

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I.

Nr. 13.

31. März.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

John V. Jewett, *Schulversuch über Osmose*. Ein nach Art eines Filters gefaltetes Stück Pergamentpapier befindet sich in dem Gefäß eines Trichters, der aufrecht in einem mit W. gefüllten Becherglas steht. In das Pergamentfilter gießt man bis zu einer bestimmten Höhe die mit roter oder schwarzer Tinte gefärbte konz. Zuckersirup (Karosirup) u. stellt nach 10—15 Min. die durch die Osmose eingetretene Vol.-Vergrößerung der Lsg. fest. (General Science Quarterly 10. 400—01. Submaster Brookline High School.) BÖTTGER.

Diaz de Barros, *Über die Kernzahlen*. Vf. stellt einige zahlenmäßige Beziehungen für die Folge der „Kernzahlen“ der Elemente des period. Systems fest. Die Kernzahl π eines Elements ist durch die Gleichung gegeben: $\pi = (M - N)/2$, worin M das At.-Gew., N die Ordnungszahl des betreffenden Elementes bedeutet. Die Aufeinanderfolge der Kernzahlen in den senkrechten Kolonnen des period. Systems (z. B. 2, 10, 23, 38, 57) ist ident. mit den period. Reihen von MAYER, die die period. Anordnung angeben, in der sich magnetisierte Nadeln in einem magnet. Feld anordnen. Weiterhin findet Vf. folgende zahlenmäßige Beziehung: $M_\alpha = 2N_\alpha + \pi_{\alpha-1}$, worin α die Stellenzahl des betreffenden Elements in der senkrechten Kolonne bedeutet, in der es steht. So ist z. B. für La: $\alpha = 4$, $N_4 = 57$, $\pi_3 = 26$ (entsprechend Yt) u. daraus $M_{La} = 2 \times 57 + 25 = 139$ (statt 138,9). Man kann diese Gleichung auch in folgender Weise schreiben: $M_5 = 2N_5 + N_4/2 + N_3/4 + N_2/8 + N_1/16$, was eine Art genealog. Beziehung zwischen dem At.-Gew. eines Elements u. seiner eigenen Ordnungszahl, sowie den Ordnungszahlen der ihm homologen, leichteren Elemente darstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 719—22. 1925.) FRANKENBURGER.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte in Systemen mit Phasen, die durch eine halbdurchlässige Wand getrennt sind*. XI—XIII. (X. vgl. S. 2.) Fortsetzung der theoret. Unters. (Koninkl Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 675—84. 886—95. 1090—98. 1925. Leiden.) SAHMEN.

G. Grube und G. Motz, *Über das Verhalten des Cyanamids in saurer und alkalischer Lösung*. Bei Unterss. über die Polymerisation des Cyanamids in alkal. Lsg. zu Dicyandiamid fanden Vff., daß einerseits beim Erhitzen eines Gemenges von Ätznatron u. Dicyandiamid im Vakuum auf 330° 82,5% Dinatriumcyanamid gebildet wird u. daß dagegen andererseits in schwach alkal. Lsg. unterhalb 50° in der Gleichung $2\text{CNNH}_2 \rightleftharpoons (\text{CNNH}_2)_2$ das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite liegt. Ein Zwischengebiet, in dem beide Stoffe in nachweisbarer Konz. nebeneinander im Gleichgewicht vorhanden sind, fanden Vff. in wss. alkal. Lsg. bei Temp. oberhalb 50°. Die genaue Lage des Gleichgewichts ließ sich nicht ermitteln, weil bei den Versuchsbedingungen immer ein Teil des Cyanamids weiter zu Ammoniak u. CO₂ verseift wurde. Mit wachsender Alkalität u. steigender Temp. der Lsg. verschiebt sich das Gleichgewicht nach der Cyanamideite. — Bei ihren Verss. über die Verseifung des Cyanamids zu Harnstoff in saurer Lsg. mittels Methylacetat bestimmen Vff. die Dissoziationskonstante des Cyanamids bei 25° zu $2,5 \times 10^{-15}$ (Mittelwert). Der Vorgang der Hydrolyse des Cyanamids zu Harnstoff verläuft in Lsgg., die verdünnt an Cyanamid u. Säure sind, nach der ersten Ordnung; seine Geschwindigkeit ist bei Säurekonz. unter $c_H = 0,1$ -n. der

[H'] angenähert proportional. Bei höherer Säurekonz. u. kleiner Cyanamidkonz. liegt ebenfalls eine monomolekulare Rk. vor, deren Konstante jedoch nicht mehr der [H'] proportional ist, sondern mit wachsender Säurekonz. wesentlich schneller ansteigt als diese. Lsgg. dagegen, die konzentriert an Cyanamid u. schwach sauer sind, zeigen nicht mehr den monomolekularen Verlauf, sondern stark sinkende Konstanten der ersten Ordnung. Dieser Rückgang der Konstante auf etwa $\frac{1}{3}$ ihres anfänglichen Wertes hat seine Ursache in der Neutralisation der Säure durch den gebildeten Harnstoff. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man den ersten beiden Lsgg. von vornherein Harnstoff zusetzt. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 145—60. 1925. Stuttgart.) GOTTFRIED.

J. H. C. Smith und H. A. Spoeher, *Untersuchungen über atmosphärische Oxydation. II. Die Kinetik der Oxydation mit Natriumferroporphosphat.* (I. vgl. SPOEHR, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1494; C. 1924. II. 937.) Vff. versuchen, den Mechanismus der Oxydation mit Luft bei Ggw. von Natriumferroporphosphat als Katalysator zu erklären. Da Oberflächenkatalyse ausgeschlossen wird, bleiben noch zwei Möglichkeiten: 1. Oscillation des Fe zwischen einem oxydierten u. einem red. Zustand in Ggw. eines Acceptors; Rkk. $4\text{Fe}^{++} + \text{O}_2 = 4\text{Fe}^{+++} + 2\text{O}^-$; $\text{Fe}^{+++} + \text{B} = \text{Fe}^{++} + \text{B}^+$. 2. B. einer Zwischenverb. mit molekularem O_2 u. Abgabe eines Teils des O_2 an den Acceptor (Autoxydation); Rkk. $\text{Fe}^{++} + \text{O}_2 = \text{Fe}^{++}(\text{O}_2)$; $2\text{Fe}^{++}(\text{O}_2) + \text{B} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BO}$. Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Mechanismen ziehen Vff. die Ordnung der Rk. (im Fall 2 muß die Rk. von 1. Ordnung in bezug auf die Fe(II)-Verb. sein) u. die Menge von absorbiertem O_2 heran. Um beides nebeneinander bei konstantem O_2 -Druck bestimmen zu können, haben Vff. einen besonderen App. konstruiert. Als Acceptor diente zuerst der Katalysator ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) selbst, dann Kaliumarsenit u. Natriumsulfid. Die Oxydation von KAsO_2 u. Na-Ferroporphosphat kann durch die intermediäre B. des „Moloxys“, welches als akt. Oxydationsmittel fungiert, erklärt werden. Der Mechanismus der katalyt. Oxydat. von Na_2SO_3 kann durch keine der oben erörterten Hypothesen erklärt werden. Nach der O_2 -Absorptionskurve scheint in den Anfangsstufen der Rk. auch hier ein „Fe-Moloxyd“ die Oxydation zu bewirken. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 107—12. Carmel-by-the-Sea [Cal.], Colorado Coll. u. Coastal Lab. of the Carnegie Inst. of Washington.) JOSEPHY.

Max Trautz und Walter Weizel, *Bestimmung der inneren Reibung des Schwefeldioxyds und seiner Gemische mit Wasserstoff.* Nach einer kurzen mathemat. Betrachtung der Strömungsvorgänge in kapillaren Röhren beschreiben Vff. den zu ihren Verff. benutzten App., dessen Bau die Messung der inneren Reibung von Gasen nach der Transpiationsmethode gestattet. Das Gas strömt unmittelbar in die Atmosphäre aus, so daß der Druck am Ende des Capillarrohres konstant u. gleich dem Atmosphärendruck ist. Verwendet wurden Glaseapillaren, von denen 2 durch ein weiteres U-förmiges Rohr miteinander verbunden in einem Thermostaten eigener Konstruktion nebeneinander lagen, so daß der Gasstrom sie nacheinander passierte. Durch Vorverss. mit Luft, H u. CO_2 wurde festgestellt, daß die Hagenbachsche Korrektur für die kinet. Energie der Strömung (POGGENDORFS Ann. 109. 385. [1860]) auch bei Gasen angebracht werden muß, daß jedoch auch bei kurzen Capillaren, die der O. E. Meyerschen Bedingung (Länge/Durchmesser > 3000) nicht genügen, keinerlei sonstige Randvrkgg. zu berücksichtigen sind, wodurch die Möglichkeit der Verwendung ganz kurzer Capillaren gegeben ist. Zur Berechnung der Hagenbachschen Korrektur aus den Versuchsbedingungen wird eine Formel abgeleitet. Den Gasstrom durch ein großes Vorwärmerohr vorzuwärmen, erwies sich bei der benutzten Strömungsgeschwindigkeit (< 1 cm/sec) als unnötig. In der eingehenden Besprechung der möglichen Fehler, die sich aus den Abweichungen der benutzten Gase von dem Idealzustand u. aus den Unvollkommenheiten der App.

ergaben, wird gezeigt, daß an den Thermometern die Fadenkorrektion, u. daß weitere Korrekturen für die Ausdehnung der Capillaren, für die Schwankungen des Barometerstandes u. für die Abweichungen vom idealen Zustand anzubringen sind. Für den Betrag der letzteren wird eine besondere Formel abgeleitet.

Die eigentlichen Verss. wurden mit Luft, SO_2 u. H_2 u. mit Gemischen von SO_2 u. H_2 ausgeführt. Die Verss. mit Luft, bei denen die Temp. der Capillaren zwischen 14 u. 200° lag, lassen sich in befriedigender Weise durch die Sutherlandsche Formel darstellen. Der Wert der Sutherlandschen Konstante, der bei mittleren Temp. 155 ist, wird auf Grund von Messungen von FISHER (Physical Review 28. 73 [1909]) bei hohen Temp. zu 77 berechnet. Die Sutherlandsche Konstante ist sonach eine Temperaturfunktion, die bei mittleren Temp. durch ein Maximum geht. Der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung des SO_2 ist zwischen 14 u. 190° ziemlich konstant. Diese Verb. genügt jedoch der Sutherlandschen Formel nicht, die offenbar in dem Maße versagt, als Abweichungen von dem idealen Gaszustand bemerkbar werden. Bei Gemischen von SO_2 u. H_2 zeigt die innere Reibung η ein Maximum, welches sich bei Erhöhung der Temp. verflacht u. zu immer SO_2 -reicheren Gemischen rückt. Die Vergrößerung der inneren Reibung durch Zusatz von H_2 ist dem H-Molenbruch bis zum Maximum ungefähr proportional. Der Temperaturkoeffizient von η des Gasgemisches schließt sich bis zum Maximum dem des SO_2 eng an; jenseits des Maximums sinkt er langsam zu dem des H_2 ab. Das Auftreten eines Maximums im Mischungsdiagramm ist wahrscheinlich von dem Verhältnis der krit. Temp. der beiden Komponenten abhängig. Die Frage, inwieweit die innere Reibung von Gasen u. Gasgemischen als korrespondierende Eigenschaft angesehen werden darf, wird diskutiert. (Ann. d. Physik [4.] 78. 305—69. 1925. Heidelberg, Univ.) BÖTTGER.

Louis Jacques Simon, *Viscosität und chemische Analogie auf Grund der Viscosität von Metallacetaten in wässriger Lösung*. Vf. schließt an frühere Arbeiten über Zusammenhänge zwischen Viscosität u. Neutralisierungspunkt von Säuren u. Basen (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 822. 180. 1169; C. 1925. I. 462. II. 2) an u. mißt die Viscositäten von organ. Fettsäuren u. deren Halogensubstitutionsprodd. einerseits, von NaOH u. KOH andererseits, sowie von kontinuierlich von reiner NaOH bezw. KOH bis zu den reinen Säuren abgestuften Gemischen dieser Verbb. Die Essigsäure zeigt ein anormales Verh. insofern, als daß bei ihr die Viscositäten ihrer Gemische mit NaOH, sowie mit KOH auf einer Geraden liegen u. im Neutralisierungspunkt kein Knick auftritt. Im Neutralisierungspunkt, in dem 1-n. NaOH u. 1-n. Essigsäure im Verhältnis 1 : 1 gemischt sind, ist die Viscosität der Lsg. gleich der einer 0,5-n. Lsg. von Na-Acetat. Bei der Propionsäure ist die Viscosität der Na- u. K-Salze ein wenig höher als es dem arithmet. Mittel aus den Viscositäten von Base u. Säure entspricht; d. h. es tritt dort ein leichter Knick in der Mitte der Viscositätskurve auf. Für die chlorierten Säuren u. die Ameisensäure findet sich die bei den Mineralsäuren gefundene Beziehung wieder, daß die in der Mitte der Viscositätskurve eintretende Salzbildung durch einen scharfen Schnittpunkt zweier Geraden gekennzeichnet ist. Die Viscosität der Monochloressigsäure ist erheblich höher als die der Essigsäure, die ihrer Salze jedoch der Viscosität der Acetate nahezu gleich. Die Viscosität der Trichloressigsäure ist besonders hoch gegenüber derjenigen aller anderen untersuchten Säuren; die ihrer Salze ähnelt derjenigen der Salze der Propionsäure. Was die Salze verschiedener Metalle betrifft, so verhalten sich die Viscositätsverhältnisse der K- u. (NH_4) -Acetate analog, während diejenige der Na-Salze denen der Erdalkaliacetate näherkommt und die Viscosität des Li-Acetats noch weiter nach deren Seite hin verschoben ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 862—64. 1925.) FRANKENBURGER.

James Netherwood Sugden, *Die Hydratation der starken Elektrolyte, die Viscosität ihrer wäßrigen Lösungen und das Verdünnungsgesetz*. Aus der Verteilung

von *Essigsäure* zwischen Amylalkohol u. den wss. Lsgg. der verschiedenen Stoffe wird die molekulare Hydratation H von *Rohrzucker*, LiCl , NaCl , KCl , LiBr , NaBr , KBr , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , LiClO_3 , NaClO_3 , KClO_3 , LiBrO_3 , NaBrO_3 , KBrO_3 , LiJO_3 , NaJO_3 , KJO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , MgBr_2 , CaBr_2 , SrBr_2 , BaBr_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ u. MgSO_4 bei verschiedener Verd. nach der Gleichung $H = 1000 (d_2 - C_1 d_1 / C_2) / 18n - E / 18$ berechnet. (d_1 u. d_2 , C_1 u. $C_2 = \text{DD}$. u. Verteilungskoeffizienten f. W. bezw. für die Salzlsgg. der Normalität n , $E = \text{Äquivalentgew. des Salzes}$). Für *Rohrzucker* ist H in den verd. Lsgg. (unter ca. $\frac{1}{2}$ -n.) 5–6. Bei den Salzen mit Ausnahme der Sulfate erreicht H gleichfalls bei zunehmender Verd. — im allgemeinen zwischen n . u. $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. — einen konstanten Wert. Für KNO_3 u. KClO_3 ist $H < 0$. Die Differenz zwischen der molekularen Hydratation von Salzen zweier Kationen ist unabhängig vom Anion u. beträgt $\text{Na-K} = 4,6$; $\text{Li-Na} = \text{ca. } 2,6$; $\text{Sr-Ba} = 2,4$; auch die Differenz Cl-NO_3 ist konstant (ca. 6,2). Die Hydratation ist demnach eine additive Eigenschaft. Vf. nimmt an, daß nur die Kationen hydratisiert sind u. daß die Anionen eine depolymerisierende, die Aktivität erhöhende Wrkg. auf das Lösungsm. ausüben, die den Einfluß der Kationen teilweise kompensiert u. in Fällen von „negativer“ Hydratation sogar überwiegt. Wird H gegen die Leitfähigkeit λ_∞ aufgetragen, so liegen die Punkte für Salze mit gleichem Anion auf einer nahezu geraden Linie, für Salze mit gleichem Kation dagegen unregelmäßig; Nitrate u. Chlorate fallen auf dieselbe Kurve. — Vf. untersucht ferner die Beziehung zwischen der molekularen Hydratation von Salzen u. der relativen Viscosität η/η_0 ihrer wss. Lsgg. unter Benutzung der in der Literatur mitgeteilten Werte von η/η_0 u. eigener Messungen an LiBrO_3 u. NaNO_3 . Bei Salzen mit positiver Viscosität ($\eta/\eta_0 > 1$), ist η/η_0 bei allen Konz. H proportional, bei Salzen mit negativer Viscosität ($\eta/\eta_0 < 1$) nur bis zu ca. $\frac{1}{2}$ -n. Lsgg. Die η/η_0 -H-Geraden schneiden die Gerade $\eta/\eta_0 = 1$ in einem Punkt H_0 , der von der Konz. u. der Natur des Kations unabhängig u. für das Anion spezif. ist; bei den Nitraten u. Chloraten stimmt H_0 überein. Die spezielle Konstante \mathcal{F} der Arrheniusschen Gleichung $\log(\eta/\eta_0) = \mathcal{F} \cdot c$ läßt sich daher unter Einführung von H u. H_0 durch eine allgemeinere, vielleicht universelle Konstante K ersetzen, die in allen untersuchten Fällen den Wert 0,01 besitzt; es ergibt sich dann $\log(\eta/\eta_0) = 0,01 c (H - H_0)$. Zwischen H_0 u. A_∞ besteht die empir. Beziehung $A_\infty = 100 + 13,5 \cdot 1,327^{H_0}$. — Nach der Hydratationstheorie des Vfs. berechnet sich der korrigierte van't Hoff'sche Faktor i_e aus der Gleichung $n i_e / (n i_e + N - Hn) = 0,00969 (At - 0,00425 A t^2)$ ($A t = \text{Gefrierpunktserniedrigung}$, n u. $N = \text{Zahl der G-Mole des gel. Stoffes bezw. des Lösungsm.}$). Es zeigt sich dabei, daß für eine große Zahl von Salzen das Verdünnungsgesetz die Form $2 - i_e = K \sqrt[3]{n}$ hat; geringe Abweichungen treten bei NaCl , KBr u. BaBr_2 auf; bei LiNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ u. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, d. h. bei Salzen mit stark hydratisierten Kationen u. einem Anion von hoher dissoziierender Wrkg. auf das Lösungsm. versagt das Gesetz ganz. Vf. schließt ferner, daß die Abnahme des Verhältnisses λ_n/λ_∞ mit steigender Salzkonz. von den Hydratationszahlen abhängt; für die K -Salze in $\frac{1}{2}$ -n. Lsg. ist die Reihenfolge der Werte von λ_n/λ_∞ seiner Theorie entsprechend. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 174–96. London, Imp. Coll. of Science and Techn.)

KRÜGER.

Louis Grenet, *Über die grenzartigen Zustände in den kristallisierten Körpern*. In der Nähe der krit. Punkte wird bei festen Stoffen das thermodynam. Potential, die Entropie, das mechan. Wärmeäquivalent, die Gitterenergie usw. dieselbe. Die einzelnen Phasen zeigen dann in ihren Eigenschaften Anomalien. Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, die Eigenschaften bis zum krit. Punkt zu beobachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 318–20.)

ENSZLIN.

W. H. Martin, *Die Lichtstreuung von anisotropen Flüssigkeiten. p-Azoxyanisol* (F. 116°) wird als Beispiel für einen in höchstem Grade anisotropen fl. Krystall auf seinen *Depolarisationsgrad* hin untersucht. Bei 140°, wo die M. durchsichtig geworden ist, beträgt der Polarisationsfaktor 0,85. Dieser Wert ist reell, wie durch verschiedene Verss. festgestellt wird. Theoret. berechnet sich für eine Fl., deren Moll. nur in einer Richtung schwingen können — ein extremer Fall von Asymmetrie —, für den Polarisationsfaktor 0,86. Das Experiment ist demnach in Übereinstimmung mit der Hypothese der nadelförmigen Moll. in diesem Typus von fl. Krystallen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 36—38. 1925. Toronto, Univ., Chem. Lab.) HANTKE.

Adolf Smekal, *Über den Einfluß von Krystallgitterporen auf Molekülbeweglichkeit und Festigkeit.* (Physikal. Ztschr. 26. 707—12. Wien.) JOSEPHY.

Felice Garelli und Ernesto Monath, *Kryoskopische Bestimmungen von Lösungen von Gasen.* I. u. II. Mitt. (Atti Reale Accad. Scienze di Torino 61. 4—11. 12—20. — C. 1926. I. 567.) GOTTFRIED.

F. J. Farncomb, *Die Erzeugung von Blasen in übersättigten Gaslösungen.* Mit einigen Substanzen werden Verss. über ihre Geeignetheit, in mit O₂ übersätt. W. Blasen auszulösen, gemacht. Es scheint aus ihnen hervorzugehen, daß Blasen hauptsächlich von solchen Substanzen hervorgerufen werden, die von dem Lösungsm. nicht benetzt werden. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 32. 1925.) HANTKE.

N. D. Clare, *Übersättigung von Flüssigkeiten mit Gasen.* Wss. Lsgg. von O₂ werden bei Sättigungsdrucken bis zu 250 at hergestellt. Bei Nachlassen des Druckes tritt inmitten der Fl. oft spontane Blasenentw. auf. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 32—33. 1925.) HANTKE.

Mohammed Abdul Hamid, *Heterogene Gleichgewichte zwischen den Sulfaten und Nitraten von Natrium und Kalium und ihren wäßrigen Lösungen.* I. Die ternären Systeme. Vf. ergänzt die in der Literatur mitgeteilten Angaben über die ternären Gleichgewichte W.-K₂SO₄-KNO₃, W.-NaNO₃-KNO₃, W.-K₂SO₄-Na₂SO₄, W.-Na₂SO₄-NaNO₃ durch eigene Messungen bei 25 u. 90°. Im System W.-K₂SO₄-KNO₃ treten weder Doppelsalze noch Salzhydrate auf. Im System W.-K₂SO₄-Na₂SO₄ existiert das Doppelsalz *Glaserit* 3K₂SO₄·Na₂SO₄, das von der Temp. abhängige Mengen von Na₂SO₄ in fester Lsg. enthält. Im System W.-Na₂SO₄-NaNO₃ konnten die von MASSINK (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 364; C. 1917. II. 274) beschriebenen anhydr. Doppelsalze 4Na₂SO₄·3NaNO₃ u. 3NaNO₃·2Na₂SO₄ nicht bestätigt werden; bei 25° ist ein hydrat. Doppelsalz *Darapskit* Na₂SO₄·NaNO₃·H₂O, bei 90° nur die beiden einfachen anhydr. Sulfate als Bodenkörper beständig. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 199—205.) KRÜGER.

Mohammed Abdul Hamid, *Heterogene Gleichgewichte zwischen den Sulfaten und Nitraten von Natrium und Kalium und ihren wäßrigen Lösungen.* II. Das quaternäre System H₂O-Na₂SO₄-NaNO₃-K₂SO₄-KNO₃. (II. vgl. vorst. Ref.). Im Anschluß an die Unters. der binären u. ternären Gleichgewichte der Komponenten werden die Diagramme für das quaternäre System W.-Na₂SO₄-NaNO₃-K₂SO₄-KNO₃ bei 25 u. 90° bestimmt. Bei 25° tritt außer den bei den ternären Systemen gefundenen Doppelsalzen eine Verb. auf, deren Zus. Vf. nicht angeben kann; Verss., sie durch isotherme Verdampfung ungesätt. Lsgg. zu isolieren, scheiterten. In der 90° Isotherme ist das einzige Doppelsalz *Glaserit*. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 206 bis 214. London, Univ.) KRÜGER.

G. I. Hoover und C. Q. Glassey, *Die Interferometermethode zur Untersuchung von Systemen aus zwei flüchtigen Flüssigkeiten.* Die Verss. WREWSKYS (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 1; C. 1913. I. 5) über die Systeme Äthylalkohol-W. u. Methylalkohol-W. werden mit demselben Resultat wiederholt. Zwischen den aus WREWSKYS Daten für verdünnere Äthylalkohollsgg. extrapolierten Werten u. den hierfür berechneten bestehen noch Unstimmigkeiten. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 35. 1925.) HA.

