungen, als auch bei solchen, die aus Einzelmarken hergestellt wurden. Der krit. Drehungsgrad wurde fast ausnahmslos zwischen $\alpha = 0,85$ u. $\alpha = 0,90$ ermittelt, nur in einem Fall lag er bei 0,95. Die Bruchdehnung beträgt in der Nähe des krit. Drehungsgrades 1,8—2,0%. Sie steigt mit dem Drehungsgrad. Während

bei Baumwoll- u. Wollgarnen die höchste Bruchdehnung mit der höchsten Reißlänge zusammenfällt, war dies bei Jutegarnen nicht festzustellen. Die Dehnung stieg mit dem Drehungsgrad weiter. (Melliands Textilber. 7. 76—79.) SÜVERN.

S. R. Trotman, E. R. Trotman und R. W. Sutton, *Untersuchung über die Natur der Eiweißstoffe der Wolle*. Vff. widerlegen die in vielen Büchern ausgesprochene Ansicht, daß Wolle hauptsächlich einen Eiweißkörper, das *Keratin* enthält, das sich durch seinen hohen S-Gehalt auszeichnet. — Es wurden nämlich durch fast vollständiges Lösen der Wolle in konz. HCl mehrere Eiweißkörper dargestellt. Protein A fällt beim Neutralisieren der salzsauren Lsg. bei $p_H = 4-5$ aus. Nach Entfernung von Protein A wird aus dem noch schwach sauren Filtrat durch vollständiges Neutralisieren u. Sättigung mit $MgSO_4$ ein anderer Eiweißkörper in geringer Ausbeute dargestellt. — Der in konz. HCl unl. Teil der Wolle wird in NH_3 gel. Beim Neutralisieren dieser Lsg. fällt Protein B aus. Es werden die genauen Analysen u. Eigenschaften von Protein A u. B angegeben. Beide geben Proteinrkk. Protein A ist unl. in W., l. in NaOH, NH_3 u. konz. HCl. Protein B unl. in W., l. in Alkalien. — Es wird demnach das Keratin in 2 Proteine oder Metaproteine zerlegt, von denen das eine verhältnismäßig widerstandsfähig gegen Säuren das andere gegen Alkalien ist. Sie unterscheiden sich auch in ihrem S-Gehalt. — Vff. nehmen als wahrscheinlich an, daß die beiden Proteine an verschiedenen Orten in der Wollfaser vorhanden sind, nämlich das Protein B in der Rinde, das Protein A in der Epithelschicht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 20 bis 24. Nottingham, University College.) LASCH.

W. Hacker, *Isoliermassen aus Asbest*. Vorschriften für verschiedene Isoliermassen. (Kunststoffe 16. 6—7.) SÜVERN.

G. Fester und G. Maidana, *Verwendung von Bambus zur Gewinnung von Zellstoff*. Vff. berichten über erfolgreiche Verss. des Aufschlusses von Bambus mit NaOH u. Holzaschenlauge unter Druck, während der Aufschluß mit KOH ohne Druck u. die biolog. Aufschließung keine befriedigende Resultate ergab. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 75—76. Santa Fé.) JUNG.

R. O. Herzog, *Die Kunstseideindustrie*. Allgemeine Angaben über die einzelnen Kunstseiden, Stapelfaser u. Haarersatz sowie über ihre Verwendung. (Melliands Textilber. 7. 21—22. Berlin-Dahlem.) SÜVERN.

Paul Rudolph, *Verwendungsmöglichkeiten der Kunstseide*. Angaben über Verarbeitung der Kunstseide in der Besatzindustrie, der Weberei, Stickerei u. Zwirnerei. (Melliands Textilber. 7. 22.) SÜVERN.

H. G. Dahlenvord, *Aus der Praxis der Viscose-Kunstseidenfabrikation*. Eingehende Beschreibung des ganzen Ganges der Fabrikation u. Fertigstellung mit Abbildungen verschiedener Maschinen. (Melliands Textilber. 7. 56—60.) SÜVERN.

E. Brem, *Eine neue deutsche Mercerisierungspressen für Kunstseidefabrikation*. Beschreibung einer Presse von M. HÄUSSER, Neustadt a. d. Haardt, bei welcher ein aus der Tauchwanne heraushebbarer Sammelkorb angeordnet ist, in welchen der Preßstempel beim Pressen die Zwischenbleche mit den eingelegten Zellstoffblättern schiebt. Nach dem Pressen wird der Korb herausgehoben u. der Siebboden geöffnet, worauf die Natroncellulose herausfällt, während die Zwischenbleche auf einer Führung im Korbe verbleiben. Abbildung. (Melliands Textilber. 7. 46 bis 47.) SÜVERN.

Wilhelm Hahnke, *Rohstoff-Wiedergewinnung und Abfallverwertung innerhalb der Kunstseidefabrikation nach dem Kupferoxydammoniakverfahren*. Die Wiedergewinnung des Cu aus den schwefelsauren Bädern, des NH_3 u. die Verarbeitung der Fadenabfälle ist beschrieben. (Melliands Textilber. 7. 40—41.) SÜVERN.

Wilhelm Hahnke, *Die feinfaserige Seide nach dem Kupferoxydammoniakverfahren*. Angaben über die Vorbereitung der Baumwollinters, das Bäuchen,

Bleichen u. Holländern, die Herst. der Cu-Lsg., das Lösen, Füllen u. Verspinnen, Waschen u. Fertigmachen. (Melliands Textilber. 7. 38—40.) SÜVERN.

W. R. Roederer, *Die Kupferseide*. Durch das Streckspinnen scheint ein Richten der Faserkristallite einzutreten, durch das die gute Waschfähigkeit der Cu-Seide erklärt wird. Muster gewaschener u. ungewaschener Cu-Seide sind beigefügt. (Melliands Textilber. 7. 48.) SÜVERN.

Wiederkehr, *Die Glanzstellen in Kunstseidegewebe, ihre Ursache, ihre Vermeidung*. Das Grundübel bei den Glanzstellen muß schon bei der Haspelmachine gesucht werden, funktioniert sie schlecht, so werden Stränge mit kurzen u. langen Fäden erzeugt, die kurzen Fäden können bereits verstreckt aus dem Färbebade zur Weiterverarbeitung gelangen. Für das Auflegen der Kunstseide wird der Elastic-Haspel u. für das Winden eine Vorrichtung der Maschinenfabrik SCHWEITER A.-G. in Horgen-Zürich empfohlen. (Melliands Textilber. 7. 41 bis 43.) SÜVERN.

P. Karrer, *Beziehungen zwischen Feinbau und Enzymfestigkeit von Kunstseide*. Die höhere Aufnahmefähigkeit der Hydratcellulose u. Kunstseide für W. u. Farbstoffe steht mit der gelockerten Micellarstruktur in Zusammenhang. Gegen Schnecken-cellulose verhielten die verschiedenen Kunstseiden sich sehr verschieden, was auf die Lagerung der Micelle u. die davon abhängige Oberfläche zurückgeführt wird. Weniger Einfluß auf den enzymat. Abbau hat die grobe Zerteilungsform der Kunstseide. Aus Legg., Viscose oder k. H₃PO₄ umgefällte Baumwolle wird von Schnecken-cellulose leicht angegriffen, ebenso verhalten sich alle untersuchten Cu-Seiden des Handels. Viscoseseiden dagegen weisen sehr verschiedene Enzymfestigkeit auf. Milchige Stellen in Viscoseseide werden durch Schnecken-cellulase leichter hydrolysiert als fehlerfreies Gewebe. (Melliands Textilber. 7. 23—24.) SÜVERN.

R. O. Herzog, *Über die Streifigkeit von Geweben, Gewirken etc. aus Kunstseide*. Streifigkeit kann durch Rückstände von der Fällung u. Nachbehandlung, häufiger aber durch physikal. Ungleichmäßigkeiten verursacht sein. Für sie ist zu beachten: die Teilchengröße des Zellstoffs, u. zwar sowohl die absolute Größe wie die Verteilung der verschiedenen großen Teilchen, die Anordnung der Teilchen gegeneinander u. die Verteilung der sie verbindenden Zwischensubstanz, die Oberfläche der Faser u. das Vorhandensein von Kapillaren, Spalten usw. Hinweise, wie prakt. auf fehlerfreie Ware hingearbeitet werden kann. (Melliands Textilber. 7. 43.) SÜVERN.

V. Kartaschoff, *Beitrag zur Färbetheorie der Acetatseide*. An Beispielen mit unl. u. l. Farbstoffen wird gezeigt, daß das Färben der Acetatseide ein echter Lösungsvorgang ist. (Melliands Textilber. 7. 28. Basel.) SÜVERN.

B. Rötzel, *Über den Stand der Acetatseidenfärberei*. Die bisher hauptsächlich in Betracht kommenden Färbeverf. werden besprochen. (Melliands Textilber. 7. 43—44.) SÜVERN.

H. Lint, *Naphthol AS auf Kunstseide*. Angaben über die Art des Färbens u. die Eigenschaften der erzeugten Färbungen. (Melliands Textilber. 7. 46.) SÜVERN.

P. Kraus, *Über Beobachtungen betr. die Festigkeit und Bruchdehnung von Kunstseide*. Bei einer besonders guten Viscoseseide von 7,2 Den. wurde eine Reißfestigkeit von 11,5 g u. eine Bruchdehnung von 31,7% festgestellt. Die Festigkeitsabnahme in nassem Zustand beträgt 41,3%, die Zunahme der Bruchdehnung 29%. (Melliands Textilber. 6. 772. 1925. Dresden.) SÜVERN.