E. Angelescu, *Das Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen. II. Das System Anilin-Milchsäure-Wasser.* (I. vgl. Bulet. Societ. de Chim. din România 7. 11; C. 1925. II. 1126.) Es werden die Löslichkeiten von Anilin u. W. in Lsgg. von Milchsäure verschiedener Konz. gemessen u. hieraus die Isothermen (bei 0 u. 20°) konstruiert. Der krit. Punkt wurde dadurch gefunden, daß die Veränderung des Verteilungskoeffizienten mit der Konz. der Milchsäure für jede Phase bestimmt u. dann auf 1 extrapoliert wurde. Weiterhin wurde die Veränderlichkeit des Gleichgew. mit der Temp. bei jeweils konstant gehaltener Milchsäurekonz. gemessen. Die Löslichkeitskurven zeigen eine obere krit. Temp. der Löslichkeit, die sich mit steigender Milchsäurekonz. stark erniedrigt. (Bulet. Societ. de Chim. din România 7. 72—78. Bukarest, Univ.) HAN.

E. Angelescu, *Das Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen. III. Das System o-Toluidin-Essigsäure-Wasser.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Löslichkeit von o-Toluidin in W. wird gemessen. Das System besitzt eine obere krit. Temp., die bei 216° u. einer Konz. von ca. 50% o-Toluidin liegt. — Für das System o-Toluidin-Essigsäure-Wasser werden die Isothermen bei 0 u. 20°, der Verteilungskoeffizient der Essigsäure zwischen o-Toluidin u. W. bei wechselnder Essigsäurekonz. bei 20° u. die Veränderung des Gleichgew. mit der Temp. bei jeweils konstant gehaltener Essigsäurekonz. gemessen. Aus dem Punkt, bei dem der Verteilungskoeffizient gleich 1 wird, ließ sich der Punkt der krit. Temp. ermitteln. Die Löslichkeitskurven bei konstanter Essigsäuremenge sind wie im Falle Anilin-Essigsäure-W. (Bulet. Societ. de Chim. din România 7. 11; C. 1925. II. 1126) geschlossene Kurven, die also obere u. untere krit. Temp. der Löslichkeit besitzen. Ebenso wie in jenem Falle wird hier der Befund durch die Hydrolyse des o-Toluidinacetats erklärt. (Bulet. Societ. de Chim. din România 7. 79—90. Bukarest, Univ.) HANTKE.

J. Barbaudy, *System Äthylalkohol-Benzol-Wasser. I. Untersuchung über das Gebiet der Trübung.* In dem System A.-Bzl.-W. bilden sich gewöhnlich drei Schichten aus, eine obere hauptsächlich aus Bzl. bestehende, eine mittlere trübe Schicht u. eine untere klare, vornehmlich aus W. bestehende Schicht. Es wurden die Isothermen für die Zus. der trüben Schicht bei 25° u. 60° bestimmt u. das Beständigkeitsgebiet graphisch aufgezeichnet. Die Kurve bei 25° ist der für 0° von BONNER bestimmten Kurve sehr ähnlich. In der Nähe des krit. Punktes zeigen die Lsgg. eine ausgeprägte Opaleszenz. Das reflektierte Licht ist polarisiert bläulich. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 207—13. Paris, Sorbonne.) ENSZLIN.

Monica Farrow, *Die Löslichkeit von Natrium-, Kalium- und Calciumferrocyanid.* I. Die Löslichkeit von Na-, K- u. Ca-Ferrocyanid in W. u. die D.D. der gesätt. Lsgg. werden bei verschiedenen Temp. gemessen; die gefundenen Werte stimmen mit den Angaben von CONROY (Journ. Soc. Chem. Ind. 17. 104 [1898]) u. von FABRIS (Gazz. chim. ital. 51. II. 374; C. 1922. III. 39) im allgemeinen gut überein. Die Löslichkeits- u. D.-Kurve von Na-Ferrocyanid hat bei 81,7° einen Knick; die Existenz eines Übergangspunktes bei ca. 81,5° konnte auch aus der Abkühlungskurve u. dilatometr. bestätigt werden. Der in der Literatur mitgeteilte Übergangspunkt von K-Ferrocyanid ist wahrscheinlich auf Verunreinigungen an Na-Ferrocyanid zurückzuführen. Die analyt. Daten für reines Ca-Ferrocyanid weisen auf die Formel $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ hin. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 49—55. Oxford, Inorganic Chem. Labor.) KRÜGER.

W. A. Rudisill und **Carl J. Engelder**, *Katalytische Aktivität des Titan.* Vff. untersuchen den Einfluß der Herstellungsbedingungen von TiO_2 auf Menge u. Zus. der bei der katalyt. Zers. von A. bei 350° gebildeten Gase. Aus TiOSO_4 -Lsgg. durch NH_3 gefälltes oder durch Hydrolyse verd. Lsgg. von TiCl_4 abgeschiedenes $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gibt die wirksamsten u. beständigsten Katalysatoren, besonders bei gutem Auswaschen der $(\text{SO}_4)''$ bzw. Cl' , u. die höchsten Ausbeuten an C_2H_4 . Aus Oxalatlsg.

gefällte Katalysatoren sind am wenigsten akt. u. liefern am meisten C_2H_6 . Bei Steigerung der Glühtemp. des TiO_2 über 350° fällt die Geschwindigkeit der A.-Zers., hauptsächlich die Geschwindigkeit der Dehydratisierung; die Glühdauer ist fast ohne Einfluß. Mahlung des $Ti(OH)_3$ oder des TiO_2 steigert die katalyt. Aktivität u. die Ausbeute an Äthylen u. Äthan. (Journ. Physical. Chem. 30. 106—13. Pittsburgh, Univ.) KRÜ.

Bennosuke Kubota und Kiyoshi Yoshikawa, *Über die Zusammensetzung des reduzierten, als Katalysator dienenden Nickels.* (Japan. Journ. of Chem. 2. 99—107. 1926. — C. 1926. I. 822.) BÖTTGER.

N. Zelinsky, *Über die Inaktivierung der Katalysatoren bei den Umwandlungen von Kohlenstoffverbindungen.* (Experimentell bearbeitet mit M. B. Turowa-Pollak.) (Vgl. S. 1501.) Vf. hat sich mit der Frage beschäftigt, wodurch die *Inaktivierung des Katalysators* nach öfterem Gebrauch desselben bei organ. Katalysen bedingt wird. Wie l. c. entwickelt, erblickt Vf. die Wirksamkeit des Katalysators darin, daß er die Form der Moll. verändert u. ihren dynam. Zustand erhöht. Eine gewisse Anzahl von Moll., nämlich solche, deren Temp. die mittlere übersteigt, wird jedoch völlig zerfallen, den Katalysator mit einem Kohlehäutchen überdecken u. so allmählich unwirksam machen. Die Beseitigung dieses Kohlehäutchens müßte die Reaktivierung des Katalysators herbeiführen, falls sich die Struktur der äußersten Schicht nicht wesentlich geändert hat. — Die Verss. begannen mit der Feststellung, daß ungebrauchte aktivierte Holzkohle, der keine Metalle einverleibt sind, schon bei Zimmertemp. im O-Strom sehr geringe Oxydation erleidet, wobei sich nach einiger Zeit ein konstantes Oxydationstempo von $0,004\%$ CO_2 in der Stde. einstellt. Sodann wurden verschiedene Katalysatoren, ungebrauchte u. gebrauchte, der Oxydation bei allmählich steigenden Temp. unterworfen, nachdem gebrauchte zur Entfernung etwa adsorbierter Prodd. im H-Strom auf 300° erhitzen worden waren. Diagramme (im Original), die sich aus der gebildeten CO_2 u. den Temp. ergeben, veranschaulichen, mit welcher Geschwindigkeit die Entfernung des Kohlehäutchens mit der Temp. ansteigt u. welche relativ niedrige Temp. hierfür erforderlich ist. In allen Fällen beginnt die CO_2 -B. schon bei gewöhnlicher Temp. oder wenig höher, steigt mit der Temp. mehr oder weniger rasch an, erreicht bei einer gewissen Temp. ein Maximum u. sinkt dann trotz Erhöhung der Temp. wieder. Bei zwei zu verschiedenen Katalysen verwendeten Pd-Asbesten lagen die Maxima bei 200 u. 250° . Reine aktivierte Birkenkohle ergab ein Maximum bei 250° , muß also eine oberflächliche Schicht fein zerstäubter Kohle enthalten, die leichter oxydiert wird, als die übrige M. Die Oxydation reiner Pt-Kohle verläuft viel energischer, Maximum ebenfalls bei 250° . Dagegen erreichte die Oxydation einer bereits für Katalysen verwendeten Pt-Kohle ihr Maximum schon bei 150° , was dafür spricht, daß das darin abgelagerte Kohlehäutchen viel disperser ist als die Oberfläche des ungebrauchten Katalysators. Ein ähnliches Bild ergab ungebrauchte u. gebrauchte Pd-Kohle. In sämtlichen Fällen hatte der Katalysator nach der Oxydation fast seine völlige Wirksamkeit wiedererlangt. — Die Verss. scheinen die oben entwickelte Ansicht über die Ursache der Inaktivierung zu bestätigen. Die Zerstörung der zu katalysierenden Substanzen unter dem Einfluß des Kontakts ist eine für viele fein verteilte Metalle charakterist. Eigenschaft. Derjenige Katalysator ist daher der zweckmäßigste, der die Rk. beschleunigt, ohne den labilen Zustand der Moll. bis zum Zerfall zu steigern, d. h. für jeden Prozeß ist ein spezif. Katalysator erforderlich. Ein Zusammenhang zwischen Katalysator u. Form u. damit dynam. Zustand der Moll. unterliegt keinem Zweifel. Der Katalysator wirkt nicht nur durch seine Ggw., sondern verursacht durch seine Oberflächenenergie tiefgreifende chem. Veränderungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 156—62. 1925. Moskau, Univ.) LINDENBAUM.

M. Faillebin, *Über die Hydrierung von Ketonen in Gegenwart von reinem und unreinem Platinschwarz*. (Vgl. S. 1150.) Vf. sucht die Frage zu lösen, ob das Pt-Fe als grundsätzlich neuer Katalysator oder nur als ein inniges Gemisch von reinem Pt u. einer Fe-Verb. zu betrachten ist. In letzterem Falle sollte man nach Entfernung des Fe einen mit reinem Pt übereinstimmenden Katalysator zurück-erhalten. Pt-Fe wurde mit einem Gemisch gleicher Voll. Acetylaceton u. Eg. an der Luft behandelt, bis nach mehrfacher Erneuerung der Fl. diese sich nicht mehr rötet, darauf abgesaugt u. mit Essigester u. Ä. gewaschen. Diesen Katalysator, der noch eine kleine Menge Fe enthält, nennt Vf. (*Pt-weniger Fe*). Seine katalyt. Wrkg. wurde mit der desselben Pt-Fe verglichen, aus dem er dargestellt worden war. Acetessigester in Ä. oder Hexan lieferte mit Pt-Fe ausschließlich β -Oxybuttersäureester (l. c.), mit (*Pt-weniger Fe*) erhebliche Mengen Buttersäureester. Methoxybenzylaceton in Essigester lieferte mit Pt-Fe nur sekundären Alkohol (l. c.), mit (*Pt-weniger Fe*) reichlich cyclo-Hexanderivv. Nach diesen Verss. ist (*Pt-weniger Fe*) dem reinen Pt als Katalysator vergleichbar. Daß *Pt-Al* bei der Hydrierung von Acetylaceton infolge Entziehung des Al durch das Enol wie reines Pt wirkt, war schon l. c. festgestellt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 138—40.) LB.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

W. Venator, *Gold in Quecksilber*. Vf. teilt eine Stelle aus einem mittelalterlichen Werk (vermutlich 1590, Vf. ERCKER) mit, in der Au als reifes, fixes Hg aufgefaßt wird. Vf. weist aus seiner prakt. Erfahrung auf die Schwierigkeit hin, Au-freies Hg zu erhalten u. geringe Mengen Au nachzuweisen. Das Au enthaltende Hg ist nicht gleichmäßig verteilt, sondern wahrscheinlich in Amalgamkügelchen vorhanden, die sich in den untersten Schichten abscheiden. Amalgamhaltiges Hg scheidet beim Abkühlen des Au-Amalgam am Boden aus, was dem mittelalterlichen Metallurgen ebenfalls bekannt war. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 229. Dresden.) JUNG.

S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, *Die Kopplungsmöglichkeiten der Quantenvektoren im Atom*. (Ztschr. f. Physik 35. 618—25. Leiden. Inst. für theoret. Naturkunde.) ENSZLIN.

Erik Hallén, *Über die gequantelte Bewegung eines zweiatomigen Moleküls im Kramersschen Molekülmodell*. Besprechung der von KRAMERS u. KRAMERS u. PAULI (vgl. Ztschr. f. Physik 13. 351; C. 1923. III. 1425) geäußerten Ansicht, daß bei einem zweiatomigen Molekül alle anderen Bewegungen als die Rotation um eine feste Achse unmöglich sind u. Widerlegung dieser Ansicht. (Ztschr. f. Physik 35. 642—51. Upsala.) ENSZLIN.

D. M. Bose, *Über einige magnetische Hinweise auf die Elektronenverteilung in den inneren M_{32} - und M_{33} -Niveaus bei Atomen der Elemente der ersten Übergangsgruppe*. Vf. zeigt, daß in der Übergangsgruppe der Elemente von Sc bis Cu das M_{33} -Niveau bis Fe (26) vervollständigt u. darauf das M_{32} -Niveau bis zum Cu (29) ausgebaut wird. Durch ein vorgeschlagenes Verteilungsschema für die Elektronen der verschiedenen Niveaus läßt sich die Zahl der Magnetonen sowohl in den Atomen wie in den Ionen berechnen. Die berechneten Werte sind in guter Übereinstimmung mit den von GERLACH (Ann. der Physik [4] 76. 173; C. 1925. I. 1280) experimentell gefundenen Werten für die Atome des Fe, Ni u. Cu, mit den gewöhnlich angenommenen Magnetonzahlen für die Ionen des Ti, Cr, Mn u. Fe, wogegen die Werte für die Co- u. Ni-Ionen nicht so gut stimmen. Vf. zeigt, daß unter gewissen Annahmen die berechneten Werte mit den spektroskop. übereinstimmen, außer im Falle des Co u. Ni, wo der Unterschied zwischen den beiden Werten eine Einheit beträgt. Dieses anormale Verh. des Co u. Ni wird der B. des M_{32} -Niveaus in diesen Elementen zugeschrieben. (Ztschr. f. Physik 35. 213—18. 1925.) K. WOLF.

D. M. Bose, *Über die Magnetonenzahl in den Komplexverbindungen einiger paramagnetischer Elemente.* (Ztschr. f. Physik 35. 219—23. — C. 1926. I. 1753.) K. Wo.

Walter Wessel, *Sind magnetische Momente der Atomkerne durch α -Strahlableitung nachweisbar?* Zur Klärung der Frage nach einem möglichen Magnetismus der Atomkerne stellt sich Vf. das Problem, wie ein paralleles, schmales Bündel von α -Strahlen durch eine dünne Schicht von Atomkernen abgelenkt wird, d. h. welches die Verteilung der Szintillationshäufigkeit über einen Leuchtschirm ist, der die zerstreuten α -Strahlen auffängt, wenn die Kerne ein magnet. Moment besitzen. Eine ausführliche theoret. physikal. Ableitung entwickelt die für den Einzelprozeß, sowie für die Statistik einer solchen Erscheinung geltenden Beziehungen. Die hierbei gemachten Voraussetzungen und die Einzelheiten der sich ergebenden Folgerungen sind aus den mathemat. Ansätzen der Originalarbeit ersichtlich. Zusammenfassend wird festgestellt: Magnet. Momente der Atomkerne sind, wenn sie keine Vorzugsrichtung haben, prinzipiell nicht nachweisbar; in zweiter Ordnung würde sich ihr Vorhandensein in einer Zusammenschiebung der Ablenkungen von kleineren nach größeren Winkeln bemerkbar machen. Der Betrag der Änderung geht mit der 6. Potenz der Primärgeschwindigkeit der α -Strahlen u. mit der 4. Potenz der Kernladungszahl u. ist prozentual am größten bei großen Ablenkungswinkeln. Bei den Schwermetallen (Ag) ist er auch bei den größten Momenten, die mit der Existenz eines Bahnperihels im Elementarakakt der Ablenkung vereinbar sind u. die sich auf zahlreiche Bohrsche Magnetonen belaufen, nur erst von der Größe der Beobachtungsfehler. Bei den Leichtmetallen (Al, Mg) würden Momente von der Größenordnung einer BOHRschen Einheit bequem beobachtbar sein. Die bisher über Streuung von α -Strahlbündeln vorliegenden Experimente deuten jedoch nicht auf einen Magnetismus der Atomkerne hin, sondern zeigen Zusatzkräfte wahrscheinlich anziehender, zentralsymmetr. Natur an, die die erst in zweiter Ordnung beobachtbaren, magnet. mindestens weitaus überkompensieren. (Ann. d. Physik [4] 78. 757—85. 1925.)

FRANKENBURGER.

W. Ehrenberg, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Ionensymmetrie im Krystallgitter.* Zur Auffindung der Höchstsymmetrie der Ionen im NaCl-Gitter wurde linear polarisiertes, monochromat. Röntgenlicht so reflektiert, daß der elektr. Vektor die Richtung der Würfelkanten hatte u. die Intensität ionometr. gemessen. Der Krystall wurde dann um 45° gedreht u. wieder die Intensität bestimmt. Die sich ergebende Symmetrie der Ionen ist höher als die kristallograph. geforderte. (Ztschr. f. Physik 35. 616—17. Berlin Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.)

ENZSLIN.

J. C. Mc Lennan und J. O. Wilhelm, *Die Krystallstruktur von Kohlendioxyd.* Nach der Methode von KEESOM u. DE SMEDT (Report 4th Intern. Congress of Refrigeration, London 1924. June, 117) untersuchten Vff. mit Hilfe von Röntgenstrahlen (CuK_α) die Krystallstruktur von festem CO_2 . Ihre Resultate über die Krystallstruktur von N_2O bestätigen die von KEESOM u. DE SMEDT. Die Struktur des CO_2 ist ähnlich der von N_2O . Beide krystallisieren in einem einfach kub. System, der Gitterabstand beträgt beim N_2O 5,72 Å, beim CO_2 5,76 Å. CO_2 hat in jeder Einheitszelle 4 Moll. Der Abstand zwischen den C- u. O-Atomen beträgt 1,25 Å, als Trägheitsmoment des CO_2 -Moleküls berechnet sich $I = 8,2 \cdot 10^{-39}$ g/qcm. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 51—56. 1925. Toronto, Ont., Univ. of Toronto, Phys. Lab.)

HANTKE.

R. A. Millikan und Carl F. Eyring, *Gesetze, die das Herausholen von Elektronen aus Metallen durch starke elektrische Felder beherrschen.* Vff. messen bei höchstem Vakuum den zwischen einem W-Draht u. einem diesen umgebenden Cu-Cylinder entstehenden Elektronenstrom, wenn zwischen beiden eine Potentialdifferenz von 400000—2000000 Volt angelegt ist. Dieser aus dem W-Draht herausgeholte Elek-

tronenstrom — von Vff. als „Feldstrom“ (field current) bezeichnet — wächst von 10^{-12} Amp. auf 10^{-3} Amp. mit steigender Potentialdifferenz. Er ist indessen nicht nur von der angelegten Potentialdifferenz abhängig, sondern auch von der Vorbehandlung des Drahtes. Hat nämlich der Draht vorher schon einen extrem hohen Feldstrom geliefert, so gibt er bei Anlegung desselben Potentials einen geringeren Elektronenstrom, der dann aber reproduzierbar ist. Erhitzen auf hohe Temp. (2400°) hat denselben Effekt. Der Feldstrom hat seinen Ursprung nur an ausgezeichneten Stellen des Drahtes, was aus dem Aufleuchten einiger Punkte im Dunkeln bei Strömen über 10^{-6} Amp. zu erkennen ist. Vollkommen unabhängig ist die Stärke des Elektronenstroms von der Temp. bis 700° , bei 800° jedoch macht sich eine Zunahme des Stromes bemerkbar, u. zwar ist das Anwachsen prozentual für alle Stromstärken gleich.

Die Erklärung dieser Effekte beruht darauf, daß als Träger dieses Stromes die *Elektronen* bezeichnet werden, die im festen Metall die elektr. Leitung besorgen. An einer Rechnung wird gezeigt, daß es nicht die äußeren, lose gebundenen Elektronen eines Elements sein können, da die aufgewandte Energie dazu nicht ausreicht. Nach der Ansicht der Vff. werden die Elektronen aus den Erhebungen der Metalloberfläche herausgestoßen, wobei Vff. sich auf die beobachteten Lichterscheinungen stützen. Zugleich ermöglicht diese Auffassung eine Erklärung der beobachteten Ermüdungseffekte. Hiernach werden infolge des Bombardements der W-Oberfläche mit positiven Ionen die Erhebungen der W-Oberfläche abgerundet. Das gleiche leistet starkes Erhitzen. Zugleich können auch chemische Verunreinigungen die Oberfläche verändern. Die Temp.-Unabhängigkeit des Elektronenstromes zeigt, daß die elektr. Leitung besorgenden Elektronen nicht teilhaben an der thermischen Bewegung. Die beobachtete Temp.-Abhängigkeit über 800° beruht auf dem Auftreten von Thermoelektronen. Es wird angenommen, daß die Leitfähigkeitselektronen die einfachsten der Elemente sind, die bei gewöhnlicher Temp. die spezif. Wärme 0 haben. (Physical Review [2] 27. 51—67. Calif. Inst. of Techn., Norman Bridge Lab. of Phys.) HANTKE.

Meyer Salkover, *Batemans ausgedehnte Elektrodynamik und die Masse und Strahlung eines Elektrons*. (Physical Review [2] 27. 87—92. Univ. of Cincinnati.) HANT.

A. Ellett, Paul D. Foote und F. L. Mohler, *Die Polarisation der durch Elektronenstoß angeregten Strahlung*. In einer besonders konstruierten Entladungsröhre wurde ein eindirektionaler Elektronenstrom, dessen Geschwindigkeit etwas über dem Resonanzpotential der untersuchten Substanzen lag, durch den Dampf von *Hg* u. *Na* bei ganz minimalem Druck geschickt. Die senkrecht zum Elektronenstrom ausgesandte Strahlung sollte dann teilweise, besonders für $\Delta j = 1$, polarisiert sein. Bei der D-Linie des *Na* konnte jedoch bei ca. 150° keine Polarisation entdeckt werden, was die Ergebnisse von KOSSEL u. GERTHSEN (Ann. d. Phys. [4] 77. 273; C. 1925. II. 2045) bestätigt. Bei der Hg-Linie 2537 \AA wurde eine Polarisation von 30% festgestellt. Bei der Anlegung eines Magnetfeldes von 3 Gauss parallel zur Elektronenrichtung ist der Effekt derselbe wie ohne Feld, lag das Feld jedoch senkrecht, so war die Strahlung in Richtung des Feldes unpolarisiert, während die zum Feld senkrechte eine Polarisation von 13% zeigte. Die Versuchsergebnisse gestatten nicht — wie erwartet —, eine Entscheidung zwischen den 3 Systemen der inneren Quantenzahlen zu treffen. (Physical Review [2] 27. 31—36. Washington Bureau of Standards.) HANTKE.

David A. Keys, *Über die geschichtete Entladung in Wasserstoff*. In einer mit geringem H_2 -Druck gefüllten Entladungsröhre wurden Verss. über die geschichtete Entladung angestellt. Die einfach geschichtete Entladung läßt sich durch Erhöhung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden in eine doppelte umwandeln. Das krit. Potential, bei dem diese Umwandlung eintritt, ist abhängig vom Gasdruck. Derselbe Effekt wie bei Erhöhung des Potentials tritt ein, wenn man ein Magnetfeld auf

die Entladungsröhre einwirken läßt. Mit Erhöhung der Potentialdifferenz geht zugleich eine Entfernung der ersten Schicht von der Kathode vor sich. Aus den Spektren des negativen Glimmlichts geht hervor, daß hier mehr angeregte Atome als Moll. vorhanden sind; das Umgekehrte ist in den Schichten der Fall, deren Spektren übrigens auf ihren beiden Seiten verschieden sind. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 143—48. 1925. Montreal, Mc Gill Univ.) HANTKE.