E. Schülke, *Wolleartige Viscosefasern*. Die nach Art der Stapelfaser erzeugten Kunstfasern, die unter den Namen *Lanofil*, *Vistra*, *Woolose* u. *Sniafil* in den Handel gekommen sind, u. ihre Verwendungsarten werden besprochen. (Melliands Textilber. 7. 36—38.) SÜVERN.

E. Schülke, *Ist die Acetatseide den deutschen Kunstseiden überlegen?* In einer Tabelle sind Untersuchungsergebnisse von HILLRINGHAUS (Melliands Textilber. 5. 807; C. 1925. I. 917) u. des United States Bureau of Standards auf den gleichen Titer umgerechnet. Es ergibt sich, daß die Trockenfestigkeit der Celanese u. der nicht näher bezeichneten amerikan. Acetatseiden nicht höher ist als die der Viscose- u. Cu-Seiden u. daß auch nasse Acetatseide nicht fester ist als feinfädige Kupferseiden oder das Gespinst aus Vistra. Auch hinsichtlich Feinheit der Einzel-faser steht Celanese nicht an erster Stelle. Die nach den alten Verff. hergestellten Kunstseiden haben sich noch nicht überlebt, die hervorragenden Eigenschaften aller Kunstseiden werden mehr u. mehr gewürdigt. (Melliands Textilber. 7. 25 bis 26.) SÜVERN.

Kurt Knorre, *Zusammenstellung über die Herstellung des Linoleums und vergleichende Versuche über das Verhalten von Fußbodenbelägen gegen strahlende Wärme.* Kurze Darst. des Walfonprozesses. Ausführlicher werden im Laboratorium der Linoleumwerke in Delmenhorst vorgenommene vergleichende Unterss. über die Hitzebeständigkeit von Linoleum u. Triolin mitgeteilt. Schon bei 120° beginnt Triolin unter Blasenbildung u. Ausstoßen erstickender, explosiver Dämpfe sich zu zersetzen. Eine glühende Fe-Platte in 6 cm Entfernung brachte Triolin in wenigen Minuten zur restlosen Verbrennung. Die sich bildenden Prodd. der Zers. sind in hohem Grade gesundheitsschädlich, unter anderem wurden N-Oxyde und HCN nachgewiesen. Linoleum blieb in allen Fällen unter gleichen Bedingungen unversehrt. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 22. 581—82. 628. 676. 1925; Asphalt- u. Teerindustrie-Ztg. 25. 767. 847—48. 925. 1925. Berlin.) HELLER.

Haller, *Die Bestimmung des Mercerisationsgrades.* Mercerisierte Ware färbt sich stärker als unmercerisierte, im allgemeinen wird die Stärke einer Färbung mit der Laugenkonz. gesteigert. Im selben Verhältnis muß eine gewisse Verschiebung der Farbtonkomponenten im Vergleich mit unbehandelter Baumwolle eintreten u. sie drückt sich in einer im Verhältnis der Zunahme der Laugenkonz. fortschreitenden Verschiebung der Werte des Weiß- u. Schwarzgehaltes aus. Über die prakt. Ausführung der Best. muß auf das Original verwiesen werden. (Melliands Textilber. 7. 65—66.) SÜVERN.

Texas Company, New York, übert. von: **Fred. C. Fantz**, St. Louis, Missouri, u. **Estes G. Rathbone**, Tacoma, Washington, *Mischen von Wollabfällen mit Fett.* Man behandelt die Abfallwolle mit den Fetten in einem rotierenden Zylinder, welcher innen mit Zähnen besetzt ist, die das Material durch das fl. Fett hindurchziehen u. dann wieder auf das Fett zurückfallen lassen. — Es gelingt auf diese Weise, die Wollabfälle in sehr kurzer Zeit vollständig mit Fett zu imprägnieren. (A. P. 1564306 vom 17/11. 1919, ausg. 8/12. 1925.) OELKER.

Martin Reinheimer, Breslau, *Herstellung von Sicherheitspapier*, dad. gek., daß der Papiermasse im Holländer vernickelter Eisenstaub zugesetzt wird. — Das Papier hat den Vorzug, daß seine Echtheit jederzeit leicht durch elektromagnetische Vorr. geprüft werden kann. (D. R. P. 416302 Kl. 55f vom 13/7. 1923, ausg. 20/1. 1926.) OELKER.

Martin Reinheimer, Breslau, *Herstellung von Sicherheitspapier*, dad. gek. daß auf abgegautes, noch feuchtes Papier Zeichen, Muster usw. aus vernickeltem Eisenstaub aufgebracht werden, worauf das so vorbereitete Papier mit noch feuchter Papiermasse überdeckt u. mit dieser zusammengautes wird. — Es entsteht ein, von oben betrachtet, wasserzeichenähnliches Zeichen auf dem Bogen. In der Durchsicht erscheint das Zeichen in plastischer Form. (D. R. P. 416303 Kl. 55f vom 13/7. 1923, ausg. 13/1. 1926.) OELKER.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Wiedergewinnung von Essigsäure in konzentrierter Form aus Lösungen von Acetylcellulose in Essigsäure.* (D. R. P. 424 069 Kl. 12o vom 20/7. 1921, ausg. 18/1. 1926. — C. 1925. II. 2034.) SCHOTTL.

Wilhelm Biber, Charlottenburg, *Herstellung reflektierender Verzierungen*, dad. gek., daß auf die zu verzierenden Flächen mustergemäß eine M. aufgetragen wird, die aus Lacken, welche mit Deckweiß gebunden u. dann mit Erdfarben innig gemischt sind, besteht, worauf die noch klebrige M. mit Perlen, Perlstaub oder Glimmer bedeckt wird. (D. R. P. 424 180 Kl. 75c vom 26/7. 1925, ausg. 16/1. 1926.) OELKER.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

C. Holthaus, *Der Einfluß der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Koks auf die Verbrennlichkeit.* Vf. bestimmte von 4 Sorten Koks die Gehalte an Asche u. SiO₂, die Porosität, das spezif. Gewicht, die Druckfestigkeit, die Zerreiblichkeit, die Entzündungstemp., den Gasgehalt u. die Verbrennlichkeit. Zusammenhänge zwischen den physikal. u. chem. Eigenschaften einerseits u. der Verbrennlichkeit andererseits konnten nur in geringem Grade festgestellt werden. (Stahl u. Eisen 46. 33—39. Dortmund.) LÜDER.

Gustaf Hellsing und John S. W. Troedsson, *Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung von schwedischen Generatorschieferölen.* Es wird ein durch Generatorbetrieb gewonnenes Schieferöl untersucht u. festgestellt, daß es bedeutend reicher an arom. KW-stoffen ist als das früher (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7. Nr. 29; C. 1921. II. 943) untersuchte, das durch gewöhnliche Trockendest. erhalten war. Zugleich ist es reich an gelöstem S. Dieser wirkt bei entsprechend hohen Temp. dehydrogenisierend u. erhöht den Gehalt an arom. Substanzen auf Kosten von Naphthenen u. ä. Körpern. Dabei können die Rohprodd. der beiden untersuchten Öle sehr nahe in ihrer Zus. übereinstimmen, so daß die Unterschiede nur durch die verschiedenen Dest.-Verff. hervorgerufen werden. Ein Hauptbestandteil der untersuchten Fraktion (155—185°) des Generatorschieferöls ist *ps-Cumol*, das als Sulfonamid isoliert wurde. Der Sulfonierungsrückstand war eine Mischung von Naphthenen (C₁₀H₂₀ u. C₁₁H₂₂), durch Nitrierungsverss. werden ebenfalls Naphthene nachgewiesen. Durch Bromierung eines Teils des Sulfonierungsrückstandes finden Vf. *β-Dekananaphthen*. — Der verhältnismäßig hohe Gehalt der schwed. Schieferöle an arom. KW-stoffen wird nach der Theorie von BRUHN (Chem.-Ztg. 1898. 900; C. 98. II. 1083) so erklärt, daß aus den im Öl enthaltenen Estern der Ölsäure diese frei wird, CO₂ abspaltet, an der Doppelbindung gesprengt wird u. Naphthene bildet. Durch Wrkg. des S bei geeigneter Temp. entstehen dann weiter z. T. Benzolderivv. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 9. Nr. 22. 1—12. 1925.) HANTKE.

Yoshio Tanaka und Shoichiro Nagai, *Untersuchungen über Naphthensäuren.* VI. *Naphthensäuren aus dem Nishiyamapetroleum.* (Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. 16. 171—81. 1925. — C. 1926. I. 545.) ZANDER.

Edward Henry Thierry, *Durch Schwefelsäure aus einem persischen Erdöl entfernte Schwefelverbindungen.* I. Das Öl, welches aus dem H₂SO₄-Schlamm eines persischen Erdöles durch Verdünnen u. Extrahieren mit Chlf. gewonnen wurde, enthielt folgende Verbb.: 1. Fraktion Kp.₇₆₀ 68—70° *Methyläthylsulfid*, als (CH₃)₂·SJ·C₂H₅·HgJ₂, F. 86°, isoliert, *Methyläthylsulfidmercurichlorid*, aus verd. Aceton, F. 101—102°. 2. Fraktion Kp.₇₆₀ 89—92° enthält ein *Sulfid* C₄H₁₀S, welches nicht Diäthylsulfid ist, *Methylsulfoniumjodidmercurijodid*, aus Aceton + Ä., F. 54°, *Mercurichlorid*, aus Aceton mit W. gefällt, F. 68°. Die Verb. ist vermutlich entweder Methylpropyl oder Methyl-i-propylsulfid. 3. Fraktion Kp.₁₂₅ 64—65°, Kp.₇₆₀ 120 bis 121° *Tetramethylensulfid*, *Methiojodid*, C₆H₁₁JS, aus A., Zers. bei 185—190°, *Mercuri-*