L. B. Loeb, *Die Beweglichkeit von Gasionen in HCl-Gas und HCl-Luftmischungen. Die Ionenbeweglichkeiten in HCl-Gas werden gemessen.* Es ergibt sich das überraschende, aber mit der Annahme von FRANCK u. PRINGSHEIM (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 13. 328; C. 1911. I. 1778) übereinstimmende Resultat, daß die Beweglichkeit des positiven Ions größer als die des negativen ist. Bei 20° u. 760 mm beträgt der 1. Wert 0,65 cm/sec pro Volt/cm, der letzte 0,56 cm/sec pro Volt/cm. Die Beweglichkeit der Ionen wurde bei Drucken bis 16,3 mm herab gemessen, die Messungen bestätigen das Gesetz von der Veränderlichkeit der Beweglichkeit umgekehrt proportional dem Druck. Weitere Verss. wurden mit Mischungen von Luft u. HCl-Gas ausgeführt. Hier scheint eine deutliche Anhäufung von HCl-Moll. um das Ion herum stattzufinden, denn durch Zusatz geringer HCl-Mengen werden die Beweglichkeiten der Ionen ganz erheblich herabgesetzt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 35—41.) HANTKE.

L. B. Loeb, *Die Beweglichkeit von Gasionen in HCl-Mischungen und die Natur des Ions.* Die Ergebnisse der vorst. Arbeit werden diskutiert. Ausgehend von der Ansicht, daß sich um die in einer Luft-HCl-Mischung sich bewegendenden Ionen eine Anhäufung von Moll. bildet, die für die Beweglichkeitsänderungen verantwortlich zu machen ist berechnet Vf. unter der Annahme, daß die Luft- u. HCl-Moll. vom Ion mit einer der 5. Potenz des Abstandes umgekehrt proportionalen Kraft angezogen werden, das Verhältnis der in der Anhäufung beteiligten Gasmoll. zu den übrigen Moll. Aus der Berechnung ergibt sich, daß die Moll. mit höherer DE., d. h. solche, die eine größere Aktivität in bezug auf das Ion entfalten, in bedeutend größerer Menge in der unmittelbaren Nachbarschaft des Ions sind als die anderen Moll. Hieraus erklärt sich auch, daß in der HCl-Luft-Mischung eine geringe Vermehrung der HCl-Moll. eine bedeutende Herabsetzung der Beweglichkeiten hervorrufen muß, da die DE. von HCl so erheblich größer als die von Luft ist. Weiter folgt, daß bei einer geringen Differenz der DE. zweier Gase eine Änderung der Zus. der Mischung keinen erheblichen Effekt auf die Beweglichkeit der Ionen hat. Dies wurde von BLANC in Mischungen von H₂, Luft u. CO₂ gefunden, der mit einer einfachen, die DE. nicht berücksichtigenden Formel seine Verss. deuten konnte. — Das so definierte „Haufenion“ (cluster ion) ist wahrscheinlich ziemlich stabil, wenn auch die daran beteiligten Moll. infolge zahlreicher Zusammenstöße bei seiner Bewegung oft wechseln werden. — Diese ganze Art der Vorstellung erklärt auch, warum geringe Verunreinigungen mit hoher DE. (z. B. H₂O-Dampf) die Ionenbeweglichkeiten so stark beeinflussen können. Das umgebende Gas hat natürlich auch einen erheblichen Einfluß, u. wenn der Gehalt an aktiven Verunreinigungen unter eine gewisse Grenze fällt, so sind sie gänzlich unwirksam. Merkwürdig ist, daß der Ionenkern eine so außerordentlich geringe Rolle für die Werte der Ionenbeweglichkeiten spielt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 42—48. Univ. of California, Phys. Labor.) HANT.

Edwin C. Kemble, *Über die zur Spaltung von HCl in Atomionen erforderliche Energie.* Mathemat.-physikalisch. Vf. zeigt, daß die Energieformel von BELL (Philos. Magazine [6] 47. 549; C. 1924. I. 2566) nicht richtig ist, infolge eines Vorzeichenfehlers. Vf. überprüft die Arbeit von COLBY (Astrophys. Journ. 58. 383; C. 1924. I. 2330), bestimmt den wahrscheinlichen Fehler von jedem der Koeffizienten, indem er die HCl-Daten nochmals analysiert. Die erhaltenen Koeffizienten weichen nur wenig von den Colbyschen ab. Es ergibt sich für das

Ionisationspotential von HCl 10,93 Volt. (Journ. Opt. Soc. America 12. 1—13. Cambridge [Mass.], Univ.) K. WOLF.

Richard Rudy, *Über aktiven Stickstoff*. Der akt. Stickstoff wurde in Gefäßen von 20—30 cm Durchmesser bei einem N_2 -Druck von 1—15 mm Hg durch elektr. Entladung hergestellt. Das Nachleuchten blieb bis zu 15 Min. bestehen, je nach dem Druck des N_2 . Mit steigendem Druck nahm auch die Geschwindigkeit der Abnahme der Leuchtkraft zu. Den akt. N_2 konnte man in andere evakuierte Gefäße überführen. Linien der N-Atome wurden nicht gefunden. Aus Analogiebetrachtungen schließt der Vf., daß man es bei dem akt. N_2 , dessen stark schwingende Atome etwas Ähnlichkeit mit einem festen Körper besitzen, mit einem Leuchten zu tun hat, das durch Einw. des akt. Stickstoffes auf einen Teil der festen Stoffe zustande kommt. Die Anregungsenergie der Banden des Nachleuchtens beträgt etwa 11,4 Volt. (Journ. Franklin Inst. 201. 247—48. Nela research lab.) HAASE.

Richard Rudy, *Über niedrig gespannten Bogen in Quecksilberdampf*. Angeregte Hg-Atome ($2p_2$) können durch Zusammenstöße mit Ar in den metastabilen Zustand ($2p_3$) übergeführt werden, was den Fall der Energieübertragung, der Ionisation u. der Absorption häufiger macht. Dieser Effekt wurde an einem niedrig-gespannten Bogen in Hg-Dampf untersucht. Aus Absorptionsmessungen kann die Zahl der $2p_3$ -Atome, sowie deren Lebensdauer bestimmt werden. (Journ. Franklin Inst. 201. 248—50.) HAASE.

F. L. Mohler, Paul D. Foote und R. L. Chenault, *Die Photoionisation und die relativen Absorptionswahrscheinlichkeiten von Cäsiumdampf*. Die photoelektr. Ionisation von Cäsiumdampf wird nach einer schon früher beschriebenen Methode (Physical Review [2] 26. 195; C. 1925. II. 1925) unter Verwendung von Licht der Wellenlängen 2600—3900 Å untersucht. Der größte Effekt wurde bei $\lambda = 3184$ Å (Grenze der Hauptserie) beobachtet. Die Kurve der relativen Lichtempfindlichkeit von Cs-Dampf zwischen 3900 u. 3184 Å zeigte, daß eine merkliche Ionisation nur bei solchen Wellenlängen auftritt, die den Linien der Hauptserie entsprechen. Dies konnte genau gemessen werden für die Linien $1s-4p$ bis $1s-9p$. Es ist wahrscheinlich, daß dieselben Effekte auch bei den höheren Gliedern der Serie auftreten, doch konnte infolge des begrenzten Auflösungsvermögens des Apparates keine experimentelle Bestätigung erfolgen. Die Größe des Effekts bei den verschiedenen Linien stimmt mit der nach der Theorie der Vff. zu erwartenden überein. Der Koeffizient der Absorptionswahrscheinlichkeit, der aus der Änderung des Ionisationsstromes gemessen wurde, nimmt für ein Cs-Atom nach kürzeren Wellenlängen als λ 3184 Å bedeutend schneller ab, als nach den Theorien von MILNE oder KRAMERS zu erwarten ist. Dagegen gibt die Theorie von BECKER (Ztschr. f. Physik 18. 325; C. 1924. I. 122) die Verhältnisse zwischen 3050 u. 2700 Å gut wieder. Das ganze in Betracht kommende Gebiet zwischen 3184 u. 2600 Å läßt sich mit der Formel $B_\lambda = B_{\lambda_1} \cdot e^{-a(\lambda_1 - \lambda)}$ gut darstellen, in der B_λ die Absorptionswahrscheinlichkeit bei der Wellenlänge λ u. B_{λ_1} die Absorptionswahrscheinlichkeit bei $\lambda_1 = 3184$ Å bedeuten. Über die Größe B_λ werden weiterhin theoret. Betrachtungen angestellt. (Physical Review [2] 27. 37—50. Washington, Bureau of Standards.) HANTKE.

E. Warburg, *Bemerkung zu dem Aufsatz von Otto Klemperer über Geschwindigkeitsverluste von Kathodenstrahlen in Metallfolien*. (Vgl. KLEMPERER, S. 1762.) Historisches zur Entdeckung des Geschwindigkeitsverlustes von Kathodenstrahlen beim Durchgang durch Materie dahingehend, daß es unzulässig ist, wenn LENARD sich mit der Jahreszahl 1894 an die Spitze derjenigen stellt, welche Geschwindigkeitsverluste wirklich beobachtet haben. — Vf. lehnt die gegen den Gebrauch der Influenzmaschine zur Erzeugung homogener Kathodenstrahlen gerichtete Kritik von LENARD als unbegründet ab. (Ztschr. f. Physik 35. 177—78. 1925. Charlottenburg.) K. WOLF.

D. H. Black, *Das β -Strahlenspektrum der natürlichen L-Strahlung von RaB*. (Vgl. auch S. 308.) Von verschiedenen Beobachtern sind sehr weiche sekundäre β -Strahlen gefunden worden, die durch die natürliche K-Strahlung der die β -Strahlen aussendenden Atome ausgelöst worden sind. Vf. wollte nun untersuchen, ob es noch weichere, durch die L-Strahlung des eigenen Atoms ausgelöste β -Strahlen gibt. Tatsächlich gelang auch bei RaB + C die Auffindung eines solchen Spektrums von 15 β -Strahllinien, deren $H\varrho$ -Werte zwischen 221 u. 381 liegen. Wie Verss. mit RaC allein zeigten, sind diese Linien sämtlich dem RaB zuzuschreiben. Beim akt. Nd. des Th u. MsTh₂ konnte kein Spektrum in diesem Gebiet entdeckt werden. Vf. glaubt, daß die hier verwandten Präparate nicht rein genug gewesen sind. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 832—33. 1925.) PHILIPP.

D. H. Black, *Die Analyse des von der natürlichen L-Strahlung des Radium B herrührenden β -Strahlenspektrums*. (Vgl. hierzu MEITNER, S. 1935.) Vf. schildert einige experimentelle Einzelheiten der vorst. referierten Arbeit, wie z. B. Eichung des Magnetfeldes u. Auswahl der geeigneten photograph. Platten. Zur Aufnahme der Spektren wurde der in Proc. Royal Soc. London, Serie A 106. 632 (C. 1925. I. 466) beschriebene App. benutzt. Sodann versucht Vf., die gefundenen 15 weichen β -Strahllinien als Photoeffekt der L-Strahlung zu deuten. Setzt Vf. nun die dem zerfallenen Atom entsprechende Ablösungsarbeit (Ordnungszahl $Z = 83$) ein, so kann er 11 β -Strahllinien den 3 γ -Strahllinien L_{α_1} , L_{β_1} u. L_{γ_1} zuordnen. Unter Zugrundelegung der Ellisschen Anschauung, daß die γ -Strahlen bereits im zerfallenden Atom emittiert werden, also unter Einsetzung der $Z = 82$ entsprechenden Ablösungsarbeit, lassen sich dagegen nur 6 β -Strahllinien erklären. Vf. bezeichnet daher seine Resultate als eine starke Stütze der (Meitnerschen) Annahme, daß die γ -Strahlen erst nach erfolgtem Atomzerfall ausgesandt werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 838—43. 1925.) PHILIPP.

Ernest Rutherford und W. A. Wooster, *Das natürliche Röntgenstrahlenspektrum von Radium B*. (Vgl. hierzu MEITNER, S. 1935.) RUTHERFORD u. ANDRADE hatten 1914 (Philos. Magazine [6] 27. 854; C. 1914. I. 303) nach der Drehkristallmethode die Wellenlängen des γ -Strahlenspektrums von RaB bestimmt. Hierbei schlossen sie durch Extrapolation aus dem Moseleyschen Gesetz, daß die aufgefunden weiche γ -Strahlung dem natürlichen L-Spektrum eines Elementes mit der Ordnungszahl $Z = 82$ zugeschrieben werden müsse. Demnach mußte also angenommen werden, daß die beim radioakt. Zerfall des RaB-Atoms ($Z = 82$) auftretende γ -Strahlung ausgesandt wird, bevor durch den Austritt eines Elektrons aus dem Kern das RaB-Atom in ein RaC-Atom ($Z = 83$) umgewandelt worden ist. Die Erklärung der sekundären β -Strahlenspektren auf Grund dieser besonders von ELLIS vertretenen Ansicht stieß jedoch mit der Häufung des Materials auf immer größere Schwierigkeiten. Die von den Vff. jetzt durchgeführte Wiederholung des obigen Experimentes ergab nun, daß die erste Messung auf einem Fehler beruhte, u. daß tatsächlich das natürliche L-Spektrum erst vom zerfallenen Atom ($Z = 83$) entsprechend der Meitnerschen Anschauung (Ztschr. f. Physik 26. 169; C. 1924. II. 1770) ausgesandt wird. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 834—37. 1925.) PHIL.

C. D. Ellis und W. A. Wooster, *Die Ordnungszahl eines radioaktiven Elementes im Augenblick der Aussendung der γ -Strahlen*. Den Vff. ist ein völlig überzeugender, weiterer experimenteller Beweis der bereits in den vorst. referierten Arbeiten begründeten Anschauung gelungen, daß die γ -Strahlung erst im entstehenden Atom ausgelöst wird. Vff. bestimmen einmal die Energie E_{β} der von den γ -Strahlen ausgelösten sekundären β -Strahlen des RaB u. ferner die Energie E_{β_1} des von derselben γ -Strahlung im Pt erregten Spektrums. Die Differenz der Energien zweier entsprechender Gruppen von natürlichen u. im Pt erregten sekundären β -Strahlen ergibt dann die Differenz der in beiden Fällen notwendig gewesen Ablösungs-

arbeiten K_{β} u. K_{Pt} (vgl. MEITNER, S. 1935). Da die Unterschiede der Ablösungsarbeiten für RaB ($Z=82$) u. RaC ($Z=83$) nur gering sind, wäre die getrennte Messung von E_{β} u. E_{Pt} wegen der Schwierigkeit einer genügend genauen Magnetfeldbest. sehr schwer durchzuführen. Vff. machen daher beide Aufnahmen gleichzeitig auf derselben photograph. Platte. Der Abstand der beiden entsprechenden Linien ist dann direkt ein Maß für die Differenz der Ablösungsarbeiten. Da K_{Pt} aus der Röntgenspektroskopie bekannt ist, erhält man sofort K_{β} u. damit auch die Ordnungszahl des die γ -Strahlung aussendenden Elementes. — Der App. war der gleiche, wie er von ELLIS zur Aufnahme der β -Strahlspektren bereits früher verwandt wurde. Die Genauigkeit des Experiments hängt in erster Linie davon ab, wieweit die beiden Strahlenquellen als ident. betrachtet werden können. Durch folgende Anordnung haben Vff. dies sehr weitgehend erreicht. Ein dünnwandiges Glasröhrchen von 0,4 mm äußerem Durchmesser wurde mit RaEm gefüllt u. von einem Pt-Röhrchen von 0,97 mm äußerem Durchmesser u. 0,25 mm Wandstärke umgeben. Die von dem Präparat ausgesandten β -Strahlen wurden von dem Pt-Röhrchen fast völlig absorbiert. Durch seine γ -Strahlen wird jedoch im Pt das sekundäre β -Strahlenspektrum erzeugt. Für die Ausmessung der Linien kam nur die scharfe Kante in Frage, die von den Elektronen aus der obersten Pt-Schicht von 0,001 mm herrührt; nach der Seite der niedrigen Geschwindigkeiten war die Linie durch die aus den tieferen Schichten des Pt stammenden Elektronen verwaschen. Vor dem Vers. wurde nun die Oberfläche des Pt-Röhrchens durch Exposition in einer kleinen Menge RaEm mit einem sehr schwach akt., unwägbaren Nd. von RaB + C versehen. Dies war dann die Strahlenquelle für das natürliche β -Strahlenspektrum. Prakt. ist also wirklich die Oberfläche des Pt-Röhrchens die Quelle der beiden zu vergleichenden Strahlenarten. — Aus den Vers. konnte für 3 γ -Linien des RaB u. eine γ -Linie des RaC einwandfrei nachgewiesen werden, daß sie erst vom zerfallenen Atom ausgesandt worden sind. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 844—48. 1925.)

PHILIPP.

C. D. Ellis und W. A. Wooster, *Die β -Umwandlung*. Vff. diskutieren eingehend das Bild, das sie sich auf Grund der übereinstimmenden Ergebnisse der drei verschiedenen in den vorstehenden Referaten geschilderten Methoden von dem radioakt. Zerfall machen, soweit er auf der Aussendung von β -Strahlen (β -Umwandlung) beruht. Sie kommen im allgemeinen zu denselben Anschauungen wie MEITNER (Ztschr. f. Physik 26. 169. 34. 807; C. 1924. II. 1770. 1926. I. 1935), versuchen diese jedoch noch weiter durch die Annahme von Elektronenniveaus im Kern auszubauen. Im Gegensatz zu MEITNER glauben Vff. an die Existenz eines kontinuierlichen β -Strahlspektrums, das nicht durch irgendwelche sekundären Effekte hervorgerufen ist. Zu genaueren Vorstellungen über sein Entstehen können sie jedoch auch noch nicht gelangen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 849—60. 1925.)

PHILIPP.

W. C. Mc Quarrie, *Analyse der Spektren des Thalliums durch elektrodenlose Entladung*. Zur Aufklärung über einige Linien des Tl wird die von BLOCH u. BLOCH (Journ. de Physique et le Radium 4. 333; C. 1924. I. 2069) vorgeschlagene Methode der elektrodenlosen Entladung benutzt. Das mit einer Spule umwickelte, mit Thalliumdampf gefüllte Entladungsrohr war in Serie geschaltet mit einigen Kondensatoren u. einer veränderlichen Funkenstrecke. Im Schwingungskreis wurde eine Spannung von 10000 V benutzt. Durch Vergrößerung der Funkenstrecke ließen sich nach u. nach das Bogenspektrum u. die Funkenspektren des Tl erzeugen. Aus den Photographen gelingt es, Linien oberhalb einer gewissen Intensität in 4 Gruppen zu klassifizieren. Die Gruppe 1 gibt die Linien des Bogenspektrums, Gruppe 2, 3 u. 4 die Linien des einfachen, zweifachen u. dreifachen ionisierten Tl wieder. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 57—62. 1925. Easton Pennsylvania, Lafayette Coll.) HA.

G. Eriksson und E. Hulthén, *Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Bandenspektren von Aluminium“*. (Vgl. S. 1108.) Berichtigung eines Rechenfehlers. (Ztschr. f. Physik 35. 722. Lund.)

ENSZLIN.

J. C. Mc Lennan und H. J. C. Ireton, *Über die Struktur der grünen Quecksilberlinie $\lambda = 5460,74 \text{ \AA}$ und der Balmerlinien des Wasserstoffs*. Die Quecksilberlinie $\lambda = 5460,74 \text{ \AA}$ wurde in zwölf Komponenten gespalten. — An Hand von Rechnungen wird gezeigt, daß die H_{α} - u. H_{β} -Linien nicht Dubletts, sondern Triplets sein müßten. Der Abstand der Linien wird berechnet. Mit einem überaus geeigneten App. werden Photogramme der Linien aufgenommen, doch ist die vorausgesagte 3. Linie nicht aufzufinden, trotzdem die Belichtungszeit erheblich über das notwendige Maß ausgedehnt wurde. Vf. meinen daher, daß die dritte Komponente, falls sie überhaupt existiert, eine bedeutend geringere Intensität als vermutet besitzen muß. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 77—87. 1925. Toronto, Ont., Univ. Phys. Lab.) HAN.

John G. Frayne und Alpheus W. Smith, *Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Aluminium, Gallium, Indium und Thallium im Ultraviolett*. Die Metalle wurden nach der Methode von ZUMSTEIN (Physical Review [2] 25. 523; C. 1925. II. 138) verdampft u. bis auf 2000° erhitzt. Das kontinuierliche ultraviolette Spektrum wurde mittels eines Funkens unter W. zwischen W-Elektroden erzeugt. Außerdem wurde die Absorption im Flammenbogen untersucht. Beim *Aluminium* wurden bei 1200° die ersten 7 Dubletts der 1. Nebenserie absorbiert, die Resonanzlinie $2p_2 - 2s$ dagegen nicht, während die $2p_2 - 3d$ Resonanzlinie nur schwach absorbiert wurde. Die höheren Glieder der Serien zeigten stärkere Absorption als die mit größeren Wellenlängen. — Beim *Gallium* wurden die Befunde GROTRIANs (Ztschr. f. Physik 18. 169; C. 1924. I. 536) bestätigt u. weitere 11 Linien gefunden. — Im Spektrum des *Indiums* wurden die von GROTRIAN (Ztschr. f. Physik 12. 218; C. 1923. I. 887) erhaltenen Linien absorbiert, außerdem das 5. Glied der $2p_2 - m s$ -Serie (2278 \AA). Die Linien für das $2p_1$ -Niveau des Ga u. In werden ebenso leicht absorbiert wie die des $2p_2$ -Niveaus. Daher kann auch auf diese Linien die Bezeichnung Resonanzlinie angewandt werden. — Beim *Thallium* erschienen bei 400° einige Linien der $2p_2 - m s$ - u. der $2p_2 - m d$ -Serien, die mit steigender Temp. immer breiter wurden. Erst bei 800° wurden Linien mit dem Grundterm $2p_1$ absorbiert. Die Befunde bestätigen die von GROTRIAN, neu ist die $2p_2 - 6d$ -Linie. (Physical Review [2] 27. 23—30. Yellow Springs [O.], Antioch Coll. u. Columbus [O.], Ohio State Univ.)

HANTKE.

J. C. Mc Lennan und A. B. Mc Lay, *Die Absorptionsspektren verschiedener Elemente im Ultraviolett*. Es wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, die Absorption von Metalldämpfen mit einem Quarzspektrographen oder mit einem Flußspatspektrographen (MC LENNAN u. LEWIS, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 109; C. 1921. III. 394) zu messen. Bei Gebrauch von Quarzlinsen wurde in Luft gearbeitet, während im anderen Falle die Unters. in H_2 -Atmosphäre stattfand. Untersucht wurde die Absorption von *Au, Ag, Cu, Fe, Sb, Bi, As, Mn, Co, Ni, Cr*. — Die beim Au gefundenen Linien sind schon von anderen Autoren gemessen worden. Von ihnen werden $\lambda 2676,953$ n. $\lambda 2427,978$ als das erste Paar der Hauptserie charakterisiert. Das äußerste Elektron des Au befindet sich im Normalzustand in einer 6_1 -Bahn, das entspricht einer Ionisierungsspannung von 9,2 Volt. Die Resultate beim Ag decken sich mit denen von GROTRIAN (Ztschr. f. Physik 18. 169; C. 1924. I. 536) u. ZUMSTEIN (Physical Review [2] 25. 523; C. 1925. II. 138). Beim Sb finden Vf. einige bisher noch nicht beobachtete Linien. Bi liefert nur eine Absorptionslinie $\lambda = 1521,2 \text{ \AA}$. Die untere Wellenlängengrenze sollte nach der Messung der Ionisierungsspannung 1543 \AA sein, doch scheint der Wert der Ionisierungsspannung zu klein zu sein. Beim Mn wurden bessere Ergebnisse bei der Benutzung von MnO_2 als bei reinem Metall gefunden. Die absorbierten Linien entsprechen der Klassifizierung von CATALAN. Weitere Linien werden als höhere Glieder der Hauptserie identifiziert. — Sämtliche Beobachtungen

sind in Tabellenform dargestellt. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 89—111. 1925.) HANTKE.

J. C. Mc Lennan, H. Grayson Smith und C. S. Peters, *Die infraroten Spektren einiger Elemente. Stickstoff u. Kohlenoxyd*, deren Bandenspektren im Sichtbaren u. Ultravioletten nach den Messungen von NAGAOKA (Japan. Journ. of Physics 1. 49; C. 1923. III. 1198) ziemlich gleich sind, sollten nach der Ansicht von NAGAOKA auch im Ultraroten einander ähnlich sein. Vff. untersuchten sie zwischen den Wellenlängen λ 6000 bis λ 9000 Å, ohne jedoch NAGAOKAs Annahme bestätigen zu können. — Im Bogenspektrum des *Quecksilbers* wurden im nahen Ultrarot einige neue Linien entdeckt, die sich in die bekannten Hg-Serien einfügen lassen. — Weiter wurden die Bogenspektren von *Gold* u. *Tellur* im Rot u. Ultrarot (λ 5650 bis λ 8930 Å) untersucht u. einige neue Linien gefunden. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 39—56. 1925. Toronto, Ont., Univ., Phys. Lab.) HANTKE.

Mary C. W. Buffam und H. J. C. Ireton, *Das Unter-Wasser-Funkenspektrum einer Anzahl von Elementen*. Um die Bogenlinien von *Gold, Silber, Kupfer, Antimon, Kobalt, Nickel u. Wismut* zu isolieren, werden die Unter-W.-Funkenspektren dieser Metalle aufgenommen, in denen die Linien des Funkenspektrums nicht umgekehrt sind, wohl aber die des Bogenspektrums. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 113—18. 1925. Toronto, Ont., Univ., Phys. Lab.) HANTKE.

Brian O'Brien, *Über die optischen Konstanten des Quecksilbers*. Der Brechungsindex n , der Absorptionskoeffizient nk u. die Reflexion bei normalem Einfall R (%) von einer nach der Röntgenschen Methode (Ann. d. Physik 46. 152. [1892]) gereinigten *Hg-Oberfläche* wurden für den Bereich von 4358—3022 Å des einfallenden Lichtes gemessen. Die Ergebnisse sind:

λ	4358	4047	3650	3130	3022
n	0,88	0,79	0,64	0,44	0,55
nk	3,47	3,40	2,97	2,53	2,25
R	77	78	78	79	70

(Physical Review [2] 27. 93—98. Yale Univ., Sloane Lab.)

HANTKE.

C. W. Sweitzer, *Lichtzerstreuung von Salzlösungen*. Die Messungen der *Lichtzerstreuung* von *HCl, NaCl, NH₄Cl, Na₂SO₄, H₂O u. CH₃OH* (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sect. III. 125; C. 1925. I. 821) werden wiederholt. Eine größere Annäherung an die theoret. Werte wird dank einiger apparativer Veränderungen erreicht. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 31. 1925.) HANTKE.

O. C. H. Kitching, *Lichtzerstreuung von „anormalen“ Flüssigkeiten*. Wie andere Autoren findet Vf., daß n . Fll. wie *Anilin* u. *Phenol* bei der Zerstreuung des Lichtes den üblichen Formeln folgen. Dagegen zeigt *Acetaldoxim* eine doppelt so hohe Streuung des Lichtes. Dieses Verh. wird durch die Existenz eines Gleichgew. zwischen den Stereoisomeren des Acetaldoxims erklärt. — Ein neues Verf. zur Herst. staubfreier Fll. wurde ausgearbeitet, das auf der Filtration durch bestimmte Filter beruht. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 30—31. 1925.) HANTKE.

Scott Ewing, *Messung des Lichtstreuungskoeffizienten einiger gesättigter Dämpfe*. (Vgl. GANESAN, Philos. Magazine [6] 49. 1216; C. 1925. II. 1011.) Es wurden der Lichtstreuungskoeffizient der gesätt. Dämpfe von *Ä., Bzl., Chloroform, A., Methylalkohol* bei einer bestimmten Temp. gemessen. Die Intensität des einfallenden Lichts wurde mit derjenigen senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl auf photograph. Wege verglichen. Die beobachteten Werte sind mit den theoret. berechneten innerhalb der Versuchsfehlergrenzen in guter Übereinstimmung. (Journ. Opt. Soc. America 12. 15—26. Berkeley, Univ.) K. WOLF.

Dorothy G. Engle und B. S. Hopkins, *Untersuchungen über Luminescenz*. Vff. benutzen eine lichtelektr. Zelle zur Messung der Leuchtintensität verschiedener fluores-

cierender Körper. Es wird eine erhebliche Anzahl von Verbb. untersucht u. die in ident. Weise durch Bombardement mit Kathodenstrahlen erzeugte Lumineszenzerscheinung mittels der Ausschläge eines empfindlichen Galvanometers verglichen. Vff. beschreiben die Darst. der Präparate, vor allem von ZnS , $Ca(PO_3)_2$, $Zn(SiO_3)_2$, Zn_2SiO_4 u. *Calcit* mit verschiedenen Beimengungen von „Sensibilisatoren“, vor allem seltenen Erden u. jeweils *Mo*, *Sn*, *Cu*, *Mn*, *Mg*. In einer tabellar. Zusammenstellung wird die Farbe, Leuchtdauer u. mittels der Photozelle ermittelte Intensität der Lumineszenzen aufgeführt. Die besten Sensibilisatoren für ZnS sind *Mg*, *Cu* u. *Mn*, für $Ca(PO_3)_2$ *Mo*, *Nd* u. *Er*, für die *Zn-Silicate* *Tl*, *Nd*, *Ce*, *Nb* u. *Mo*. Im allgemeinen steigert sich die Lumineszenz mit abnehmender Menge der Sensibilisierungssubstanz, obgleich völlig von diesen freie Präparate nicht luminescieren. Die entsprechenden Kurven, welche die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der relativen Menge der Sensibilisatoren darstellen, zeigen scharfe Knicke. Das *Zn-Metasilicat* luminesciert stärker als das *Zn-Orthosilicat*. *Eisenoxyd* beeinträchtigt die Lumineszenz erheblich. Ein mechan. Mischen u. Mahlen der „Grundsubstanz“ mit dem Sensibilisator wirkt ungünstig auf die Lumineszenzfähigkeit; am besten erweist sich die durch gemeinschaftliche Fällung in Lsgg. bewirkte innige Vermischung. Mit zunehmender Dauer eines vorherigen Schmelzprozesses steigert sich die Lumineszenzfähigkeit bis zu einem konstanten Wert (nach etwa 25-minütlichem Schmelzen); ebenso steigert sie sich bei Zunahme der Schmelztemp. bis auf etwa 1150°. Verbb., die dem $ZnSiO_3$ ähneln (*BeSiO_3*, *MgSiO_3*, *CaSiO_3*, *SrSiO_3*, *CdSiO_3*, *BaSiO_3*, *HgSiO_3*, *ZnTiO_3*, *ZnZrO_3*, *BeWO_4*, *ZnWO_4*, jeweils mit *Nd* als Sensibilisator) zeigen alle ebenfalls Lumineszenz bei Erregung mit Kathodenstrahlen. Die Vff. untersuchen ferner die Abhängigkeit der *Phosphoreszenz* von *CaS* u. *ZnS* bei Bestrahlung mit verschiedenen Lichtquellen u. Einschalten von jeweils verschieden gefärbten Glasfiltern. Am besten wirkt blaues, sodann grünes u. gelbes Licht. Mikroskop. Beobachtungen zeigen, daß die luminescierenden Präparate halbkristallin. sind. Die Intensität der zu erreichenden Lumineszenz fällt im Lauf der ersten 2–3 Tage nach Darst. der Präparate rasch ab u. wird dann allmählich konstant. Die Farbe des Lumineszenzlichtes hängt ab: 1. von der Natur des Sensibilisators, 2. von dessen relativer Menge, 3. der Schmelztemp., 4. der Schmelzdauer, 5. der Art der Lumineszenzerregung u. 6. dem At.-Gew. des Metalls der Grundsubstanz. (Journ. Opt. Soc. America 11. 599–615. 1925. Urbana [Ill.], Univ.) FRANKENBURGER.

Herbert E. Ives und **A. L. Johnsrud**, *Der Temperatureinfluß auf den lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle*. Vff. unternehmen im Anschluß an frühere Unterss. über den Temp.-Einfluß auf die Lichtelektrizität des *K* eingehendere Bestst. Die verwendeten Zellen besitzen eine zentral gelegene, becherförmig ausgebildete Kathode, die durch Niederschlagen von *K*-Dampf auf Glas erzeugt wird; sie wird durch Kühlen der becherförmigen Innenhöhlung mit verdampfender fl. Luft auf die gewünschte Temp. gebracht. Die Innenseiten der Außenwände der Zelle sind ebenfalls mit Alkalimetall beschlagen; durch Eintauchen der ganzen Zelle in fl. Luft werden die allenfalls noch vorhandenen Gase an diesem Beschlag kondensiert. In diesen Zellen ist die Veränderlichkeit des lichtelektr. Stromes mit der Temp. für *Na*, *K* u. *Rb* kontinuierlich und ohne plötzliche Änderungen. Beim *Na* ist der Effekt des Anstiegs des Photostroms mit steigender Temp. relativ gering, zumal für blaues u. weißes Licht, beträchtlicher dagegen für gelbes Licht. *Rb* verhält sich ähnlich wie *K*. Bei Verwendung einer zweiten Zellenform wird *K* in einer tiefen Höhlung in größerer Menge angesammelt, während es bei der vorher benützten Methode nur als feiner Überzug auf der Glaswand haftet. Bei sehr langsamer Abkühlung des geschmolzenen Metalls werden glatte kristallin. Oberflächen erhalten. An diesen spiegelnden *K*-Oberflächen ist der Temp.-Einfluß auf den lichtelektr. Effekt erheblich größer, und zwar für blaues, weißes u. gelbes Licht in steigendem Maße; so erhöht er sich z. B. für gelbes Licht von der Temp. der fl. Luft bis zur Zimmertemp. etwa auf das 10-

bis 15fache. Wird eine raue Oberfläche gebildet, so laufen die Temp.-Photostromkurven entsprechend den bei der Verwendung der zuerst erwähnten Zellen erzielten. Kleine Metallstücke geben, je nach ihrer Gestalt, verschiedene Kurven. Vff. sind der Ansicht, daß die Änderungen des lichtelektr. Effekts eng mit den in der Oberfläche durch Ausdehnung u. Zusammenziehung beim Temp.-Wechsel verursachten Spannungen zusammenhängen. (Journ. Opt. Soc. America **11**. 565—79. 1925. Bell Telephone Lab., New York.) FRANKENBURGER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

J. B. Ferguson und **O. W. Ellis**, *Eine photomikrographische Studie über die Entwicklung und das Verschwinden von Gas während des Durchganges von Elektrizität durch Glas*. Die Verss. von REBBECK u. FERGUSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 1991; C. 1924. II. 2572) über die Vorgänge im Glas bei dem Durchgang von Elektrizität werden wiederholt u. photographiert. Die Photogramme bestätigen die Ergebnisse der Arbeit (l. c.). Im allgemeinen läßt sich den Verss. entnehmen, daß sich Glas bei der Elektrolyse nicht wie ein homogenes Medium benimmt. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. III. 34. 1925.) HANTKE.

M. J. Mulligan, *Die Elektrolyse von Natronkalk-Glas*. Die elektr. Wanderung von Ag in Glas bei metall. Ag-Anoden u. bei wss. AgNO₃-Lsgg. (ohne Benutzung des elektr. Stromes) wird bei 100° untersucht. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. III. 35—36. 1925.) HANTKE.

Georges Athanasiu, *Beitrag zur Kenntnis der elektrochemischen Aktinometer*. (Vgl. S. 176.) (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1923. I. 1001. 1924. I. 1322, 2331. 1925. I. 2211.) Nachzutragen ist: Es wurde der Becquereleffekt auch an Pt- u. Hg-Elektroden gemessen, die in Salzlsgg. mit fremden Kationen eintauchten. Für den Sinn u. die Größe des Effektes war der Polarisationszustand der Elektrode maßgebend. — Es wurden nach der Methode von BOUTY (Journ. de Physique et le Radium **9**. 229 [1880]) die Temperaturkoeffizienten der Potentiale Zn | 0,1-n. ZnSO₄ (+1,10), Pb | 0,1-n. Pb(NO₃)₂ (+0,21), Cu | 0,1-n. CuSO₄ (+0,72), Hg | 0,1-n. HgNO₃ (+0,15), Ag | 0,1-n. AgNO₃ (—0,25) u. Pt | 0,01-n. PtCl₄ (+0,83) bestimmt; in Klammern das Anwachsen des Potentials in Millivolts pro 1°. — Der Becquereleffekt an der Grenze zweier Elektrolyte (CdSO₄ | KCl) ist sehr schwach. — Die nach verschiedenen Verf. dargestellten Kupferoxydelektroden weisen in KCl-, NaCl- u. NaBr-Lsgg. ein starkes Empfindlichkeitsmaximum bei 4046 Å auf, ein zweites Maximum für Wellen kürzer als 2536 Å u. ein Minimum bei ca. 3100 Å. — Das Empfindlichkeitsmaximum der AgJ-Elektrode in KCl-Lsg. liegt bei 4245 ± 20 Å. Setzt man die entsprechende Frequenz ν in die Perrinsche Formel (vgl. Ann. de Physique **11**. 5; C. 1919. III. 506) $\nu - \nu' = 10^{10} Q$, worin ν bzw. ν' die für die Rk. bzw. Gegenrk. charakterist. Frequenzen u. Q die Reaktionswärme in cal. bedeutet, ein, u. nimmt für ν' die von festen Jodlsgg. am stärksten absorbierte Frequenz ($\lambda = 0,53 \mu$), so erhält man für Q die Zersetzungswärme von AgJ. Die Zers. von AgJ im Licht ist also die Ursache des Becquereleffektes. — Ähnliche Ergebnisse zeitigt die Berechnung auch für HgCl, HgBr, HgJ. (Ann. de Physique [10] **4**. 319—424. 1925. Paris, Sorbonne.) BIK.

Ernesto Denina, *Potentiale von heterogenen Elektroden*. Vf. mißt das Potential zwischen einer Cu-Elektrode u. einer sog. „zweimetallischen Lamelle“. Unter einer solchen versteht er ein 3 cm starkes Cu-Blech, auf das auf einer Seite ein 0,5 cm breiter Streifen Zink befestigt ist. Wurde als Elektrolyt $1/10000$ -n. ZnSO₄ oder verd. H₂SO₄ benutzt, so wuchs das Potential mit der Zeit u. näherte sich dem Grenzwert von 1,05 Volt. Bei Benutzung von $1/50$ -n. CuSO₄-Lsg. als Elektrolyt dagegen ist das Potential bedeutend geringer, steigt dann bis zu einem Maximum (0,30 V) u. nimmt dann mit der Zeit wieder ab. — Außerdem hängt das Potential von der relativen Stellung der Elek-

troden zueinander ab. In diesen ersten Fällen befand sich die reine Cu-Elektrode gegenüber dem Zn der „zweimetallischen Lamelle“. Dreht man diese um 180°, so vermindert sich das Potential in auffallender Weise. — Außerdem beobachtet Vf. noch folgende Eigentümlichkeit: Zwei Cu-Elektroden in ganz schwach angesäuertem W. zeigen eine zu vernachlässigende Potentialdifferenz. Taucht man nun in die Fl. eine „zweimetallische Lamelle“, so verursacht die Cu-Elektrode, die dem Zink der „Lamelle“ gegenübersteht, gegenüber der anderen Elektrode ein positives Potential. Das Potential wächst mit Annäherung der Lamelle an die Elektrode bis zu 0,52 V; bei Berührung jedoch erhält man augenblicklich einen Wert von $-1,04$ Volt. (L'Electricista 4. 3 Seiten. 1925. Sep.) GOTTFRIED.

M. Centnerszer und **M. Straumanis**, *Übt Radiumstrahlung einen Einfluß auf das Potential der Wasserstoffelektrode aus?* Vf. errechnen für den Dissoziationsgrad des H₂ bei gewöhnlicher Temp. u. gewöhnlichem Druck nach verschiedenen Formeln die unwahrscheinlichen Werte $2,3 \times 10^{-32}$ bzw. $2,8 \times 10^{-34}$. Bei dem Vers., ohne Änderung des Druckes u. der Temp. die Konz. des atomaren auf Kosten des molekularen Wasserstoffs mit Hilfe der Strahlung des Radiums zu vergrößern, konnten Vf. keinen Einfluß der Ionisation auf das Potential einer Wasserstoffelektrode feststellen. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 240—50. 1925. Riga.) GOTTFRIED.

J. T. Burt-Gerrans und **H. R. Hugill**, *Der Effekt der Strom- und Konzentrationsänderung auf die Polarisation in einer Bleizelle.* An einem geeigneten Bleiakкумуляtor werden Strom-Zeit-Kurven der Entladung aufgenommen u. der Einfluß der Konz. u. Stromstärke untersucht. Bei Konz. der Säure unter $\frac{1}{20}$ -n. war der zeitliche Abfall des Stroms mit der Abnahme der Säure verbunden, bei 30^o/₁₀₀g. H₂SO₄ jedoch wirkte die Abscheidung akt. Materials an den Elektroden verringern auf den Strom ein. Bei der Ladung der Zelle riefen nur Ströme bis herab zu 0,03 Amp. Polarisation hervor. Auch hier spielt die Konz. der Säure eine gewisse Rolle. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 26. 1925.) HANTKE.

A. R. Gordon und **C. Weber**, *Konzentrationsketten aus säurehaltigen Lösungen.* Die Potentialdifferenz zwischen zwei CuSO₄-Lsgg. in H₂SO₄, zwischen zwei Cu₂Cl₂-Lsgg. in 3-n. HCl u. zwischen zwei Ag₂SO₄-Lsgg. in 1-n. H₂SO₄ wurden gemessen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 26—27. 1925.) HANTKE.

A. H. W. Aten und **J. van Dalfsen**, *Die Ausschaltung der Potentiale der Flüssigkeiten.* Zur Ausscheidung der Potentiale an den Grenzen der Fl. werden Salzbrücken aus starken Lsgg. von KCl, KJ oder KCNS benutzt. Eine solche Salzbrücke mit 4,15-n. KCl eliminiert gerade das Potential zwischen 0,1- u. 0,01-n. HCl. Entsprechend wirkt eine 2,8-n. Lsg. von KJ. Um das Potential zwischen 0,1- u. 1-n. HCl zu kompensieren, muß mindestens eine 3,2-n. Lsg. von KJ angewandt werden. Von den zur Berechnung gebräuchlichen Methoden ist die BJERRUMSche die beste. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 177—90. Amsterdam, Univ.) ENSSLIN.

V. E. Whitman, *Daten über das Fließen des elektrischen Stromes in Quarz.* Vf. untersuchte die elektr. Charakteristiken von geschmolzenem Quarz u. von krystallin. Quarz entlang der opt. Achse bei 20°. Wird eine konstante Potentialdifferenz zwischen zwei entgegengesetzten Flächen beider Proben aufrecht erhalten, so nimmt der Strom rasch ab. Nach 1 Min. hat der Strom weniger als 0,1 seines ursprünglichen Wertes. Die elektr. Widerstandskraft von geschmolzenem Quarz nimmt während des Stromdurchganges zu u. erreicht nach ca. 24 Stdn. den Wert 10²⁰ Ohm/cm. Die elektr. Widerstandskraft von krystallin. Quarz nimmt wie beim geschmolzenen Quarz zu, erreicht aber einen konstanten Wert von ca. $5 \cdot 10^{18}$ Ohm/cm nach ca. 10 Min. bei 360 Volt. Beide Quarzarten zeigen dielektr. Absorption, für deren Unters. geschmolzener Quarz sich am besten eignet. Für krystallin. Quarz gilt das Ohmsche Gesetz nicht. Die DE. von geschmolzenem Quarz ist $3,88 \pm 0,02$, die DE. von krystallin. Quarz ist $4,04 \pm 0,04$ (bei 1000-period.

Wechselstrom). (Journ. Opt. Soc. America 12, 31—43. Washington, Bureau of Standards.) K. WOLF.

J. T. Burt-Gerrans und **R. S. Kerr**, *Die elektrische Leitfähigkeit von Magnesiastücken bei hohen Temperaturen.* Zwischen 870 u. 1020° wächst die spezif. Leitfähigkeit von Magnesiastücken von $2 \cdot 10^{-5}$ auf $5 \cdot 10^{-5}$ $1/\Omega$. Bei 1080° ist eine Abnahme auf $2 \cdot 10^{-5}$ $1/\Omega$ zu verzeichnen, dann beginnt mit steigender Temp. wieder ein Anstieg der Leitfähigkeit, die bei 1550° 0,27 $1/\Omega$ erreicht. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 27. 1925.) HANTKE.

Robert S. Livingston, *Die Aktivität von Bromwasserstoffsäure in reinen wässerigen Lösungen und in Sulfat enthaltenden Lösungen.* Vf. mißt die EK. von Ketten vom Typus $H_2 | HBr(xM) | AgBr | Ag$, worin xM von 0,08 Mol bis 1,55 Mol HBr auf 1000 g W. variiert wird. Aus den EK.-Messungen werden die Aktivitätskoeffizienten nach der Formel $0,1183 \log \gamma = E_0 - (E + 0,1183 \log m)$ berechnet, wobei $E_0 = 0,0734$ V. Die Werte sind tabellar. angegeben: Der Aktivitätskoeffizient beträgt in wss. Lsg. für 0,01-mol. HBr 0,924 (HCl: 0,924), 0,20-mol. HBr 0,793 (HCl: 0,783), 0,75-mol. HBr 0,821 (HCl: 0,788), 1,00-mol. HBr 0,864 (HCl: 0,823), 1,50-mol. HBr 0,977 (HCl: 0,924). Ferner wurden die Unterss. auf Sulfat enthaltende Lsgg. erstreckt, u. zunächst die Wrkg. der Änderung des Verhältnisses $KBr: H_2SO_4$ bei konstanter Ionenkonz. geprüft. Der Aktivitätskoeffizient ist in Abhängigkeit von der SO_4^{--} -Konz. gezeichnet. Der Aktivitätskoeffizient wächst, wenn das Verhältnis $[SO_4^{--}]/\text{Gesamtionenkonz.}$ von 0,60 an abnimmt, oberhalb von diesem Werte bleibt der Aktivitätskoeffizient konstant. Außerdem ist der Aktivitätskoeffizient der HBr auch als Funktion der Gesamtionenkonz. graph. dargestellt. Anschließend erörtert Vf. eine Methode zur Voraussage der mittleren Aktivität starker Elektrolyte bei Ggw. von schwachen Elektrolyten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 45—53.) JOS.

Robert S. Livingston, *Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd in einer Brom-Bromidlösung.* III. Die Deutung der Geschwindigkeitsmessungen als eine Funktion des Aktivitätsprodukts von Bromwasserstoffsäure. (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2069; C. 1925. II. 1653; vgl. auch vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß der „beständige“ Zustand der Zers. von H_2O_2 (vgl. BRAY u. LIVINGSTON, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1253; C. 1924. I. 19) für alle Lsgg., deren Ionenstärke < 1 ist, auch für solche, die Sulfat enthalten, durch eine empir. Gleichung der folgenden Form dargest. werden kann: $-d[H_2O_2]/dt = 0,043 [H_2O_2][H^+][Br^-]\gamma^2$ ($\gamma =$ Aktivitätskoeffizient der HBr). Bei höheren Konz. gilt die Gleichung nicht. Die Konstanz dieser Funktion wird noch verbessert, wenn man statt der Konz. aller bei dieser katalyt. Rk. beteiligten Elektrolyten ihre Aktivitäten einsetzt. Der mittlere Wert für die „beständige Zustandsfunktion“ beträgt nach dieser Korrektur 1,7. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 53—58. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

Louise Crow, *Über die magnetische Suszeptibilität von Rubidiumbromid, Cäsiumjodid, Krypton und Xenon.* Mit Hilfe einer Wage u. eines Elektromagneten wurden die magnet. Suszeptibilitäten von Rubidiumbromid u. Cäsiumjodid, die sich in Glasröhrchen zwischen den Magnetpolen befanden, durch Vergleich mit der magnet. Suszeptibilität des Hg bestimmt. Aus den molekularen magnet. Suszeptibilitäten ($-62,9 \cdot 10^{-6}$ u. $-77,6 \cdot 10^{-6}$) dieser beiden Salze werden die Suszeptibilitäten der in ihnen enthaltenen Ionen berechnet u. auf Grund der Annahme von JOOS (Ztschr. f. Physik 19. 347; C. 1924. I. 611), daß die magnet. Suszeptibilität umgekehrt proportional dem Quadrat der betreffenden Kernladung ist, extrapoliert Vf. aus den erhaltenen Werten auf die magnet. Suszeptibilität von Krypton u. Xenon. Umgerechnet auf 760 mm u. 20° ergeben sich diese zu $-13,1 \cdot 10^{-10}$ u. $-16,2 \cdot 10^{-10}$. — Nach derselben Methode werden die atomaren magnet. Suszeptibilitäten von K , Rb u. Cs experimentell zu $-1,9 \cdot 10^{-6}$, $-7,0 \cdot 10^{-6}$ u. $8,0 \cdot 10^{-6}$ bei 20° bestimmt. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 63—70. 1925. Toronto, Ont., Univ., Phys. Lab.) HANTKE.