chlorid, aus Aceton + W., F. 126°, *Tetramethylensulfidmercurijodid*, aus Aceton + W., F. 58°, *Tetramethylenmethylsulfoniumjodidmercurijodid*, F. 111°. 4. Fraktion Kp.₁₂₅ 83—84°, Kp.₇₁₂ 138,5°. *Pentamethylensulfid, Sulfoniumchlorid*, C₅H₁₃ClS, aus A. mit Ä. gefällt farblose Krystalle, welche sich ohne F. zers. Durch Oxydation mit KMnO₄ entsteht *Pentamethylensulfon*, aus Bzl. + PAe., F. 98°; *Pentamethylensulfidmercurijodid*, aus Aceton + W., F. 72—74°, *Mercurichlorid*, aus Bzl., F. 135—136°, *Chloroplatinat*, (C₂H₁₀S)₂PtCl₄, aus Aceton + W. gelbe Krystalle. *Pentamethylenmethylsulfoniumjodidmercurijodid*, aus Aceton + Ä., F. 78°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2756—59. 1925. RALPH FOSTER Lab.) TAUBE.

A. E. Dunstan, *Die Erzeugung von Motorspiritibus aus Schwerölen*. Vf. gibt einen Überblick über die Entw. des Crackprozesses. (Nature 117. 163—64.) Jos.

A. Williams-Gardner, *Das Cracken von Paraffinkohlenwasserstoffen*. Vf. hat die therm. Zers. von C₂H₆ näher studiert. Angewandt wurden drei verschiedene, im Original eingehend beschriebene Versuchsanordnungen. Die erhaltenen Resultate sind wesentlich folgende: Beginn der Zers. bei ca. 550°. Hauptprodd. CH₄, H₂ u. C₂H₄. Letzteres verschwindet mit steigenden Temp. (> 750°). C₂H₂ tritt nur in untergeordneten Mengen auf. Fl. Prodd. von teeriger Beschaffenheit steigen der Menge nach zunächst an, um oberhalb 800° wieder abzunehmen. Sie enthalten Bzl. u. Naphthalin in größeren Mengen. Maximalausbeute an kondensierbaren Prodd. 27 Gewichts-% bei 800°. Die Hauptprodd. der Zers. werden schließlich CII₄, H₂ u. C; letztere beiden in besonderem Maße. (Fuel 4. 430—40. 1925. Dep. of Fuel Techn., Sheffield Univ.) BIELENBERG.

Wa. Ostwald, *Kennziffer-Rechnung für Benzin, Benzol und ähnliche Stoffe*. Für die Verwendung von Bzn. u. Bzl. ist weniger die Gestaltung als die Höhenlage der Siedekurve maßgebend. Diese läßt sich durch „Kennziffern“, zu denen man durch rohe Integrierung (Addieren der Temp. von 5, 15 usw. Vol.-% u. Teilung durch 10) gelangt, angeben. Die Kennziffer gestattet Mischungsrechnungen u. ermöglicht eine Normung von techn. Bzn. u. Bzl. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 98—99. Bochum.) JUNG.

Hugo Strache, *Herstellung von Kohle aus Holz. Das Lignitverfahren*. (Ztschr. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner Öst. 65. 183—84. 1925. — C. 1926. I. 1079.) WOLFFRAM.

Giulio Ferreri, *Bestimmung von Bleitetraäthyl in Brennstoffen*. In einem Rundkolben von 250 ccm Fassungsraum erhitzt man unter Rückfluß je 50 ccm des Brennstoffs u. konz. HCl (D. 1,19). Das entstehende HCl-Gas durchdringt das Bzn., nach einiger Zeit beobachtet man plötzlich Ausscheidung von kristallin. PbCl₂, welches bei längerem Kochen von der HCl gel. wird. Dauer der Kochung ca. ½ Stde. Bzn. abdest., überspülen in Becherglas u. Pb quantitativ als PbSO₄ bestimmen. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 625—26. 1925. Turin.) GRIMME.

Henri du Boistesselin, Rouen, Frankreich, *Brikettieren von Kohlenstaub und anderen Brennstoffen*. (D. R. P. 423798 Kl. 10b vom 20/5. 1924, ausg. 9/1. 1926. F. Prior. 28/9. 1923. — C. 1925. I. 2201.) OELKER.