P. W. Bridgman, *Die fünf Alkalimetalle unter hohem Druck*. (Vgl. auch S. 296 u. 1919.) Es werden einige neue Daten über die *FF.* u. *elektr. Widerstände* von *Rb* u. *Cs* unter hohen Drucken bis 4000 bzw. 12000 kg/qcm gegeben. Hierbei ist bemerkenswert, daß *Cs* bei 0° unter einem Druck von 4000 kg/qcm ein Minimum von elektr. Widerstand besitzt. Weitere Messungen über die relativen Volumina von *Cs* u. *Rb* zeigen, daß *Cs* das kompressibelste aller direkt gemessenen festen Elemente ist. Es hat im Vergleich zu Äther bei 20000 kg/qcm ein erheblich kleineres Vol. als dieser. — Diese Daten werden zusammen mit den entsprechenden Messungsergebnissen für *K*, *Na* u. *Li* einer vergleichenden Diskussion unterworfen. Die *FF.* aller 5 Alkalien steigen mit steigendem Druck, bemerkenswert ist, daß von 10000 kg/qcm ab der *F.* des *K* über dem des *Na* zu liegen kommt. Das gleiche ist bei den anderen Metallen zu erwarten, so daß bei hohen Drucken die Reihenfolge der *FF.* umgekehrt liegt wie bei normalem Druck. Die Volumenänderung ist für alle Alkalien mit Ausnahme des *Li* nahezu dieselbe, das gleiche gilt für die latente Schmelzwärme pro Grammatom, auch hier nimmt *Li* eine Sonderstellung ein. — Der spezif. elektr. Widerstand der Alkalien bei 0° nimmt vom *Li* über *Na*, *K* mit steigendem Druck ab, die Kurven für *Rb* u. *Cs* liegen jedoch wieder höher als die des *K*. Von diesen zeigt *Cs* das beschriebene ausgeprägte Minimum bei 4000 kg/qcm, das jedoch nicht eine Eigenschaft seines kristallisierten Zustandes ist, sondern wahrscheinlich auch im fl. Aggregatzustand auftreten wird. Aus der Veränderlichkeit des Widerstandes mit dem Druck glaubt Vf. schließen zu können, daß auch bei den anderen Metallen ein Minimum des Widerstandes zu erwarten ist. Der physikal. Sinn dieses Minimums wird in der Theorie des *Vfs.* als „die erste Andeutung der endlichen Auflösung (ultimate disintegration) der Quantenbahnen unter extrem hohen Drucken“ dargestellt. — Bei der Betrachtung der Volumeigenschaften der Alkalimetalle scheint es vorteilhaft, das Vol. pro Elektron als Einheit zu wählen. Diese Größe u. die Kompressibilität (ebenfalls auf das Elektron als Einheit bezogen) ändern sich in der Reihe der Alkalien wenig, nur *K* zeigt ein abweichendes Verhalten. Bei gewöhnlichen Drucken liegen die Volumina pro Elektron der Alkalien zwischen 2 u. $5,4 \cdot 10^{-24}$ ccm, sie nähern sich bei hohen Drucken einander mit Ausnahme des *K*, dessen Kompressibilität sich wenig ändert. *K* zeigt überhaupt ziemlich starke Abweichungen, das läßt auf eine abnorm offene Elektronenstruktur schließen. — Wird das Elektron als Einheit genommen, so liegt die Kompressibilität der Alkalimetalle in der Größenordnung von perfekten Gasen unter hohem Druck. Diese Ähnlichkeit wird vom Vf. benutzt, um an Hand seiner experimentellen Unterlagen zu zeigen, daß bei den von ihm angewandten hohen Drucken ein Beginn des Quantenzusammenbruchs (quantum break-down) eintritt, der bei noch viel höheren Drucken vollständig sein muß. Zu demselben Resultat führt auch das von **SCHOTTKY** (Physikal. Ztschr. 21. 232; C. 1920. III. 430) aufgestellte Theorem. (Physical Review [2] 27. 68—86. Harvard Univ., Jefferson Physic. Lab.)

HANTKE.

Edith Hilda Ingold, *Die spezifischen Wärmen von Cyanwasserstoffsäure. Eine Erwiderung*. Vf. weist die von **PARTINGTON** u. **CARROLL** (Philos. Magazine [6] 49. 665; C. 1925. I. 2617) an ihrer Arbeit über das Verhältnis der spezif. Wärmen von *HCN* (**USHERWOOD**, Journ. Chem. Soc. London 121. 1604; C. 1923. I. 47) geübte Kritik, besonders auch die Zweifel an ihrer experimentellen Sorgfalt zurück. Der Einwand, daß die Ergebnisse der Vf. nicht von dem therm. Effekt bei der isomeren Umwandlung, sondern von Polymerisationswärme herrühren, ist unzutreffend, da die von jenen Autoren gemessenen, die theoret. Werte um ca. 4% übersteigenden *DD.* keinen Beweis für Polymerisation liefern, sondern nur auf Abweichungen von den Gasgesetzen beruhen. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 26 bis 29. Leeds, Univ.)

KRÜGER.

C. Matignon und **G. Marchal**, *Thermochemie des Berylliums*. Vff. geben eine Reihe thermochem. Daten, welche Verbb. des *Be* betreffen. *BeO*, durch längeres

Glühen bei etwa 1000° erhalten, gibt beim Auflösen in 30% HF BeF_2 unter einer Entwicklung von 23,3 Cal bei 17°. $\text{Be}(\text{OH})_2$ gibt beim gleichen Prozeß eine Wärmetönung von 20,35 Cal, so daß beim Übergang von BeO in $\text{Be}(\text{OH})_2$ 2,95 Cal freiwerden. Beim Auflösen von $\text{Be}(\text{OH})_2$ in HCl werden 13,65 Cal entwickelt. $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{aq}$ ergibt beim Lösen in W. 1,5 Cal, $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ 8,0 Cal Lösungswärme, das in W. nur schwer sich lösende BeSO_4 gibt beim Lösen in n. NaOH 34,5 Cal; $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{aq}$ beim Lösen in n. NaOH 17,5 Cal, woraus sich ergibt: $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{BeSO}_4 \cdot 4\text{aq} + 17$ Cal, $\text{BeSO}_4 + \text{aq} - \text{BeSO}_4$ gelöst + 18,5 Cal, $\text{BeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{BeSO}_4 \cdot 2\text{aq} + 10,45$ Cal u. $\text{SO}_3 + \text{BeO} = \text{BeSO}_4 + 50,1$ Cal. Die Differenz zwischen der Bildungswärme von $\text{Be}(\text{OH})_2$ und BeCl_2 ergibt sich aus obigen Daten zu 26,3 Cal; eine Nachprüfung auf Grund von Messungen der Wärmetönungen der Reaktion $\text{BeSO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + \text{BeCl}_2$ bestätigt diesen Wert. Die Auflösung des anhydr. BeCl_2 in W. geht mit 51,1 Cal Wärmeentwicklung vor sich. Unter Benutzung des Wertes von 112,6 Cal für die Bildungswärme des anhydr. BeCl_2 (MIELENZ u. v. WARTENBERG, Ztschr. f. angew. Ch. 116. 267; C. 1921. III. 706) ergaben sich dann folgende Bildungswärmen: BeO_{fest} 137,4 Cal, $\text{Be}(\text{OH})_{2\text{fest}}$ 209,3, $\text{BeF}_{2\text{gelöst}}$ 191,7, $\text{BeCl}_{2\text{fest}}$ 112,6, $\text{BeCl}_{2\text{gelöst}}$ 163,7, $\text{BeSO}_{4\text{fest}}$ 276,9, $\text{BeSO}_{4\text{gelöst}}$ 295,4 u. $\text{Be}(\text{NO}_3)_{2\text{gelöst}}$ 295,4 Cal. Die Neutralisierungswärmen von $\text{Be}(\text{OH})_2$ betragen für H_2SO_4 16,5, 2HCl 13,65, 2HF 19,7 u. 2HNO_3 13,8 Cal. Diese Daten erweisen weitgehende Analogie zwischen der Thermochemie des Be u. des Al. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 859—61. 1925.)

FRANKENBURGER.

J. M. A. Hoeflake und M. F. E. C. Scheffer, *Die Dampfdrucke des Phosphor-pentoxyds*. Es wurden die Dampfdrucke des P_2O_5 bei verschiedenen Temp. bestimmt. Sie betragen in mm Hg bei 260° 3 mm, bei 326° 29 mm, bei 337° 40,5 mm, bei 351,5° 60 mm, bei 360° 77,5 mm, bei 373° 116 mm, bei 388° 147,5 mm, bei 398,5° 227 mm, bei 400° 240,5 mm. Außerdem wurden 3 Modifikationen festgestellt, zwei kristalline u. eine amorphe. Die bekannteste feste oder „flüchtige“ kristallisierte Form scheint bei 360° einen Sublimationspunkt zu besitzen u. ist gegenüber der amorphen u. der anderen kristallinen Form metastabil. Beim Erhitzen auf 400—500° verwandelt sie sich in die amorphe Form, welche beim weiteren Erhitzen glasig wird. Durch Krystallisation des glasigen P_2O_5 wurde eine nadelförmig kristallisierte Modifikation mit dem F. 569° erhalten. Wahrscheinlich ist das Bestehen einer dritten kristallisierten Form, welche Lamellen bildet, ohne daß sie näher bestimmt werden konnte. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 191—200. Delft, Techn. Hochschule.) ENSSLIN.

G. Weißenberger und F. Schuster, *Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. X. Die Dampfdruckkurven*. (IX. vgl. S. 1979.) In sämtlichen früher veröffentlichten Arbeiten über Molekülverb. sind den Berechnungen für die Dampfdruckkurven die Formel von RAOULT-VAN'T HOFF zugrunde gelegt worden. Vff. untersuchen nunmehr, wie sich die gefundenen Resultate nach der van der Waalschen Gleichung ausrechnen, d. h. ob die gezogenen Schlüsse auf Vorliegen von Molekülverb. auch bei der Berechnung nach der von der van der Waalschen Gleichung abgeleiteten van Laarschen Gleichung (Ztschr. f. physik. Ch. 72. 723;

C. 1910. II. 57) $p_1 = P_1 (1 - x) e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x^2}{(1 + rx)^2}}$ zu recht bestehen. Da auf Molekülverb. nur aus negativen Abweichungen der Kurven geschlossen wurde, u. diese bei der van Laarschen Gleichung gegenüber der Raoult-van't Hoff'schen absol. größer sind, stimmen die qualitativen Aussagen überein. Es läßt sich jedoch auch zeigen, daß die Aussagen über das Vorliegen einer Molekülverb. sich quantitativ decken, d. h. daß die maximalen Abweichungen der beiden Kurven fast immer am selben Punkt oder sehr nahe beieinander liegen, soweit nur negative Abweichungen betrachtet werden. Positive Dampfdruckkurven lassen sich jedoch nicht nach der Raoult-van't Hoff'schen Formel berechnen. Die nach LEWIS (Ztschr.

f. physik. Ch. 32. 382 [1900] in der Form $\frac{a}{v^2}(v - b) = RT$ geschriebene van der Waalssche Gleichung gestattet eine besonders bequeme Berechnung der Konstanten a u. b , welche von Vff. für eine Reihe von organ. Verbb. bestimmt wurden u. tabellar. mit Werten anderer Autoren zusammengestellt folgende Regelmäßigkeiten erkennen lassen: Bei Alkoholen steigen a u. b regelmäßig mit dem Mol.-Gew., ebenso bei Estern u. KW-stoffen. Isomere Verbb. haben ähnliche Werte. Dieselben Regelmäßigkeiten zeigt auch der reine Funktionsfaktor von $b - r$ der van Laarschen Formel, gemessen an einer Reihe von binären Systemen, in denen die eine Komponente m-Kresol war. (Monatshefte f. Chemie 46. 157—65. Wien, Univ.)

TAUBE.

G. Weissenberger und F. Schuster, *Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen*. XI. *Die Theorie Dolezaleks*. (X. vgl. vorst. Ref.) DOLEZALEK (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 194; C. 1910. I. 982) hat binäre Gemische auf Molekülverbb. in der Weise untersucht, daß er annahm, daß der Partialdruck jeder Komponente dem wahren Molbruch proportional sei. Den Rechnungen wurden äquimolekulare Systeme zugrunde gelegt, d. h. solche Systeme, in denen die Molekülverbb. aus je einem Mol. der beiden Komponenten gebildet werden. Es läßt sich jedoch theoret. zeigen, daß in den von DOLEZALEK untersuchten Füllen die Schnittpunkte der beiden Kurven sich am Ende der einen, bzw. am Anfang der anderen Dampfdruckkurve befinden, d. h. die Kurve ist in ihrer ganzen Ausdehnung negativ. Ist das Verhältnis jedoch nicht äquimolekular, so fallen nach DOLEZALEK die Schnittpunkte zwischen die Endpunkte der hypothet. Kurve, d. h. die binären Systeme, in denen sich Molekülverbb. von nicht äquimolekularer Zus. bilden, haben negativ-positive Kurven. Vff. haben jedoch im Laufe früherer Arbeiten eine Reihe von Molekülverbb. in nicht äquimolekularem Verhältnis hergestellt, bei denen die Kurven durchgehend negativ waren, was gegen die Theorie von DOLEZALEK spricht. (Monatshefte f. Chemie 46. 167—69.)

TAUBE.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Otto Treichel, *Kolloidchemie und Graphik*. Vf. erläutert die Vorgänge beim Opalograph-Verf., wobei Schriftzüge mit alkal. Tinte auf eine Schicht einer mineral-sauren Lsg. von Mg, Fe u. Al-Salzen aufgebracht werden. Die Salze werden dadurch als Hydrogele ausgefällt u. dann mit einer Lsg. der Alkalisalze von genügend schwachen Säuren fixiert. Die Gele nehmen Fettfarben, mit denen sie überstrichen werden, auf, während die Umgebung diese abstößt. — Eine Übertragung dieser Erfahrungen auf graph. Verff. stellt zum Beispiel der Bromöldruck dar, bei dem man sich als Kolloid der Gelatine bedient. Das Annahmevermögen der Gelatine für Fettfarben beruht auf der Quellung, die bei diesem Verf. durch Cr-Salze teilweise oder ganz verhindert wird. Dadurch ist die Möglichkeit der Reproduktion von Halbtönen gegeben. (Kolloid-Ztschr. 38. 80—81. Berlin.)

LASCH.

Hans Müller, *Die Theorie der Koagulation polydispenser Systeme*. Der Wiegner-sche Effekt besagt, daß bei der Koagulation polydispenser Systeme die Submikronen als Koagulationskerne für die Amikronen wirken. — Aus der Wahrscheinlichkeitsformel für den Zusammenstoß zweier Teilchen ergibt sich, daß die Wahrscheinlichkeit für den Zusammenstoß ungleich großer Teilchen größer ist als diejenige gleich großer. Daraus folgt, daß die Amikronen sich lieber an Submikronen lagern als an Amikronen. (Kolloid-Ztschr. 38. 1—2. Zürich.)

LASCH.

Georg Wiegner und Pauli Tuorila, *Über die rasche Koagulation polydispenser Systeme*. Es wird experimentell gezeigt, daß die Theorie von SMOLUCHOWSKI über die rasche Koagulation monodispenser Systeme auch für amikroskop. Goldsole gilt. Sie wurde für Sole vom Teilchenradius $3,7 - 97 \mu$ bestätigt. Die Koagulation ist

innerhalb einer Variationsbreite der Radien um das 26-fache unabhängig von der Teilchengröße. — Es wird eine neue Methode der Best. des Koagulationsverlaufes durch kontinuierliches Auszählen ohne Schutzkolloid von TUORILA angegeben. Mit dieser Methodik wurde auch die rasche Koagulation monodisperser Kaolinzerteilungen untersucht. Auch bei diesen folgt die Koagulation vollkommen dem Gesetz von SMOLUCHOWSKI. — Es wird die von H. MÜLLER abgeleitete neue Formel (vgl. vorst. Ref.) für den raschen Verlauf der Koagulation polydisperser Systeme nachgeprüft. Die Formel lautet für die Summe aller großen u. kleinen Teilchen t Sek. nach Beginn der raschen Koagulation

$$N_t + n_t = \frac{N_0}{1 + \frac{t}{T_{N_0}}} \left[1 + \frac{\lambda}{(V_r \lambda + 1) \left(1 + \frac{t}{T_{N_0}} \right)^\lambda - 1} \right]$$

t = Zeit in Sek. gerechnet vom Beginn der raschen Koagulation, n_t = Zahl aller kleinen Teilchen u. Komplexe im cem t Sek. nach Beginn der Koagulation. N_t = Zahl aller großen Teilchen u. Komplexe mit mindestens einem großen Teilchen pro cem t Sek. nach Beginn der Koagulation, N_0 = Zahl der großen Teilchen am Anfang der Koagulation, T_{N_0} = halbe Koagulationszeit für die großen Teilchen. $\lambda = (V_r^2 + 1)/2V_r$, wobei $V_r = R/r \cdot V_n = N_0/n_0$, wobei N_0 , u. n_0 die Zahl der großen bzw. kleinen Teilchen im Anfang der Koagulation bedeuten. Aus dieser Formel werden die besten Versuchsbedingungen abgelesen. Auch läßt sich die gegenseitige Beeinflussung großer u. kleiner Teilchen quantitativ berechnen. — Für polydisperse Systeme mit zwei Teilchengruppen stimmt die Formel besser als die von SMOLUCHOWSKI, die nur einen Grenzfall der Müllerschen Formel darstellt. — Es wird bewiesen, daß polydisperse Systeme bei einer bestimmten Teilchenverschiedenheit (mindestens 10-fache Radienverschiedenheit) rascher koagulieren als monodisperse mit der gleichen Anfangsteilchenzahl. — Der Wiegnersche Effekt wird bestätigt. — Formolgold, das in der Teilchengröße ziemlich einheitlich ist, koaguliert nach SMOLUCHOWSKI. — Die Richtigkeit der Formel von H. MÜLLER wird erwiesen. (Kolloid-Ztschr. 38. 3—22. Zürich. Techn. Hochsch.) LASCH.

A. Gutbier, *Polychrome Quecksilberhydrosole. Bemerkung zu der Veröffentlichung von Rudolf Feick*. Die von FEICK (S. 1124) kritisierten Ausführungen des Vfs. (vgl. GUTBIER u. WAGNER, Kolloid-Ztschr. 19. 291; C. 1917. I. 1053) sind in der Hauptsache von WO. OSTWALD übernommen. (Kolloid-Ztschr. 38. 82. Jena, Univ.) LASCH.

Wolfgang Pauli, *Wanderungsgeschwindigkeit und Ladungszahl des kolloiden Goldes*. Vf. überträgt seine komplexchem. Auffassung der Kolloidkonst. auch auf die Edelmetalle im Gegensatz zu ZSIGMONDY, der annimmt, daß das kolloide Au aus elementarem Metall besteht. Das Auftreten von H-Ionen bei langdauernder Dialyse von Goldsolen, die unter allen Kautelen vorgenommen wurde, erklärt Vf. durch die Annahme, daß die ionogenen Komplexe an den Goldteilchen vom Typus einer Goldsäure sind. — Unter der Annahme, daß allen H-Ionen als Gegenionen ebensoviel negative Kolloidladungen entsprechen, würde man zu einer Ladungszahl gelangen, die aber wegen des vorhandenen invisiblen Anteils in den Solen nur eine scheinbare ist. — Es werden gemeinsam mit **L. Fuchs** Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit (W.-G.) für Goldsole in dem Überführungsapp. des Vfs. ausgeführt. Die Werte schwanken zwischen 25,5 u. $35,5 \cdot 10^{-5}$ cm/sec für 25°. Elektrolytgehalt erhöht die W.-G. — Die von BURTON angegebene Erscheinung der Umladung durch Al-Salze konnte Vf. an reinen Solen nicht feststellen, sondern nur eine Abnahme der Wanderung bis zur Ausflockung. Reinste Au-Sole konnten durch geringe Mengen K_2CrO_3 die Eigenschaft der Ladungsumkehr durch $AlCl_3$ gewinnen. Abnahme der W.-G. durch Dialyse erklärt Vf. durch eine Umwandlung ionogener Komplexe in ionisierende. (Kolloid-Ztschr. 38. 22—26. Wien.) LASCH.

N. A. Yajnik und S. L. Bhatia, *Untersuchungen über die Koagulation negativer Komplexverbindungen durch Elektrolyte*. Im Hinblick auf die verschiedenen Ansichten über die Gültigkeit der Schulze-Hardyschen Regel untersucht Vf. die Koagulation negativer Sole wie *Turnbells Blau* u. *Berliner Blau* durch Elektrolyte. — Die angewendeten Elektrolyte waren Chloride, Jodide, Sulfate, Nitrate, Acetate, Ferro- u. Ferricyanide der Alkalien u. der Eisen- u. Zinkgruppe. — Die Koagulationskraft wurde gemessen an der Konz., welche nötig ist, um das Sol innerhalb von 2 Stdn. vollständig zu koagulieren. Bisher wurde die Koagulation an der beginnenden oder vollendeten Sedimentation gemessen. Es wurde aber gefunden, daß die Sedimentation von der Koagulation verschieden ist, indem erstere auch von der Größe der Teilchen, der Form des Gefäßes u. anderen Faktoren abhängt, während die Koagulation bloß von der Ladung der koagulierenden Ionen abhängig ist. — Die Koagulationskraft der Kationen nimmt nach folgender Reihe ab: $\text{Cr} > \text{Al} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Pb} > \text{Hg} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$. — Die Ergebnisse zeigen, daß die Schulze-Hardysche Regel nur für vollkommene Koagulation u. nicht für Sedimentation oder andere Prozesse anwendbar ist. (Journ. de Chim. physique 22. 589—94. 1925. Lahore [Indien], Forman Christian Coll.)

LASCH.

Harry B. Weiser, *Die antagonistische Wirkung von Ionen bei der Neutralisation von Solen*. Die Flockungswerte von BaCl_2 für As_2S_3 -Sole fallen bei Ggw. äquivalenter Mengen der Alkalichloride in der Reihenfolge $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$, d. h. mit steigender Adsorbierbarkeit der Kationen; der Flockungswert bei Ggw. von HCl ist bei kleinen HCl -Konz. relativ hoch, nimmt dann aber sehr schnell ab. $\text{NaCl} + \text{KCl}$ wirken nahezu additiv, während der Flockungswert von CeCl_3 bei Zusatz von KCl fällt. In Gemischen von As_2S_3 -Solen mit $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ bzw. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sind die Abweichungen vom additiven Verh. viel größer als bei den betreffenden Chloriden; es zeigt sich, daß K^+ die Adsorbierbarkeit des Ba^{++} in Ferrocyanidlg. stärker herabdrückt als in Chloridlg. u. Ce^{+++} unter gleichen Bedingungen durch K^+ viel weniger verdrängt wird als Ba^{++} . Die Ergebnisse bestätigen, ebenso wie zahlreiche ähnliche Beobachtungen von DHAR, SEN u. GOSH die von Vf. früher entwickelten Vorstellungen über die Wrkg. von Elektrolytgemischen (vgl. Journ. Physical Chem. 25. 665; C. 1922. I. 993), wonach die Flockungskonz. hauptsächlich durch folgende Faktoren bestimmt wird: 1. die Wrkg. jedes fallenden Ions auf die Adsorption des anderen; 2. die stabilisierende Wrkg. der mit dem Sol gleichgeladenen Ionen; 3. die relativ größere Adsorbierbarkeit der Ionen bei kleinen Konz. (Journ. Physical Chem. 30. 20—33.)

KRÜGER.

Pierre Thomas und Marie Sibi, *Beitrag zum Studium der Struktur der Gele*. Verschiedene Stoffe lösen sich beim Kochen in W. u. geben beim Abkühlen eine gelartige M. Es wurden nun das *Dibenzoylacetat des Sorbits*, $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2]$, untersucht, welches sich in 1000 Teilen W. zu einer klaren Fl. löst u. beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte erstarrt. Das verwandte W. muß neutral oder ganz schwach alkal. sein. Durch das zum Lösen notwendige lange Kochen werden etwa 0,14% der angewandten Stoffmenge von den Gefäßwänden gel. (SiO_2 , CaO). Diesem Zusatz wird der Übergang der Lsg. in kolloidalen Zustand zugeschrieben. Ebenso wie in W. verhält sich der Stoff in A., CH_3OH , Amyl- u. Benzylalkohol, Äthylacetat u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. In Aceton u. Chf. ist er schon bei gewöhnlicher Temp. l. u. bildet beim Verdampfen des Lösungsm. die Gallerte. Mit Glycerin ist die letztere stark opaleszierend. Das Optimum der B. der Gallerte wird durch W. mit einer pH von 8—8,5 erreicht. Die Diffusion von Farbstoffen wird untersucht u. gefunden, daß das Acetal im Gelzustand sich wie Gelatine- u. andere Gele verhält. Sein Gehalt an W. ist veränderlich. Beim Überschichten des Gels mit Aceton bildet sich beim längeren Stehen an der Grenzfläche ein Haufwerk haarförmiger gekrümmter Krystalle. Beim Überschichten mit Ä., Bzl., Toluol u. Chf. findet zuerst eine Kontraktion des Gels statt.

Es verhält sich wie eine osmot. Zelle, welche nur das W. diffundieren läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 314—16.) ENSSLIN.

F. Hardy, *Anomale Flockung in kolloidalen Tonen und Böden*. Unter anomaler Flockung wird speziell die Koagulation von *Tonsuspensionen* durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verstanden, weil normalerweise ein negatives Kolloid durch OH' -Ionen stabilisiert wird. Eine Erklärung wird in dem amphoteren Verh. des $\text{Al}(\text{OH})_3$ gesucht, dessen isoelekt. Punkt auf der schwach sauren Seite liegt, bei pH 6.50; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ verhält sich ganz ähnlich. An Hand einiger Reaktionsschemata wird verständlich gemacht, wie die flockende Wrkg. zustande kommen kann durch B. von unl. kolloidalen Komplexen. Die beiden kolloidalen Ampholyte $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, die in jedem Ton vorkommen, können nicht nur in Ggw. von Ca-Ionen eine anomale Flockung hervorbringen, sondern auch in Ggw. von Silicat- u. Phosphationen. Vf. versucht diesen Mechanismus auch auf hydratisierte SiO_2 , hydratisierte Aluminiumsilicate u. Eisensilicate, die ebenfalls als kolloidale Ampholyte aufgefaßt werden können, auszudehnen. Kurz wird die Frage der gegenseitigen Fällung der Kolloide im Boden einer Betrachtung unterzogen, wobei für den Eintritt einer Koagulation vorausgesetzt wird, daß die Rk. des betreffenden Bodens zwischen den isoelekt. Punkten der beiden flockenden kolloidalen Ampholyte liegt. (Journ. Physical Chem. 30. 254—65. Imp. Coll. of tropical agric. Trinidad.) HAASE.

Jean Oliver und Pearl Smith, *Die Kinetik der Agglutinerung von Suspensionen von roten Blutkörperchen*. (Vgl. OLIVER u. BARNARD, Journ. Gen. Physiol 7. 99; C. 1924. II. 2768.) Die Geschwindigkeit der Agglutination der Suspensionen von roten Blutkörperchen in 8,5%ig., schwach alkal. Rohrzuckerlsg. durch AlCl_3 entspricht der VON SMOLUCHOWSKISCHEN Gleichung u. den in der Literatur mitgeteilten Werten bei anderen Kolloiden; für das Verhältnis R/r (R u. r = Radien der Attraktions-sphäre des Teilchens bezw. des Teilchens selbst) ergeben sich dagegen ungewöhnlich hohe Werte (140—2500). Die Blutkörperchensuspensionen unterscheiden sich ferner von anderen Solen durch die erheblich größere Teilchenentfernung u. die sehr geringe Brownsche Bewegung; ihre Sonderstellung beruht wahrscheinlich auf der Permeabilität der Zellwände für W. u. manche Ionen. (Journ. Physical Chem. 30. 1—11. San Francisco, Stanford Univ.) KRÜGER.

N. K. Adam, *Der Molekularmechanismus der Capillarerscheinungen*. Vf. bespricht die Deutung der capillaren Phänomene an den Oberflächen von Fl. u. kommt zu dem Schluß, daß deren Auffassung als Folgeerscheinungen einer membranartig sich betätigenden *Oberflächenspannung* zu Widersprüchen führt. Nach Ansicht des Vf. lassen sich sämtliche Oberflächeneffekte, vor allem auch die an monomolekularen Fett- usw. Häuten auftretenden Vorgänge in einfacher Weise so deuten, daß die in der Oberfläche befindlichen Moll. vom Innern der Fl. heraus stärkeren Anziehungskräften ausgesetzt sind, als von der Seite und von außen her: Es bedarf daher einer bestimmten Arbeit, um Moll. aus dem Innern an die Oberfläche zu verbringen und der dadurch bedingte Zuwachs der Oberfläche an freier Energie gegenüber dem Innern der Fl. ist der thermodynam. Ausdruck für die den Capillarerscheinungen zugrundeliegende Ursache. Vf. zeigt, daß sowohl das Ausbreiten von Öl auf W.-Oberflächen, die Unterschiede des Binnendrucks an konkaven und konvexen Fl.-Oberflächen, das Schwimmen spezif. schwererer Körper auf Fl.-Oberflächen ungezwungen zu erklären sind, wenn man den Begriff der „Spannung“ an Oberflächen dabei ausschaltet. (Nature 115. 512—13.) FRANKENBURGER.

E. H. Kennard, *Die Ursache der Oberflächenspannung*. Vf. spricht entgegen einer von ADAM (vorst. Ref.) geäußerten Ansicht sich für die Annahme aus, daß die Grunderscheinung der Oberflächenspannungseffekte im Vorhandensein einer Oberflächenhaut besteht, deren innerer Zusammenhalt z. B. im Falle eines abwärts hängen-

den Tropfens den hydrostat. u. Gravitationskräften das Gleichgewicht hält. Mittels einer analyt. Betrachtung der Anziehungs- u. Abstoßungskräfte (molekulare Attraktion u. Binnendruck) in einem Raumelement der Randschicht einer Fl. bezw. in einem Flächenelement der Oberfläche werden die Erscheinungen dargelegt, die zur Entstehung der Oberflächenspannung führen. (Nature 116. 463—64. 1925. Ithaca, Cornell Univ.)

FRANKENBURGER.

N. K. Adam, *Die Ursache der Oberflächenspannung*. Vf. wendet sich gegen die Darlegungen von KENNARD (vorst. Ref.), indem er darauf hinweist, daß die Erscheinungen der Tropfenbildung lediglich durch thermodynam.-energet. Betrachtungen in befriedigender Weise darstellbar sind, ohne daß die Annahme einer „Spannung“ in der Oberflächenhaut nötig ist. Er verweist ferner auf die Ergebnisse der Arbeiten von LANGMUIR über die orientierte Anordnung von Fettsäuremolekeln in monomolekularer Schicht in einer W.-Oberfläche u. von REYNOLDS über die Ausbreitung einer Ölschicht auf W.; die Ergebnisse beider Unterss. sind völlig unabhängig von der Annahme einer Oberflächenspannung zu erklären. Nach einem Hinweis auf MAXWELLS Betrachtungen über die Möglichkeit einer „negativen Oberflächenspannung“ folgert Vf., daß der Ausdruck „Oberflächenspannung“ mißverständlicherweise gewählt worden ist. (Nature 116. 464—65. 1925. Sheffield, Univ.) FRBU.

E. H. Kennard, *Die Ursache der Oberflächenspannung*. (Vgl. vorst. Ref.) Ergänzung zu früheren Mitteilungen des Vfs. (vgl. vorvorst. Ref.). (Nature 116. 643. 1925. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.) JOSEPHY.

Heinrich Remy, *Beiträge zum Hydratproblem*. III. *Elektroendosmose und elektrolytische Wasserüberführung*. Nach Verss. von **Erich Manegold**. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 29. 365; C. 1923. III. 1129.) Die Flüssigkeitsverschiebungen unter Einw. angelegter elektr. Spannungen wurden bei Systemen mit Diaphragmen aus Schwefelpulver, Tierkohle, Tonscheibe, Zsigmondy-Bachmann-Membran, Gelatine u. Pergamentpapier an reinem W. u. verschiedenen Elektrolytsgg. in einem Konzentrationsintervall von 0,001—1-n. untersucht. Der Vergleich der unter Verwendung reinen W. gefundenen Beträge für die Flüssigkeitsverschiebung zeigt, daß die *Elektroendosmose* für die verschiedenen untersuchten Stoffe von außerordentlich verschiedener Größe ist. Während z. B. bei Verwendung einer Zsigmondymembran als Diaphragma die Verschiebung im Mittel über 370 l für die hindurchgesandte Elektrizitätsmenge von einem Faraday betrug, belief sie sich bei Pergamentpapier auf weniger als 1 l. Beim Vergleich je zweier Diaphragmen aus dem gleichen Material geht die Zunahme der Flüssigkeitsverschiebung pro Faraday parallel mit der vermehrten Wasserdurchlässigkeit des betreffenden Diaphragmas. Diese Parallelität findet sich jedoch beim Vergleich von Diaphragmen aus verschiedenem Material nicht. In diesem Falle ist für den Betrag der Elektroendosmose die chem. Natur des Stoffes maßgebend. Im ganzen lassen sich die 6 untersuchten *Diaphragmen* hinsichtlich der Größe ihrer Flüssigkeitsverschiebungen bei Verss. mit reinem W. in zwei Gruppen einteilen: *Zsigmondymembran*, *Schwefel* u. *Ton* zeigen eine sehr große Flüssigkeitsverschiebung, verglichen mit *Gelatine*, *Pergamentpapier* u. *Tierkohle*. Dieselbe Einteilung ergibt sich nun auch, wenn man die untersuchten Stoffe nach ihrem Verh. bei den Verss. mit Elektrolytsgg. verschiedener Konz. anordnet. Die die erste Gruppe bildenden drei Substanzen sind daher als solche mit typ. Elektroendosmose anzusprechen. Bei der zweiten Gruppe (Pergamentpapier, Gelatine u. Tierkohle) ergab sich, daß die auf gleiche Elektrizitätsmenge u. gleiche spezif. Leitfähigkeit des Systems bezogene Flüssigkeitsverschiebung in Richtung des positiven Stromes bei Verss. mit Alkalichlorid- u. -bromidsgg. mit steigender Konz. der Elektrolyten zunahm. Aus Verss. mit Lsgg. verschiedener Elektrolyte, vorwiegend unter Verwendung von Pergamentpapiermembranen weist Vf. nach, daß als Ursache für diese Zunahme mit steigender Konz. zunehmende Anionenadsorption nicht in Frage kommen kann. Daraus wieder schließt Vf. auf Grund

der Theorie der Elektroendosmose, daß diese Zunahme nicht durch Anwachsen der Elektroendosmose bedingt sein kann. Es kommt also als Ursache dafür lediglich die elektrolyt. Wasserüberführung in Frage. — Da sich nun die Elektroendosmose mit zunehmender Konz. allgemein stark vermindert, glaubt Vf. anzunehmen, daß bei Pergamentpapier, das auch in großen Verdünnungen nur sehr geringe Elektroendosmose zeigt, in 1-n. Lsgg. diese gegenüber der elektrolyt. Wasserüberführung ganz zurücktritt, so daß sie dort praktisch jener gegenüber ganz vernachlässigt werden kann. Bei Verwendung von Pergamentpapier als Diaphragma läßt sich daher die elektrolyt. Wasserüberführung unmittelbar durch Messung der Flüssigkeitsverschiebung beim Durchsenden des elektr. Stromes bestimmen. (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 161—92. 1925. Hamburg, Univ.) GOTTFRIED.

Charles Gurchot, *Reversible Permeabilität von Membranen und ihre Beziehung zur Zellwandlung*. (Vgl. BANCROFT u. GURCHOT, Journ. Physical Chem. **28**. 1279. 1924; C. **1925**. I. 2153.) *Ferrocyankupfermembrane* werden durch warmes W. (über ca. 24°) u. wss. Lsgg. von *Methylalkohol*, *A.*, *Propylalkohol*, *Amylalkohol*, *Essigsäure*, *NaCl*, *KCl*, *CaCl₂* koaguliert u. für Zucker durchlässig. Die minimalen Konz. betragen: Methylalkohol < 1.5%, A. 0,5—0,6%, Propyl- u. Amylalkohol ca. 0,2%, NaCl u. KCl ca. 2%, CaCl < 1%, Essigsäure ca. 0,5%. *CuSO₄*-Lsgg. bewirken Peptisation; die Koagulation der Membran ist also reversibel. *Ferrocyankupfersole* werden erst durch starken Methylalkohol ausgeflockt u. der Nd. durch W. leicht wieder peptisiert; Ferrocyan kupfer-, S- u. As₂S₃-Sole, denen zur Koagulation nicht ausreichende Mengen NaCl oder CaCl₂ zugesetzt wurden, koagulieren ebenfalls schon bei geringer Alkoholkonz. Die Ferrocyan kupfermembran besteht aus mkr. sichtbaren, körnigen Aggregaten, die von einer W.-Hülle umgeben sind. Die Koagulation beruht wahrscheinlich nicht auf Veränderungen der Oberflächenspannung, sondern auf selektiver Adsorption; unter dieser Annahme lassen sich auch die Beobachtungen von WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. **10**. 699 [1892]) u. a. zwanglos erklären. Die intermittierende Permeabilität von Membranen lebender Zellen weist auf analoge Struktur u. ähnliche Adsorptionsvorgänge hin. (Journ. Physical Chem. **30**. 83—105. Cornell Univ.) KRÜGER.

P. M. Travis, *Theorie der Emulsionen und der Emulgierung*. Kurze Kennzeichnung der von der Dispersionslehre herausgearbeiteten Grundbegriffe, der allgemeinsten Eigenschaften u. prakt. Anwendungen von Emulsionen. (Journ. Oil Fat. Ind. **3**. 21—25. New York, N. Y.) HELLER.

Otto Ruff und **Hans Backe**, *Über aktive Kohle*. V. *Die Bedingungen der Aktivierung (verschiedene inaktive und aktive Kohlen)*. (IV. vgl. S. 1127.) Eine inakt. Kohle wird durch Erhitzen in H₂O-Dampf, CO₂, NH₃, SO₂ oder Luft akt. u. hat dann für Phenol u. ähnliche gel. Stoffe ein vielmal größeres Adsorptionsvermögen als für Gase. Es werden die Bedingungen ermittelt für die Darst. akt. Kohlen aus fertigen Kohlen aller Art u. ferner aus verschiedenen organ. Stoffen direkt durch deren Verkohlung. — Untersucht wurden von fertigen Kohlen: *Entteerte Holzkohle*, *Koks* von Braunkohle, *Steinkohle*, *Anthrazit* u. *Graphit* sowie *entteerte Ruße*. Als Aktivierungsmittel wurde CO₂ verwendet. Damit eine Kohle aktivierbar ist, muß sie amorph sein. Große Oberfläche begünstigt, kristalline Struktur verkleinert den Umfang der Aktivierbarkeit. Die Aktivierung kann vor allem mit CO₂ u. H₂O-Dampf geschehen u. liefert die besten Ausbeuten, wenn sie möglichst nahe an den Grenzen der Rk. des C mit diesen Gasen durchgeführt wird. — Zur direkten Erzeugung eines gut akt. Kohlenstoffs wurden folgende organ. Stoffe verwendet: *Holz*, *Zellstoffablauge* u. *Knochen*. Sie wurden in Mischung mit Soda, Ätzkali u. verschiedenen Salzen verkohlt. Auch hier ist große Oberfläche u. amorphe Beschaffenheit des abgeschiedenen C Bedingung. Falls diese Bedingungen erfüllt sind, liefert jede organ. Substanz beim Erhitzen akt. Kohle. —

Amorphe Beschaffenheit wird durch niedrige Verkohlungsstemp., rasche Abscheidung des C u. Verhinderung der Ordnung der C-Atome erreicht. — Große Oberflächen liefern bei der Verkohlung Stoffe, die ihre Form behalten, ohne zu schmelzen (Zellstoff). Sie wird bei schmelzenden Stoffen erreicht, indem man sie auf ein anorgan. Substrat mit großer Oberfläche ausbreitet (Kieselgur). Die Aktivierung des C während der Verkohlung wird noch durch Ggw. von Alkalien u. durch einige Salze durch Luft-sauerstoff begünstigt. — Erhitzen auf über 1100° vernichtet allmählich die Aktivität u. Aktivierbarkeit. (Kolloid-Ztschr. 38. 59—73. Breslau, Techn. Hochschule) LASCH.

W. A. Patrick und P. W. Bachman, *Die Adsorption von Ionen an einer Quecksilberoberfläche*. Hg-Tropfen, die durch verd. wss. Lsgg. von Hg_2SO_4 oder $\text{Hg}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ fallen, adsorbieren relativ mehr Hg' als $(\text{SO}_4)''$ u. $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)'$. (Journ. Physical Chem. 30. 134—35. JOHN HOPKINS Univ.) KRÜGER.

Andor Fodor und Rassa Riwlín, *Studien über Adsorption nach einer optischen Methode*. Fixierung von Methylenblau durch Dispersoide in der dispersen Phase. Adsorption von Farbstoffen durch gel. Kolloidteilchen läßt sich nachweisen, wenn die Transmissionskurven einerseits für die wss. Farbstofflsgg. verschiedener Konz., andererseits für das Gemisch einer Farbstofflsg. bekannter Konz. mit dem Sol u. bei trüben Solen außerdem das Transmissionsvermögen T des Sols nach einer dem Vol. der Farbstofflsg. entsprechenden Verd. mit W. bestimmt werden. Die Methode ist bei allen Farbstoffen anwendbar, die unter den Versuchsbedingungen beständig sind, u. ein kontinuierliches, nicht zu ausgedehntes, im sichtbaren Gebiet liegendes Absorptionsspektrum besitzen. Ist bei Ggw. des Sols die T -Kurve nur in Richtung der T -Achse parallel verschoben, so hat mechan. Adsorption (Lyosorption) des Farbstoffs durch die Kolloidteilchen stattgefunden, Veränderung der Kurvenform u. der Lage des Minimums weisen auf chem. Verb. (Chemosorption). — Vff. untersuchen die Adsorption von Methylenblau durch Silicasol, Wasserglas, Kaolin-suspension, $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol, Eiweiß, Caseinphosphat- u. -carbonat, reinem Albumin, Saponin u. Gelatine. In den rotviolettten Gemischen von Methylenblauslg. mit Silicasol ist die Form der T -Kurve gegenüber derjenigen der reinen Farbstofflsg. verändert u. das Minimum bei 590 statt bei 637 $\mu\mu$; Zusatz von Säure beeinflußt seine Lage nicht, Zusatz von NaOH verschiebt es nach 564 $\mu\mu$. Die alkal. Methylenblau-Wasserglaslsgg. zeigen das Transmissionsminimum bei 590 $\mu\mu$; beim Ansäuern rückt es nach 637 $\mu\mu$. In beiden Fällen tritt offenbar Chemosorption ein. Suspenderter Kaolin adsorbiert dagegen Methylenblau mechan.; bei gleichzeitiger Ggw. von Silicasol oder Wasserglas ist die Adsorption durch Kaolin unvollständig. Bei den übrigen Solen erfolgt keine Adsorption. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 102—12. Jerusalem, Univ.) KRÜGER.

A. de Waele, *Bemerkungen über Plastizität*. Wird eine wahre visköse Fl. durch eine Capillare geschert, so erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen dem angewendeten Druck u. der Ausflußgeschwindigkeit. Bei einer heterogenen Substanz dagegen erhält man eine Kurve, die BINGHAM als parabol. festgelegt hat, was durch die experimentellen Unterss. des Vfs. bestätigt wurde. Die entsprechende Gleichung lautet $P/\sqrt{V\varphi} = C$. — Wird ein plast. Körper in eine Capillare eingeführt, die in ein Reservoir mündet, so kann das Material unter 3 Bedingungen aus der Capillare ausfließen. Bei hohen Drucken nimmt die Form des Stoffes eine parabol. Außenseite an, bei sehr geringen Drucken tritt sie in Form eines Pflöckes aus, bei etwas höheren in einer dazwischenliegenden. — Ein weiteres charakterist. Merkmal plast. Körper beim Scheren ist die Diskontinuität der $P/\sqrt{V\varphi}$ -Kurve bei kleinen Werten der Koordinaten. — Bei Drucken von sehr niedrigem hydrostat. Grade erfordern die Bedingungen die Gleichung $(P - K)/\sqrt{V\varphi} = C$. Diese Annahme wird durch Verss. mit Öl-W.-Emulsionen im Störmerschen u. Mac Michaelschen Viscosimeter bestätigt. — Vf. kommt

schließlich zu der vollständigen Gleichung für das capillare Fließen eines plast. Körpers $\frac{\pi R^4 g (P - f e^{-n/l})}{8 \nu \varphi l} = \eta$. (Kolloid-Ztschr. 38. 27—32. London.) LASCH.

H. Freundlich, H. Neukircher und H. Zocher, *Über die Elastizität und die Strömungsdoppelbrechung in Solen mit nichtkugeligen Teilchen*. I. u. II. Mitt. Es wird besprochen, wie weit man bei Fl. überhaupt von einer *Elastizität* sprechen darf u. was die Verf. der *Viscosität* darüber auszusagen erlauben. — Nach der Maxwell'schen Relaxationstheorie der inneren Reibung unterscheiden sich die Phänomene der Elastizität u. Viscosität nur gradweise. — Bei kolloiden Lsgg. ist tatsächlich eine Elastizität nachweisbar u. zwar besonders beim Angriff kleiner Kräfte (vgl. FREUNDLICH u. SEIFRIZ, Ztschr. f. physik. Ch. 104. 233; C. 1924. I. 286). — Das Newton'sche Grundgesetz der Reibung in Fl. gilt für kolloide Lsgg. nicht mehr. Zur Kennzeichnung des elast. Verh. der Sole muß man die Reibung in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle bestimmen, was mit Hilfe des von HATSCHEK verbesserten Couetteschen Viscosimeters möglich ist. — Viele Kolloide zeigen nicht nur elast. Erscheinungen, sondern auch opt. Anisotropie bei Bewegung, die ihre Ursache in einer starken Abweichung der Form der Teilchen von der Kugelform hat. — Es wird noch der mögliche Zusammenhang zwischen elast. Verh. u. der Richtung der Strömungsdoppelbrechung in Solen mit nicht kugeligen Teilchen erörtert. — II. Es sollte nun versucht werden, an demselben Beispiel sowohl den Reibungswiderstand als auch die Richtung der Deformation der einzelnen Fl.-Elemente, das heißt die Richtung der Anisotropie bei verschiedenen Geschwindigkeitsgefällen zu bestimmen. — Der Winkel zwischen der Richtung des Geschwindigkeitsgefälles u. der opt. Achse wird als Kreuzwinkel bezeichnet. Dieser wird für eine Reihe von Solen mit nicht kugeligen Teilchen (V_2O_5 , Benzopurpurin, Baumwollgelböl) verglichen mit der Viscosität u. der Fließelastizität der Sole. Die beiden letzteren Größen wurden mit einer Anordnung bestimmt, die der von COUETTE glich, aber möglichst den Bedingungen entsprach, bei denen der Kreuzwinkel gemessen wurde. Die von STAPELFELD erzielten Ergebnisse (vgl. FREUNDLICH, STAPELFELD u. ZOCHER, Ztschr. f. physik. Ch. 114. 192; C. 1925. I. 1852) wurden im wesentlichen bestätigt, nur ergab sich, daß die von ihm gefundene Abhängigkeit des Kreuzwinkels von der Konz. des V_2O_5 -Soles bloß für kleine Konz. gilt. Bei größeren Konz. wächst der Kreuzwinkel mit der Konz. — Die Viscosität u. Fließelastizität der alternden V_2O_5 -Sole ließen sich nicht durch die Gleichung von SZEGVARI (Ztschr. f. physik. Ch. 108. 175; C. 1924. I. 2077) $W = \eta G + \vartheta$ wiedergeben, W = Widerstand der Fl., G = Geschwindigkeitsgefälle, η = Zähigkeitskoeffizient, ϑ = Fließelastizität. Die Größe ϑ erwies sich nicht als konstant, sondern war vom Geschwindigkeitsgefälle abhängig. — Zwischen dem Kreuzwinkel φ bzw. der aus ihm ableitbaren Deformation φ einerseits u. den Größen η u. ϑ andererseits ließ sich kein regelmäßiger Zusammenhang nachweisen. (Kolloid-Ztschr. 38. 43—47. 48—54. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochem.) LA.