Franz Muhlert, Göttingen, *Abscheidung von Schwefel aus schwefelwasserstoffhaltigen, von Ammoniak befreiten Gasen*, dad. gek., daß die Gase mit Lsgg. eines Gemisches von CuCl₂ mit Chloriden des Ammoniums, der Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetalle im Verhältnis von mindestens ein zu zwei Moll. gewaschen werden, worauf der erhaltene Schwefelkupferschlamm zwecks Abscheidung von S mit einer dem darin enthaltenen CuS mindestens äquivalenten Menge derselben oder einer gleichwertigen Cu-Lsg. erhitzt u. die verbleibende, Kupferchlorürdoppelsalze enthaltende Lsg. durch Einblasen von Luft, O oder Cl-Gas wieder in CuCl₂-Lsg. der

ursprünglichen Zus. zurückverwandelt wird. (D. R. P. 423395 Kl. 26d vom 18/3. 1924, ausg. 30/12. 1925.) OELKER.

„Lignojoen“ Maschinen- und Apparatebau G. m. b. H., Berlin, *Teerabscheider*, 1. gek. durch zwei ineinandergestellte, einen Ringraum einschließende Zylinder, deren innerer feststehend u. bewegliche Flügelräder enthält. — 2. dad. gek., daß der Ringraum zwischen den beiden Zylindern durch eine wagerechte Scheidewand in zwei Räume getrennt wird, deren oberer die Zuführungsrohre für das Gas aufnimmt u. durch Durchbrechungen der Wand des inneren Zylinders mit dessen Innenraum in Verb. steht, während der untere Raum zur Ableitung der gereinigten Gase dient u. den entsprechenden Abfußstutzen trägt. — Gegenüber anderen bekannten Teerabscheidern zeichnet sich der App. dadurch aus, daß die Abscheidung des Teers ausschließlich auf trockenem Wege erfolgt. (D. R. P. 420467 Kl. 26d vom 8/9. 1923, ausg. 17/12. 1925.) OELKER.

Humphreys & Glasgow Ltd., England, *Herstellung von Gas*. Man bläst Luft durch glühenden Koks, zieht die dadurch erzeugten Gase am Ausgang für den Koks aus dem Generator ab, ohne daß diese durch die Kohle durchziehen u. benutzt sie alsdann in den Reperaturkammern zum Erhitzen, in denen die Kohle zum Teil verkohlt wird. Das Wassergas u. der Überschuß an Wasserdampf von der nachfolgenden Behandlung des Kokses mit Wasserdampf, der in den Reperaturkammern überhitzt wird, wird mit dem Steinkohlengas gemischt u. mit Wasserdampf überhitzt. (F. P. 599598 vom 28/5. 1925, ausg. 15/1. 1926. E. Prior. 16/2. 1924.) KAUSCH.

Georges Patart, Frankreich, *Wassergas*. Man bläst in einen Generator der üblichen Art ein Gemisch von O₂, Wasserdampf u. pulverisiertem Brennstoff. (F. P. 599589 vom 25/5. 1925, ausg. 15/1. 1926.) KAUSCH.

Oelwerke Stern-Sonneborn A.-G. und Egon Eichwald, Hamburg, *Reinigen von Mineralölen, Mineralölprodukten und Teerölen*. (Holl. P. 13790 vom 20/7. 1923, ausg. 16/8. 1925. D. Prior. 24/2. 1923. — C. 1926. I. 549.) OELKER.

Continental Akt.-Ges. für Chemie, Berlin, *Herstellung von hochviscosen Schmierölen* aus leichtfl. animal. Ölen, dad. gek., daß diese im Vakuum auf etwa 300° erhitzt u. längere Zeit dieser Temp. ausgesetzt werden. (D. R. P. 423702 Kl. 23c vom 21/4. 1921, ausg. 8/1. 1926.) OELKER.

Standard Development Company, Delaware, übert. von: Arman E. Becker, Newark, N. J., V. St. A., *Schmiermittelträger*, welcher dadurch erhalten wird, daß man eine Metallwolle mit einem schwefelhaltigen Mineralöl auf eine Temp. von 300—500° erhitzt. (A. P. 1562138 vom 16/5. 1922, ausg. 17/11. 1925.) OELKER.

Harry J. Duffey, Middleburg, Virginia, *Anstrichmittel*, bestehend aus einem geeigneten Füllstoff u. Abfallschmieröl von Maschinen (Automobilen). (A. P. 1566957 vom 3/7. 1924, ausg. 22/12. 1925.) KAUSCH.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

M. Tonegutti, *Die Haltbarkeit von Explosivstoffen betrachtet als additive Eigenschaft*. Mischt man Explosivstoffe gleicher chem. Zus., aber verschiedener Stabilität miteinander, so entspricht die gefundene Stabilität fast genau der berechneten. Beim Mischen von Explosivstoffen verschiedener chem. Zus. übertrifft die gefundene Stabilität bedeutend die berechnete. Es scheint, als ob der Vaseline eine stabilitäts-erhöhende Wrkg. zukommt. (Annali Chim. Appl. 15. 542—47. 1925. Spezia.) GRI.