Emil Hatschek und R. S. Jane, *Die Viscosität von Ammoniummoleatlösungen*. Vff. messen die Viscosität sehr verd. Ammoniummoleatlgg., die ausgesprochene Scherelastizität besitzen, im modifizierten Couetteapp. Dabei ergeben sich folgende Anomalien: bei nicht zu lange gescherten Solen erreicht der innere Zylinder überhaupt keine Ruhelage bei konstanter Winkelgeschwindigkeit, sondern die Ablenkung erreicht ein Maximum u. schwankt dann beträchtlich. — Ein gelinde geschertes Sol zeigt bei der nächsten Messung eine merkliche Zunahme der scheinbaren Viscosität. — Nach langanhaltender Scherung wird die Viscosität der Sole bei niedriger Winkelgeschwindigkeit so konstant wie die n. Sole. Die Ablenkung schwankt dann nicht u. wird für ein breites Geschwindigkeitsgebiet unabhängig vom Schergefälle u. ist nur wenig höher als die des W. Bei höherer Winkelgeschwindigkeit steigt die Vis-

cosität sehr plötzlich u. erreicht hohe Werte. — Man kann demnach aus der scheroder druckvariablen Viscosität nicht einfach auf elast. Eigenschaften der betreffenden Sole schließen. (Kolloid-Ztschr. 38. 33—42. London, SIR JOHN CASS Techn. Inst.) LA.

B. Anorganische Chemie.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux und **John O'Neil Millott**, *Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Selen- und Tellurverbindungen. I. Selendioxyd*. Trockenes HF-Gas wird durch SeO_2 schnell absorbiert unter B. einer farblosen, leicht beweglichen, mit Chlf. nicht mischbaren, bei gewöhnlicher Temp. unter Abgabe von HF stark rauchenden Fl., die bei Ausschluß von W. Glas nur langsam angreift. Bei der Dest. geht ein Teil zwischen 65 u. 85° über, das Destillat enthält mehr SeO_2 , als dessen Dampfdruck entspricht. In dem Rückstand, der erst bei Temp. erheblich über 100° flüchtig ist, befinden sich HF u. SeO_2 etwa im molaren Verhältnis 5:1. Prodd. gleicher Zus. u. mit einem F. von ca. -18° entstehen auch beim Ausfrieren der ursprünglichen Fl. Vff. nehmen die Existenz einer Additionsverb. $SeO_2 \cdot 5HF$ an, die in der Dampfphase unter Abgabe kleiner Mengen von HF, dessen Dampfdruck nur ein geringer Bruchteil des Dampfdruckes von reinem HF beträgt, dissoziiert; bei höheren Drucken ist die Dissoziation nicht vollständig. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 167—74. Nottingham, Univ.) KRÜGER.

Gregory Paul Baxter und **Howard Warner Starkweather**, *Die Dichte und das Atomgewicht von Helium. II.* (I. vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 231; C. 1925. II. 446.) Die D. von Helium wird nach demselben Verf. wie l. c., nur mit größeren Voll., bei 380 mm Druck bestimmt. Sie beträgt bei 0° u. 380 mm 0,08923, gerade die Hälfte der bei 1 at u. kleinerem Vol. bestimmten. Infolge der Verwendung eines falschen Wertes für die Gravitationskraft werden die Verss. der vorhergehenden Arbeit (l. c.) einer Korrektur unterzogen, die indessen unwesentlich ist. He gehorcht also im Intervall von $\frac{1}{2}$ —1 at gut dem Boyle-Mariotteschen Gesetz. Mit Hilfe der so festgestellten D. wird unter Vergleich mit O_2 das At.-Gew. von He zu 4,000 mit einer Unsicherheit in der 4. Dezimalen ermittelt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 20—22. Harvard Univ.) HANTKE.

George Ingle Finch und **Reginald Percy Fraser**, *Reinigung von Phosphorperoxyd*. An dem App. von FINCH u. PETO (Journ. Chem. Soc. London 121. 692; C. 1922. III. 1283) werden verschiedene Modifikationen vorgenommen, durch die die Ausbeute an P_2O_5 gesteigert u. die Dauer der Dest. abgekürzt werden. Wegen der hohen Temp. (über 800°) u. der Geschwindigkeit der Dest. entsteht ein kristallines, sehr voluminöses, für Trocknungszwecke besonders geeignetes Prod. Zur Kontrolle der Reinheit ziehen Vff. die Prüfung mit $AgNO_3$ wegen ihrer höheren Empfindlichkeit der von WHITAKER (S. 1283) vorgeschlagenen $HgCl_2$ -Probe vor. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 117—19. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Techn.) KRÜGER.

H. Perpérot, *Die Einwirkung von Ammoniak auf die Chloride des Phosphors*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1540—48. 1925. — C. 1926. I. 853.) HAASE.

Walter Farmer und **James Brierley Firth**, *Der tellung von Arsensubstulfd. Reduktion verschiedener Arsenverbindungen durch Natriumhydrosulfit*. Die Red. verschiedener As-Verbb. durch $Na_2S_2O_4$ in saurer u. alkal. Lsg. wird untersucht. Im ersten Fall entsteht sofort ein brauner Nd., dessen Zus. sich bei längerem Stehen unter der Lsg. u. beim Erhitzen auf 100° nicht ändert u. bei schwach sauren Lsgg. von $As^{(III)}$ -Verbb. aus Arsensubstulfd As_2S_3 u. wenig As_2S_5 besteht, in schwach sauren Lsgg. von $As^{(V)}$ -Verbb. etwa der Formel $As_2S_5 \cdot As_2S_3$ entspricht. In stark sauren Lsgg. fällt hauptsächlich As_2S_3 . In alkal. Lsgg. tritt erst beim Kochen Abscheidung ein unter gleichzeitiger Verflüchtigung von As_2O_3 u. AsH_3 ;

As^(III)-Verbb. geben dabei Ndd. mit 4—11% S, die bei der Extraktion mit (NH₄)₂S Prodd. mit 2,5—5,4% S hinterlassen; in alkal. Lsgg. von As^(V)-Verbb. ist die Fällung sehr gering. Vf. nehmen an, daß sich As₂S durch Rk. von As^(III)-Verbb. u. Na₂S₂O₄, As₂S₃ durch Rk. von As^(V)-Verbb. mit (S₂O₃)^{''} oder anderen, durch Zers. von Na₂S₂O₄ entstehenden Thio-Verbb. bildet. As₂S ist in farblosem (NH₄)₂S unl. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 119—25. Nottingham, Univ.)

KRÜGER.

Lauchlin Maclaurin Currie, Antimonsulfide. Die gefüllten Antimonsulfide sind amorph, sowohl *Penta-*, *Tetra-*, goldgelbes wie karminrotes *Antimontrisulfid*. Alle Antimonsulfide konnten durch Erhitzen auf 200° in schwarzes, krystallines Trisulfid umgewandelt werden. Das amorphe Sb₂S₃ ist im feinstverteilten Zustande gelb; bei dem Übergang zum schwarzen Sulfid entstehen rote, kastanienbraune u. braune Farbtöne. Gelbes, krystallisiertes Sb₂S₃ kann durch elektr. Zerstäubung unter W. gewonnen werden. Dieses künstlich gewonnene, krystallisierte Trisulfid besitzt dieselbe Krystallstruktur, wie der natürliche Grauspießglanz. Sb-Pigmente, die in Ggw. von S^{''} oder HS['] Ionen gefällt worden sind, zeigen beim Überführen in die schwarze Modifikation nicht rote, noch kastanienbraune Farbtöne. Die Erklärung sei in der Absorption einer dünnen H₂S-Haut zu suchen. Ein krystallisiertes, karminrotes Pigment konnte auf keine Weise hergestellt werden. (Journ. Physical Chem. 30. 205—38. Cornell Univ.)

HAASE.

Henry Vincent Aird Briscoe, Percy Lucock Robinson und George Edward Stephenson, Die Dichte von glasiger Borsäure und die vermutete Verschiedenheit im Atomgewicht des Bors. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 700; C. 1925. I. 2682.) Durch Best. der D.D. von B₂O₃ aus verschiedenen Bormineralien nach der Schwebemethode bestätigen Vf. ihre früher aus dem Verhältnis BCl₃ : 3Ag geschlossenen Unterschiede im At.-Gew. des B. Als Schwebefl. diente ein Gemisch von 61,07% Pentachloräthan u. 38,93% Trimethylendibromid mit der D. 1,79773 bei 17°; die Herst. völlig wasserfreier, isotroper B₂O₃-Perlen erforderte besondere Sorgfalt. Für die mittlere D. von B₂O₃ ergibt sich 1,7952 ± 0,0001, im Widerspruch mit dem allgemein angenommenen Wert 1,88. Aus den D.D. der einzelnen Proben folgen als At.-Gew. des B mit einer Genauigkeit von ± 0,005 die Werte: aus Ca-Borat, Peru 10,788; aus argentin. Ca-Borat 10,806; aus calciniertem chilen. Ca-Borat u. kleinasiat. Boracit 10,818; aus roher Borsäure von Volterra 10,823; aus calciniertem Colemanit, Californien, 10,847. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 70—79. Newcastle, Univ. of Durham.)

KRÜGER.

Gustav F. Hüttig, Zur Systematik der festen Metall-Wasserstoff-Verbindungen. Studien zur Chemie des Wasserstoffes. II. (I. vgl. HÜTTIG u. BRODKORB, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 141; C. 1925. II. 205). Unter Zugrundelegung des natürlichen Systems gibt Vf. eine Systematik der Hydride, die ihn zur Annahme von 3 verschiedenen Bindungsarten des H führt. In den gasförmigen Hydriden, die von den Elementen F, Cl, Br, J, O, S, Se, Te, Po, N, P, As, Sb, Bi, C, Si, Ge, Sn, Pb u. B gebildet werden, ist er als vorwiegend positiver, in den salzartigen Hydriden der alkal. Erd- u. der Alkalimetalle als elektronegativer H gebunden. Die dazwischen liegenden Elemente binden den H als metallartigen. Die Neigung zu der ersten und zweiten Bindungsart erreicht in der Vertikalreihe der Halogene bzw. beim Li u. bei den Erdalkalimetallen ein Maximum, während das Bestreben, ihn als metallartigen H aufzunehmen, in der Vertikalreihe Ni-Pd-Pt am größten ist. Die wichtigsten Grundsätze bei dieser Systematisierung waren die folgenden: Die durch die stöchiometr. Formeln ausgedrückten Mengenverhältnisse entsprechen idealen Grenzfällen, von denen sich die festen metall. u. die salzartigen H-Verbb. wohl immer in nachweisbarem Maße, meist sogar so sehr entfernen, daß die stöchiometr. Gesetzmäßigkeit fast völlig unkenntlich wird. Bei den metall. und bei den salzartigen Hydriden haben die Metallatome eine relativ geringe Beweglichkeit gegenüber den H-Atomen. Solche Systeme nähern sich

dem Grenzfall, daß sich die Atome innerhalb des von den anderen Atomen gebildeten Gittergerüsts entsprechend den osmot. Diffusionsgesetzen frei bewegen. Die Menge der frei beweglichen Atome, die das Gittergerüst aufzunehmen vermag, ohne aus diesem seinem Gleichgewicht in ein anderes umzukippen, kann innerhalb gewisser Grenzen variieren. Die obere (ideale) Grenze ist auch hier durch eine stöchiometr. Verhältniszahl festgelegt. Zwischen den drei verschiedenen Bindungsarten des H sowie zwischen der Bindung als frei beweglicher u. als chem. (ortsfest) gebundener H bilden sich im festen Zustand Gleichgewichte aus, so daß die verschiedenen realisierbaren Systeme im Prinzip nur als voneinander graduell verschieden zu deuten sind u. das System der Metallhydride (vielleicht mit Ausnahme der gasförmigen H-Verbb.) als ein Kontinuum von Übergängen aufzufassen ist, die sich durch graduell verschiedene Lagen des Gleichgewichtes voneinander unterscheiden. Angeschlossen ist ein Literaturverzeichnis der binären H-Verbb. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 67—74. Jena, Univ.) BÖ.

Frederick Ernest King und **James Riddick Partington**, *Die Löslichkeit von Natriumjodid in Äthylalkohol*. Vf. bestimmen die Löslichkeit von NaJ in A. bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit u. finden bei 25° 42,57 g NaJ in 100 g A.; D.²⁵ der gesätt. Lsg. = 1,037. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 20—22. London, Univ.) KRÜGER.

Sterling B. Hendricks, *Gleichgewicht in dem System Arsenpentoxyd, Bariumoxyd, Wasser (saure Seite)*. Nach einer, von den üblichen Methoden zur Gleichgewichtsbest. nicht abweichenden Beschreibung der Versuchsanordnung, gibt Vf. auf Grund seiner analyt. Befunde u. Bestst. des spezif. Gewichtes folgende bei 30° ± 0,1° beständige Verbb. des Systems BaO, As₂O₅ u. H₂O an: BaH(AsO₄)·H₂O, BaH₄(AsO₄)₂·2H₂O u. 3 As₂O₅·5H₂O. Die alkal. Hydrolyse von BaHAsO₄·H₂O ergab Ba₃(AsO₄)₂·xH₂O. Ferner wurden einige Methoden zur Herst. anderer Arsenate mitgeteilt. (Journ. Physical Chem. **30**. 248—53. Pasadena, Calif.) HAASE.

D. Raquet, *Zersetzung von Phosphaten der alkalischen Erden durch Alkalicarbonat*. Zur Zers. von Magnesiumammoniumphosphat, Calciumphosphat, Strontium- u. Bariumphosphat dienen gesätt. Na₂CO₃-Lsg. mit oder ohne Zusatz von NaOH, 1-n. K₂CO₃-Lsg. ebenfalls mit oder ohne Zusatz von NaOH. Die Zers. der Ba-, Sr- u. Ca-Salze ist besonders bei Anwesenheit von NaOH sehr erheblich. Die Anwesenheit von Alkalihydroxyd bei der qualitativen Analyse sei daher erforderlich, wenn eine möglichst vollkommene Zers. der Phosphate der alkal. Erden erwünscht ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1548—49. 1925.) HAASE.

H. J. Rose, *Das System Na₂SO₄-Na₂Cl₂-MgSO₄-MgCl₂-H₂O*. Bei 25° ist die Zus. einer in bezug auf Thenardit, Mirabilit u. Astrakanit gesätt. wss. Lsg. pro 1000 Mole H₂O: 11,6 Mol MgSO₄, 26,0 Mol Na₂SO₄, 26,3 Mol Na₂Cl₂. Infolge der schwierigen Gleichgewichtseinstellung differieren die Werte von denen anderer Vf. erheblich, die ihrerseits aber auch große Unstimmigkeiten untereinander zeigen. Am nächsten liegen die vom Vf. erhaltenen Werte denen von BLASDALE (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**. 164; C. **1920**. III. 302). (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. III. **33**. 1925.) HANTKE.

Hubert Thomas Stanley Britton, *Untersuchungen der Fällung basischer Chromate, Borate und Carbonate mit Hilfe der Wasserstoffelektrode*. Es wird der Zusammenhang zwischen der für jedes Metall charakterist. p_H, bei der die Fällung seines Hydroxyds beginnt (vgl. S. 735) u. der p_H, bei der Ndd. von bas. Chromaten, Boraten u. Carbonaten entstehen, durch elektrometr. Titration mit der H-Elektrode untersucht. Die Abscheidung bas. Chromate bei Zusatz von 1/10-mol. K₂CrO₄-Lsgg. zu Lsgg. von ThCl₃, Al₂(SO₄)₃, Cr₂(SO₄)₃·K₂SO₄, BeSO₄, ZnSO₄, Nd(NO₃)₃, SnCl₃, YCl₃, CoCl₂ u. NiCl₂ beginnt im allgemeinen bei derselben p_H wie die des Hydroxyds. Die [H] der Gemische wird im wesentlichen durch die Dissoziation der (HCrO₄)₂, die durch

die Rk. der hydrolyt. abgespaltenen Säure des Metallsalzes mit den $(\text{CrO}_4)''$ entstehen, bestimmt; nach der früheren Arbeit des Vf. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1572; C. 1924. II. 2191) liegt die p_{H} in Gleichgewichten von $(\text{CrO}_4)''$ u. $(\text{HCrO}_4)'$ in einem weiten Bereich bei 10^{-6} . Die Hydroxyde, die in saurer Lsg. gefällt werden, reagieren daher nicht merklich mit $(\text{HCrO}_4)'$, die Hydroxyde, deren Abscheidung oberhalb $p_{\text{H}} = \text{ca. } 7$ stattfindet, werden dagegen durch K_2CrO_4 nur unvollständig, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ überhaupt nicht abgeschieden. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gibt nur mit ZnCl_2 -Lsgg. einen Nd. Die Abscheidung von bas. *Th-Chromat* durch K_2CrO_4 beginnt wie die von $\text{Th}(\text{OH})_4$ bei $p_{\text{H}} = 3,5$; der Nd. hat etwa die Zus. $\text{ThO}_2 \cdot 1,38 \text{CrO}_3 \cdot 4,57 \text{H}_2\text{O}$; der hohe Gehalt an CrO_3 beruht nicht auf Beimengung von n. Chromat, sondern auf Adsorption. Aus Al-Sulfat u. Cr-Alaun wird zuerst bas. Al-Sulfat bzw. fast reines $\text{Cr}(\text{OH})_3$ abgeschieden; bei höheren K_2CrO_4 -Konz. enthalten die Ndd. steigende Mengen der n. Chromate, die durch W. auswaschbar sind. Für Be ist die Neigung zur B. l. bas. Salze charakterist. Die Titrationskurve von BeSO_4 mit K_2CrO_4 hat ebenso wie die Titrationskurve mit NaOH 2 Knickpunkte; Fällung von bas. *Be-Chromat* beginnt erst im 2. Knickpunkt bei $p_{\text{H}} = 5,7$, wenn auf 1 mol. BeSO_4 1,2 mol. K_2CrO_4 kommen. Vf. schließt aus dem Kurvenverlauf, daß zuerst eine loser gebundene SO_4 -Gruppe mit K_2CrO_4 unter B. von HCrO_4' reagiert. Die Abscheidung von bas. *Zr-Chromat* erfolgt bei etwas höherer p_{H} als die von $\text{Zr}(\text{OH})_4$; Anzeichen für die Existenz definierter Verbb. fehlen. Co-Salzlsgg. werden bei gewöhnlicher Temp. durch K_2CrO_4 teilweise gefällt, Ni-Salzlsgg. erst beim Erwärmen; wegen der geringen Unterschiede der p_{H} bei der B. von bas. *Co-Chromat* u. bas. *Ni-Chromat* ist K_2CrO_4 zur Trennung von Co u. Ni nicht geeignet. Die Ausscheidung eines stark bas. *Y-Chromats* beginnt bei derselben p_{H} , wie die des $\text{Y}(\text{OH})_3$, ist aber unvollständig. In Lsgg. von Nd- u. Sa-Salzen bewirkt K_2CrO_4 schon unterhalb der zur Hydroxydfällung erforderlichen p_{H} Ndd., die bei Nd aus amorphem bas. *Nd-Chromat* u. kristallisiertem n. Chromat, bei Sa nur aus amorphem bas. *Sa-Chromat* bestehen. — 0,05 mol. $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$ -Lsgg. fällen Lsgg. von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, ZnSO_4 u. MnCl_2 bei derselben p_{H} wie NaOH , Lsgg. von ThCl_4 u. besonders ZrCl_4 erst bei erheblich kleinerer $[\text{H}^+]$; die Titrationskurven haben außer bei Zn dieselbe Form wie die der Alkalititration. Die Ndd. enthalten stets Anionen des ursprünglichen Salzes, aber sehr wenig oder kein Borat. Zur Beendigung der Fällung u. zum Eintritt alkal. Rk. werden nahezu äquivalente Mengen $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$ wie NaOH verbraucht; $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$ hat also, wenigstens gegenüber den schwächeren Basen, nur eine hydrolysierende Wrkg. Die späte Abscheidung von $\text{Zr}(\text{OH})_4$ u. $\text{Th}(\text{OH})_4$ erklärt Vf. durch die Annahme, daß die Ggw. von HBO_2 das Wachsen der kolloid gel. bas. Partikeln verzögert. Die Fällung von $1/_{50}$ mol. MnCl_2 -Lsg. ist unvollständig; der weiße Nd. bräunt sich nicht sofort an der Luft. Die in der Literatur mitgeteilten Beobachtungen über die Fällbarkeit von Mn-Salzlsgg. durch $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$ erklären sich dadurch, daß die p_{H} der Gemische je nach der $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$ -Konz. u. der Ggw. anderer Elektrolyte über- oder unterhalb der zur Abscheidung von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ erforderlichen p_{H} liegt. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wird weder durch $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$ noch durch NaBO_2 gefällt. — Die Titrationskurven von ZrCl_4 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, BeSO_4 , ZnSO_4 , MnCl_2 u. MgSO_4 mit $1/_{10}$ -n. Na_2CO_3 -Lsg. verlaufen wie die der Alkali- u. Borattitration; Fällung bas. Carbonate beginnt außer bei Zr bei derselben p_{H} wie die der Hydroxyde. In MgSO_4 -Lsgg. entsteht auch bei großem Überschuß an Na_2CO_3 nur eine geringe Trübung. Aus MnCl_2 -Lsg. wird zuerst weißes, an der Luft nicht bräunendes bas. *Mn-Carbonat*, dann unter vorübergehender Abnahme der p_{H} n. Carbonat gefällt; trotz wachsender $[\text{H}^+]$ wird das bas. Carbonat nicht wieder gel. Auf Zusatz von NaHCO_3 zu einer mit CO_2 gesätt. MnCl_2 -Lsg. entsteht ausschließlich n. Carbonat. Bei der Titration von ZnSO_4 u. MgSO_4 treten nur bas. *Zn-* bzw. *Mg-Carbonate* auf; dagegen kann durch NaHCO_3 oder Na_2CO_3 .

2NaHCO_3 , MgCO_3 erhalten werden. Aus Cr-, Be-, Al-, Th- u. Zr-Salzlsgg. werden stark bas. Carbonate gefällt. Die Titrationskurve von BeSO_4 hat die auch bei der NaOH- u. $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$ -Titration gefundene charakterist. Form. ZrCl_4 -Lsgg. trüben sich erst bei relativ hoher pH ; CO_2 scheint die Dispersität der kolloid gel. bas. Partikeln zu erhöhen. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 125—47. London, Imp. Coll. of Science and Techn.) KRÜGER.

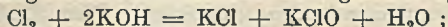
F. H. Loring, *Dwimangan und Ekacäsium*. (Vgl. S. 858 u. S. 1954.) Vf. hat Film Nr. 3 intensivieren lassen mit dem Ergebnis, daß die 87L_α -Linie jetzt der berechneten Linie näher kommt u. von der HgL_β -Linie, die nicht auf dem Film war, weiter entfernt ist. Die L_β -Linie von Ekacäsium fällt ins AgBr-Absorptionsgebiet u. ist schwer erkennbar. In einem andern Vers. wurde n. Mn-Phosphat von KAHLBAUM auf die Cu-Antikathode gebracht u. das Röntgenspektrum aufgenommen. Außer den starken Cu-Linien wurden nur 2 sehr schwache (kaum sichtbare) Linien der Wellenlängen 1,433 u. 1,233 Å (berechnet 75L_α , 1,4298, 75L_β , 1,2358) gefunden. (Chem. News 132. 101—02.) JOSEPHY.