H. W. Walker, *Rauchschutzwände*. Besprechung der Herst. von Rauchwänden zur Verbergung militär. Vorgänge. Undurchsichtige Nebelwände lassen sich bilden aus weißem P, SO₂ + Oleum, TiCl₄ · 5H₂O, SiCl₄ + NH₃ + H₂O, Zn-Staub + CCl₄ + NH₄Cl usw. Näheres im Original. (Ind. and Engin. Chem. 17. 1061—65. 1925. Edgewood Arsenal [Md.]) GRIMME.

Domenico Lodati, *Zum Vorschlage Trauzlscher Zylinder zur Bestimmung der Explosionskraft*. Vf. führt die Unterschiede zwischen den Ergebnissen seiner eigenen Verss. u. denen von SUCHAREWSKY (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 20. 26; C. 1925. II. 444) darauf zurück, daß letzterer in einem viel kälterem Klima gearbeitet hat. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 408. Pavia.) GRI.

M. Tonegutti, *Die Reaktion bei der Angelischen Probe von Nitroglycerinpulvern gemessen im Vergleich der Haltbarkeit zur Wärme*. Die mit verschiedenen Sprengstoffen aufgeführten Angeliprüfungen ergaben, daß beim Balistit ein direktes Verhältnis zwischen Säuregrad u. Wärmestabilität besteht, während beim Cordit die Acidität auf die Stabilität drückt. Einwandfreie Stabilitätswerte liefern nur die Verf. von ANGELI u. ABEL. (Annali Chim. Appl. 15. 548—54. 1925. Spezia.) GRI.

Alexander W. Phillips, New Jersey, *Behandlung von rauchlosem Pulver*. Um die Viscosität des Pulvers zu erniedrigen, löst man es in einem geeigneten Lösungsm. u. erhitzt die Lsg. in einem geschlossenen Kessel so lange, bis der gewünschte Grad der Viscosität erreicht ist. (Can. P. 248 647 vom 13/3. 1922, ausg. 14/4. 1925.) OELKER.

Atlas Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: **Carl D. Pratt**, Tamaqua, Pa., V. St. A., *Sprengpulver*, welches außer den Bestandteilen des gewöhnlichen Schwarzpulvers noch 5—35% Kohlenhydrate, z. B. Stärke u. Zucker, u. 1—15% eines Metallchlorids, z. B. NaCl, enthält. (A. P. 1563 924 vom 31/5. 1924, ausg. 1/12. 1925.) OELKER.

Atlas Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: **Carl D. Pratt**, Tamaqua, Pa., V. St. A., *Sprengpulver*, welches aus 45—65% NaNO₃, 1—15% S, 10—25% Holzkohle, 10—30% Stärke u. 1—10% Kaliumtartrat oder Ammoniumoxalat zusammengesetzt ist. (A. P. 1563 925 vom 31/5. 1924, ausg. 1/12. 1925.) OELKER.

Atlas Powder Co., Wilmington, übert. von: **Carl D. Pratt**, Tamaqua, Pa., V. St. A., *Sprengpulver*, bestehend aus gewöhnlichem Schwarzpulver mit einem Zusatz von 5—35% Stärke u. Zucker u. 1—15% Harz u. Paraffin. — Beispielsweise wird eine Mischung aus 40% NaNO₃, 16% KNO₃, 8% S, 16% Holzkohle, 16% Stärke, 2% Paraffin u. 2% Harz empfohlen. (A. P. 1563 926 vom 31/5. 1924, ausg. 1/12. 1925.) OELKER.

Nils Alfred Unger, Vinterviken, Aspudden, Schweden, *Sprengstoff*, welcher im wesentlichen aus 55 Gewichtsteilen NH₄NO₃, 35 Gewichtsteilen Si, u. 10 Gewichtsteilen gelatiniertem Nitroglycerin, das 4% Nitrocellulose enthält, zusammengesetzt ist. (A. P. 1566 784 vom 14/3. 1924, ausg. 22/12. 1925.) OELKER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

P. Pawlowitsch, *Beitrag zur Begriffsbestimmung des Schwellens und Prallwerdens der Häute*. Vf. gibt eine Übersicht über die in der Literatur gegebenen Definitionen für die „Schwellung“ u. das „Prallwerden“ tier. Haut. (Collegium 1925. 583—86. Taganrog.) LOEWE.

P. Gourlay, *Einige Gerbmateriale aus Fouta-Djalou*. Analyse von 4 verschiedenen aus Fouta-Djalou stammenden Rinden (Cossi, Courangoulou, Tali, Gaondi). Sie enthalten 29,1:16,4%, 10,4:7,9%, 13,3:13%, 32,5:18,1% Gerbstoff, bezw. nicht Gerbstoff. Cossi scheint ausgezeichnete Eigenschaften zu besitzen. (Le Cuir Technique 17. 226. 1925.) GERNGROSS.

R. W. Frey, *Ein Behelf zur Bereitung von Analysenproben aus leichtem Leder*. Zum Zerkleinern von leichtem Leder zur Analyse wird ein einfacher App. (Abb. im Original) angegeben. Dieser besteht im wesentlichen aus einer Anzahl von Rasierklingen, die auf einer gewöhnlichen Handpresse derart befestigt sind, daß durch Herabdrücken des Hebels das Leder zunächst in Streifen von $\frac{1}{8}$ Zoll Breite

(ca. 3,2 mm), dann nach Drehung der Unterlage um 90°, in quadrat. Stücke geschnitten wird. Bei sehr dünnem Leder können bis zu 3 Lagen gleichzeitig geschnitten werden. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 470—75. 1925. Washington, Leather and Paper Laboratory.) SÁNDOR.

J. S. Rogers, *Bemerkungen über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Gerbstoffanalyse*. Es zeigt sich, daß Schwankungen im p_H des chromierten Hautpulvers auf der sauren Seite in der Nähe des isoelekt. Punktes des Kollagens (aus den Tabellen ist der Prüfungsbereich $p_H = 4,10—4,84$ zu entnehmen), so gut wie keinen Einfluß auf die Best. der Nichtgerbstoffe hat. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 370—73. 1925.) GERNGROSS.

G. Baldracco, *Bemerkungen über die abgeänderte Schüttelmethode*. Die von CAMILLA u. BALDRACCO vorgeschlagene modifizierte Schüttelmethode besteht im Folgenden: fertig chromiertes Hautpulver wird in der Procterschen Filterglocke mit 30 ccm der analysenstarken Gerbstofflösung ausgewaschen. Man schüttelt das durchtränkte Hautpulver mit 70 ccm der Analysenlsg. u. dampft 50 ccm des Filtrates, entsprechend 50 ccm der Gerbstofflsg. zur Best. der Nichtgerbstoffe ein. Da sich die Einwände gegen die neue Methode vorwiegend gegen die Verwendung der Filterglocke richten, wurde diese ausgeschaltet: 6,5 g trocknes Hautpulver wurden mit 100 ccm Gerbstofflsg. geschüttelt, die Lsg. abgegossen u. mit weiteren 80 ccm geschüttelt; 50 ccm des Filtrates eingedampft. Die modifizierte Methode ist einfacher u. genauer als die offizielle. Beleganalysen. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 334—38. 1925.) RIESS.

P. Biera, *Die Methode von Barcelona und die Baldracco-Camillasche Modifikation*. Die Methode (vgl. vorst. Ref.) gibt etwas höhere Werte als die offizielle, doch innerhalb der Fehlergrenze. Das Auswaschen mit der sauren Gerbstofflsg. ($p_H = 3—4,5$) entfernt die alkal. Bestandteile des Hautpulvers, welche die Nichtgerbstoffe erhöhen würden. Durch die Chromierung mit n. $CrCl_3$ erhält das Hautpulver eine saure Rk., die für die vollständige Aufnahme der Gerbstoffe u. Phlobaphene nötig ist. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 338—39. 1925.) RIESS.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

Mario Michels, Basel, *Signiertinte*. Kautschuklsg. wird mit der innigen Mischung einer oder mehrerer Mineralfarbstoffe mit dem Lösungsm., in dem auch der Kautschuk gel. ist, bis zum Entstehen einer gleichförmigen M. verrührt. Z. B. löst man Kautschuk in Bzl., verrührt Ruß u. gegebenenfalls Goldschwefel mit demselben KW-stoff u. verfährt wie oben. (Schwz. P. 100482 vom 15/11. 1922, ausg. 17/12. 1923.) KÜHLING.

Emile Gorcy, Montreal, Quebec, Canada, *Kopiertinte*, bestehend aus Hammelfett, Schmierseife u. Farbstoff. (A. P. 1564234 vom 10/11. 1924, ausg. 8/12. 1925.) KAUSCH.

Anton Ziegler, Zürich, Schweiz, *Auftragmittel für Fußböden, Möbel usw.* Man setzt den Wichsen, Ölen usw. desinfizierend u. desodorierend wirkende Stoffe, wie Eucalyptusöl, Phenol, Kresole, Formaldehyd usw., zu. (Schwz. P. 100943 vom 11/8. 1922, ausg. 17/9. 1923.) FRANZ.

Manuel Levin, Boston, Massachusetts, *Ofenpoliermittel*, besteht aus einer Graphit u. einen Farbstoff enthaltenden Lsg. von Harz in k. Mineralöl. (A. P. 1563421 vom 8/5. 1923, ausg. 1/12. 1925.) KAUSCH.

Adam Gonderman, La Verne, Californien, *Treibriemen-Einsetzungsmittel*, welches aus einem schweren Schmieröl, Harz u. Wachs zusammengesetzt ist. (A. P. 1566592 vom 1/5. 1925, ausg. 22/12. 1925.) OELKER.