A. J. Bradley, *Die Allotropie des Mangans*. Die Unterss. wurden mit Röntgenstrahlen mittels der Pulvermethode u. Eisenstrahlung ausgeführt. Es wurde Mn verschiedener Herkunft untersucht u. verschiedene Typen von Aufnahmen erhalten, deren Verschiedenheit so groß war, daß Beimengungen als Ursache unwahrscheinlich sind. Drei bestimmte Linienserien kommen überhaupt vor, eine davon nur beim elektrolyt. abgeschiedenen Metall, die beiden anderen in sämtlichen Proben des käuflichen Metalls, gleichviel welcher Herkunft. Temper- u. Abschreckverss. haben die Verhältnisse soweit geklärt, daß drei verschiedene Formen, α -, β - u. γ -Mn vom Vf. unterschieden werden. β - u. γ -Mn sind normalerweise im käuflichen Mn enthalten u. wurden isoliert. Die β -Form wird bis 850° gefunden; beim längeren Erhitzen auf ca. 650° u. höher verschiebt sich die Zus. des Gemisches im Sinne der Umwandlung in γ -Mn. Ein scharfer Umwandlungspunkt konnte nicht ermittelt werden. Als α -Mn wird das elektrolyt. abgeschiedene Metall bezeichnet (nach dem Vf. im Gegensatz zu den anderen Formen) kubisch u. entweder als flächenzentriert mit dem Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0,9445$, oder als raumzentriert mit dem Achsenverhältnis $1,34 : 1$ anzusehen ist. Dieses — übrigens stets wasserstoffhaltige — α -Mn wandelt sich beim Erhitzen in das n. Gemisch um. (Philos. Magazine [6] 50. 1018—30. 1925. Manchester, Univ.) KYROPOULOS.

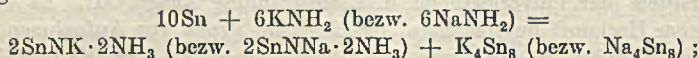
Horace Barratt Dunicliff und Sukh Dayal Nijhawan, *Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine neutrale Lösung von Kaliumpermanganat*. Beim Einleiten von H_2S in wss. KMnO_4 -Lsgg. verschiedener Konz. u. Temp. fällt Mn quantitativ als MnS aus, das alkal. Filtrat enthält kolloiden S u. das gesamte K als K_2SO_4 u. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ annähernd im molaren Verhältnis 3 : 2; intermediär bildet sich wahrscheinlich Polythionat, das durch H_2S in K_2SO_4 u. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zers. wird. Auf $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. ist H_2S ohne Einw. Werden KMnO_4 -Lsgg. mit kleinen Mengen halb gesätt. wss. H_2S -Lsgg. bis zur Entfärbung geschüttelt, so findet sich in dem alkal. Filtrat das K quantitativ als K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ u. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in verschiedenen Verhältnissen, aber kein kolloider S; ein Teil des $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$ wird offenbar durch die beim Schütteln aufgenommene Luft unter Abscheidung von S zu K_2SO_4 oxydiert. Überschüssiger H_2S verhindert diese Oxydation u. beschleunigt die Zers. in $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Aus wss. Suspensionen von MnO_2 u. frisch gefälltem hydrat. MnO_2 fällt H_2S MnS unvollständig u. gemischt mit S, in der neutralen Lsg. bleiben MnSO_4 u. $\text{Mn}_2\text{S}_2\text{O}_8$; bei Ggw. von K_2SO_4 ist die Abscheidung des MnS quantitativ u. die Rk. der Fl. alkal., vermutlich infolge Adsorption von SO_4^{--} durch den Nd. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1—7. Lahore, Government Coll. [Indien.] KRÜGER.

F. W. Bergstrom, *Reaktionen vom Typus $\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} = \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$* .

(Vgl. auch S. 337.) Die primäre Rk. zwischen KNH_2 u. NaNH_2 in fl. NH_3 u. Pb u. verschiedenen elektronegativeren Elementen ist vom gleichen Typus wie die Rk.

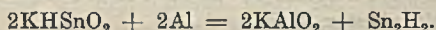


die Umsetzung mit *J* verläuft nach der Gleichung $6\text{J} + 6\text{KNH}_2 = 6\text{KJ} + 4\text{NH}_3 + \text{N}_2$, in Analogie zu $\text{F}_2 + \text{KOH} = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. *S* reagiert in fl. NH_3 bei -33° leicht u. ohne Gasentw. mit KNH_2 , LiNH_2 , $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, zunächst unter B. eines gelben Nd., wahrscheinlich entstehen später Derivv. von $\text{S}(\text{NH}_2)_2$ u. $\text{S}_2(\text{NH}_2)_2$. Bei Einw. von KNH_2 -Lsg. in fl. NH_3 auf *Se* fällt zuerst eine weiße, sehr explosive Substanz aus, dann werden tief gefärbte Lsgg. von Polyseleniden u. dem K-Salz einer Sehaltigen, komplexen Ammonosäure erhalten. NaNH_2 , LiNH_2 u. $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ greifen *Se* ebenfalls schnell an, $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ nur langsam. *Te* setzt sich bei Zimmertemp. leicht mit KNH_2 u. NaNH_2 um, bei -33° sehr schwer; es entstehen l. Alkalipolytelluride u. ein unl. explosiver Körper. *As* u. *Sb* reagieren bei Zimmertemp. langsam mit KNH_2 unter B. roter Lsgg., sehr langsam mit NaNH_2 ; *Bi* wird nicht merklich angegriffen. Aus rotem u. gelbem *P* u. KNH_2 oder rotem *P* u. NaNH_2 entstehen bei Zimmertemp. Lsgg. von K- bzw. Na-Polyphosphid u. ein hellgelber Nd. Die Rk. mit *Sn* verläuft nach der Gleichung:

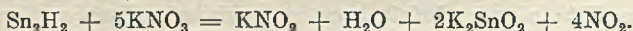


LiNH_2 löst *Sn* sehr langsam, BaNH_2 u. CaNH_2 gar nicht. Durch Einw. von *Hg* auf die Reaktionsgemische oder von KNH_2 bzw. NaNH_2 auf überschüssiges Sn-Amalgam oder SnCl_2 werden weißes K- bzw. Na-Ammonostannit der Zus. $[\text{Sn}(\text{NH}_2)_3]\text{K}$ bzw. $[\text{Sn}(\text{NH}_2)_3]\text{Na}$ erhalten. *Pb* reagiert mit KNH_2 ungleichmäßig, mit NaNH_2 nicht. Au, Cu, Ge, Pb-, Bi- u. Ag-Amalgam werden durch KNH_2 -Lsg. in fl. NH_3 bei Zimmertemp. nicht angegriffen, *Hg* u. Cu- u. Au-Amalgam langsam, Sn-Amalgam ziemlich schnell. (Journ. Physical Chem. 30. 12—19.) KRÜGER.

Edward Joseph Weeks, *Zinndihydrid und Zinntetrahydrid*. (Vgl. S. 1383). Sn_2H_2 kann dargestellt werden durch Lösen von SnCl_2 in der Kälte in einer Lsg. von KOH u. Versetzen nach der Filtration mit Al-Folie. Es entsteht ein grauer Nd., welcher in einer H_2 -Atmosphäre filtriert, mehrfach mit verd. KOH u. dann mit W. gewaschen u. im Vakuumexsiccator bei Anwesenheit von H_2 getrocknet wird. An der Luft oxydiert er sich leicht zu *Sn* u. W. Es entsteht nach der Umsetzung:



Bei Abwesenheit von Luft gibt es im geschlossenen Rohr erhitzt *Sn* u. H_2 . Mit geschmolzenem KNO_3 reagiert es heftig nach der Formel:

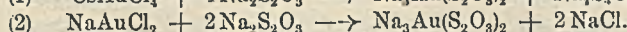
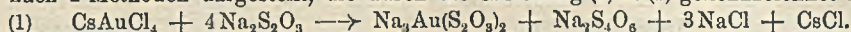


SnH_4 entsteht als Gas beim Erhitzen von Sn_2H_2 in einer H_2 -Atmosphäre. Beim Einleiten in eine ammoniakal. Lsg. von AgNO_3 entsteht ein dunkelbrauner Nd. von Ag_3Sn . (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 201—02. London, Battersea Grammar School.) ENSZLIN.

Victor Lenher und **C. H. Kao**, *Studien über die Chemie des Goldes*. AuCl_3 läßt sich durch zahlreiche aliph. Ester aus wss. Lsgg. von HAuCl_4 ausschütteln. Das beste Extraktionsmittel ist *Äthylacetat*; mit steigender C-Zahl des Anions u. der Alkylgruppe fällt das Extraktionsvermögen. Der Verteilungskoeffizient ist von der 2. Ordnung. Bei Zusatz von HCl zur wss. Lsg. steigt das von der Esterschicht aufgenommene AuCl_3 bis zu einem Maximum bei 10% HCl. Durch Ausschütteln einer 10%ig. salzsauren Lsg. von AuCl_3 mit Äthylacetat kann AuCl_3 von anderen Chloriden getrennt werden. (Journ. Physical Chem. 30. 126—29.) KRÜGER.

K. Lucille Mc Cluskey und **Lillian Eichelberger**, *Neue Methoden zur Darstellung von Natriumurothiosulfat*. *Natriumurothiosulfat*, das von MOLLGAARD (Chemotherapy of Tuberculosis, Nyt Nordisk Forlag 1924) unter dem Namen

„*Sanocrysin*“ für chemotherapeut. Zwecke hergestellt wurde, wird von den Vf. nach 2 Methoden dargestellt, die durch die Gleichung (1) u. (2) gekennzeichnet sind.



1. *Cäsiumaurichlorid* wird aus CsNO_3 u. einer Lsg. von 24-karätigem Gold in Königswasser in fast theoret. Ausbeute dargestellt. Es ist eine goldgelbe, krystalline Substanz, am Licht unbeständig. Bei 20° enthalten 100 g gesätt. Lsg. 0,8 g CsAuCl_4 . — Daraus wurde Natriumauriosulfat wie folgt dargestellt: zu einer Lsg. von 119,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 380 ccm W. wurden unter beständigem Rühren in kleinen Portionen 51,6 g CsAuCl_4 zugegeben, die nächste Portion wurde erst dann zugegeben, wenn die vorige vollkommen reagiert hatte. Zu der filtrierten Lsg. wurde dann das 3-fache Vol. 95%ig. A. zugefügt u. der krystallin. weiße Nd. (51,1 g) von $\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ gesammelt. Es war zu 90% rein. Wurde das alkoh. Filtrat nochmals mit der doppelten Menge A. versetzt, so fielen noch 15 g $\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ aus. Zur Reinigung wurde die Substanz in W. gel., die Lsg. wird durch kolloidalen S trübe, der durch etwas A. ausgefällt wird. Nach der Filtration wird $\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ durch A. abgeschieden. Weiße, krystallin. Substanz, ll. in W., schmeckt süß, etwas unbeständig, unter wasserfreiem Ä. im Dunkeln einige Monate haltbar. — 2. Zu 2 ccm einer Goldchloridlsg. (0,0382 g Au pro ccm) mit p_{H} 6,6 u. 3 ccm 4-n. NaCl-Lsg. wurde aus einer Bürette H_2SO_3 (mit einem O-Äquivalent von 0,001125 g pro ccm) unter beständigem Rühren zugelassen, bis die Lsg. farblos war. Die klare Lsg. wurde langsam zu 1,04 ccm einer 0,780-mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg., in der 0,5 g BaCO_3 suspendiert waren, gegeben. BaSO_4 u. BaCO_3 wurden abfiltriert u. $\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ wie bei der 1. Methode mit A. ausgefällt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 136 bis 39. Chicago [Ill.], Municipal Tuberculosis Sanatorium.) JOSEPHY.

J. A. M. van Liempt, *Metallpaare, die untereinander eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen bilden.* In einer Übersicht werden die Ergebnisse über die Unters. binärer Legierungen, welche eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen bilden, zusammengestellt u. gefunden, daß nach den Unters. mit Röntgenstrahlen eine ganze Reihe derselben zu streichen ist (*Pd-Cu, Pt-Cu, Cu-Au, Fe-Ni, Cu-Mn, Ni-Cr* usw.) Die von CUY (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 241; C. 1923. III. 1535) angegebene Regel über die Beziehung des relativen Unterschieds in der Gitterkonstanten u. der Höchstabweichung der Liquiduskurve von der die beiden FF. verbindenden Geraden ist für binäre Legierungen unrichtig. Bilden zwei Metalle eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen, so haben sie ein gleichwertiges Raumgitter u. fast gleiche Parameter. Dieser Satz gilt aber nicht umgekehrt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 203—06. Eindhoven [Holland], Philips Glühlampenfabriken A.G.) ENSZLIN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Fedorow, *Graphische Operationen mit vier unabhängigen Veränderlichen.* Ge kürzte Wiederholung der in Berichten des Berginst. zu St. Petersburg, 2. 213 [1909] entwickelten Methode, die Punkte eines vierdimensionalen Raumes durch Vektoren auf einer Ebene darzustellen. Auf chem.-mineralog. Fragen angewandt, erlaubt die Methode den Isomorphismus von aus 5 Bestandteilen bestehenden Mineralien zu prüfen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1918. 615—24.) BIKERMAN.

E. Fedorow, *Anwendung der graphischen Operationen mit drei unabhängigen Veränderlichen auf die Zusammensetzung der Biotite.* Die im vorst. Ref. erwähnte Methode wird unter gehöriger Vereinfachung auf die aus vier Grundstoffen zusammengesetzten Biotite angewandt; das Material wurde einer Arbeit von BOEKE (N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 83; C. 1916. II. 687) entnommen. Es ergab sich in erster Annäherung, daß sich die Biotite aus den Substanzen $\text{R}^1\text{R}^{111}\text{R}^{11}\text{O}_4$, $\text{R}^4\text{R}^{111}\text{R}^{11}\text{O}_{20}$ u. $\text{R}^4\text{R}^{11}\text{R}^{11}\text{O}_{12}$

zusammensetzen; Rⁱ bedeutet ein einwertiges Atom. Die Zuss. der Grundsubstanzen entsprechen dem theoret. Muskovit bzw. Biotit bzw. Flogopit. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1918. 625—30.) BIKERMAN.

E. Fedorow, *Das chemische Tetraeder in der Petrographie*. (Vgl. vorst. Ref.) Anleitung zur Darst. der Zus. von Vierstoffsystemen durch Punkte im Tetraeder. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1918. 631—44.) BIKERMAN.

E. Fedorow, *Die Chloritgruppe und ihre chemische Zusammensetzung*. Anwendung der im vorst. Ref. erwähnten Methode auf die Chlorite. Sie sind aus Amesit, Rumpfit u. Serpentin zusammengesetzt. Das Symbol der Gruppe ist (6456], d. h. Atomzahlen im Mol. $R_x^I R_y^I R_z^{III} R_u^IV O_{x/2+y+z+2u}$ müssen die Gleichung $-6x + 4y + 5z + 6u = 0$ befriedigen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1918. 645—50.) BKM.

L. Royer, *Über die gegenseitigen Orientierungen von Krystallen, welche nur durch die Übereinstimmung einer Netzebene bei beiden Stoffen bestimmt werden*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 2050; C. 1925. II. 1140.) Aus der Tatsache der Orientierung von NaCl auf Glimmerblättchen ergibt sich, daß die gegenseitigen Einflüsse stark genug sind, dieselbe hervorzurufen, wenn eine Netzebene bei beiden Stoffen einen ähnlichen Bau zeigt. Die Beobachtung von BARKER, daß NaCl u. NH₄Br orientiert verwachsen, wird durch die Feststellung, daß beide in wss. Lsg. Mischkrystalle bilden, hinfällig. Dagegen lassen sich zwei andere Arten der Verwachsung berechnen, welche auch tatsächlich vorhanden sind. Bringt man auf die Fläche (100) von NaCl eine alkoh. Lsg. von NH₄Br mit Harnstoff, so sind die entstehenden Würfel um 45° um die Senkrechte von (100) gedreht. Das gleiche gilt für die Verwachsung von NaCl auf NH₄Br. Auf der Fläche (110) des NaCl erhält man Krystalle, welche um 90° um die Senkrechte auf (110) gedreht sind. Andere Verwachsungen konnten weder aus der Ähnlichkeit der Netzebenen berechnet noch festgestellt werden. Diese letzten Arten von Verwachsungen sind sehr häufig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 326—28.) ENSZLIN.

Adele Brauns und R. Brauns, *Sillimanit, nicht Mullit, in den Gesteinen der Niederrheinischen Vulkangebiete*. Mullit (3Al₂O₃·SiO₂) u. Sillimanit (Al₂O₃·SiO₂) sind opt. so gleichartig, daß es nicht möglich ist, dieselben zu unterscheiden. Ersterer ist bei den höchsten Temp. beständig u. entsteht aus dem letzteren durch inkongruentes Schmelzen bei 18—1900°. Es wurde nun ein Sillimanit der pyrometamorphen kristallinen Schiefer aus dem Laacher Seengebiet u. ein solcher aus dem Basalt von Finkenberg bei Beuel analysiert u. dadurch ihre Gleichartigkeit mit Sillimanit sichergestellt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 9—14. Bonn, Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZ.

Georg O. Wild und R. Klemm, *Mitteilungen über spektroskopische Untersuchungen an Mineralien*. VI. Smaragd. (V. vgl. S. 864.) Smaragde verschiedener Herkunft zeigen bei der Unters. im Kohlelichtbogen eine deutliche Vertiefung der Farbe mit steigender Intensität der Cr-Linien. Selbst in den fast farblosen brasilian. Smaragden läßt sich noch Cr nachweisen (1 Linie). Außerdem wurde stets Vd u. in den russ. u. columbian. Stücken viel Fe gefunden. Weiter waren noch vorhanden Mg, Co, Mn u. Na, während Ca, K, Ti, Zn, Sn, Cu u. Si fehlten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 21—22. Idar a. d. Nahe, Inst. f. Edelsteinforsch.) ENSZLIN.

J. E. Maynard, *Die Tone des Lake Agassiz Basin*. (Vgl. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sect. IV. 9; C. 1925. I. 1484.) Die chem. Analyse der verschiedenen Tonschichten des Lako Agassiz zeigt, daß infolge des großen Gehaltes an Flußmitteln ihre techn. Verwertung nur eine begrenzte ist. — Werden die Tone bis auf hohe Temp. (1000°) erhitzt, so geht ihnen die Fähigkeit verloren, W. zu absorbieren, d. h. sie verlieren ihre kolloidalen Eigenschaften. Die untersuchten Schichten haben einen verhältnismäßig hohen Gehalt an feinen u. groben Tönen; die Feinheit der Tone nimmt mit zunehmender Tiefe zu. Ebenso wächst mit der Tiefe ihre Eigenschaft, W. an-

zuziehen, so daß diese hygroskop. Beschaffenheit der Tone ein relatives Maß der Korngröße ist. — Ähnliche Unterss. wurden mit Tönen vom Don River vorgenommen. Hier bestehen die einzelnen Schichten aus zwei Teilen, von denen der eine die Ablagerung des Winters (Hauptbestandteil Tone), der andere die Ablagerung des Sommers (Hauptbestandteil Sand) darstellen. Die Analyse zeigt im ersten Fall eine größere Menge SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 u. K_2O , im 2. Fall ist mehr CaO u. MgO vorhanden. Der Überschuß von SiO_2 , Fe_2O_3 u. Al_2O_3 in der Winterablagerung wird dadurch erklärt, daß diese Stoffe vielfach kolloidal vorkommen u. zum Absitzen längere Zeit u. vor allem Ruhe brauchen, die im Winter unter der Eisdecke zweifellos vorhanden ist. Die Resultate der mechan. Analyse bestätigen auch hier, daß die hygroskop. Eigenschaften der Tone ein Maß für ihre Korngröße bilden. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. IV. 103—14. 1925.) HANTKE.

M. Rózsa, *Carbonatgesteine als chemische Sedimente und Beziehungen zur Genesis der Kalisalzlager.* (Kali 20. 55—60. — C. 1926. I. 1522.) ENSZLIN.

E. S. Moore, *Die Entstehung von Kohlenstoff in den präkambrischen Formationen.* Das V. von Kohlenstoff in den Carbonaten läßt sich durch die Einw. der Kohlensäure der Atmosphäre auf die bas. Bestandteile der Erdkruste erklären. Reiner C kann auch durch die Rk. zwischen CO u. H_2 in den vulkan. Gasen nach der Gleichung $4\text{CO} + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 3\text{C}$ entstehen. Der C der präkambr. Formationen ist nach den Unterss. des Vfs. organ. Herkunft, was aus dem Auffinden von Algen (ähnlich den Kryptozoen) in entsprechenden Steinen geschlossen wird. Neben dem Graphit werden auch die Bitumina als Stoffe organ. (pflanzlichen) Ursprungs hingestellt. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. IV. 21—26. 1925.) HANTKE.

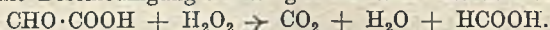
Frank T. Shutt und **B. Hedley**, *Die Stickstoffverbindungen im Regen und Schnee.* Während einer Periode von 17 Jahren wurden die Mengen der atmosphär. Ndd. gemessen u. in ihnen der Gehalt an Stickstoff bestimmt. Als Mittel ergibt sich für die Menge des gesamten N, der jährlich durch Regen einer Fläche von 1 Morgen zugeführt wird, der Wert von 5,738 engl. Pfunden. Hiervon entfällt auf den N im freien NH_3 58%, als albumoides NH_3 sind 11% N vorhanden, während auf Nitrate u. Nitrite ein Prozentsatz von 31 kommt. Auf dieselbe Fläche werden vom Schnee 1,174 engl. Pfund N jährlich gebracht, der als freies NH_3 mit 48%, als albumoides NH_3 mit 17% u. als Nitrate u. Nitrite mit 35% vorhanden ist. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 1—10. 1925. Ottawa, Ont., Dominion Experimental Farm.) HANTKE.

Marcel Peschard, *Über einige Beziehungen zwischen den künstlichen Eisen-Nickel-Legierungen und einem nickelhaltigen Eisen meteorischer Herkunft.* Vf. untersucht einen Meteoriten (*Chinaulta* [1902]), welcher 9,05% Ni neben Fe u. Verunreinigungen <1% enthält, die aus Schreibersit u. Eisensulfid bestehen. U. Mk. erkennt man nach Anätzung ein Gefüge aus Camacit u. Taenit (= Eisen-Nickel-Legierungen). Mittels der Verfolgung der magnet. Eigenschaftsänderungen, die Vf. an Fe-Ni-Legierungen studiert hat und die mit therm. Umwandlungen in dem System Fe-Ni verknüpft sind, verfolgt er die Umwandlung u. Zus. des Camacits (6,9—7% Ni) u. des Taenits (32,8% Ni). Er stellt ferner fest, daß in den Meteoriten physikal.-chem. Gleichgewicht besteht, während die künstlichen Fe-Ni-Legierungen sich in metastabilem Zustand befinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 854—55. 1925.) FRBU.

D. Organische Chemie.

W. H. Hatcher und **G. W. Holden**, *Wasserstoffperoxyd als oxydierendes Mittel in saurer Lösung.* III. (II. vgl. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. 231; C. 1925. I. 1288.) Es wird die Rk. zwischen Glyoxylsäure u. Wasserstoffperoxyd studiert. — Die Glyoxylsäure wurde durch die Elektrolyse einer konz. Oxalsäurelsg. bei niedriger Temp. erhalten u. einem Reinigungsverf. unterworfen. F. 98°, ohne Zers. Die Lös-

lichkeit des Ag- (bezw. Ba-) Salzes beträgt bei 18° 0,007 g (bezw. 0,005 g) in 100 cem W. — Die Säure läßt sich mit KMnO_4 titrieren. — Bei der Rk. zwischen H_2O_2 u. Glyoxylsäure entstehen H_2O , CO_2 u. Ameisensäure; Oxalsäure wird nicht gebildet. Bei der Beobachtung der Geschwindigkeit dieser Rk. wird beobachtet, daß in Ggw. von HCl oder HNO_3 eine Beschleunigung der Rk. eintritt. Die Erhöhung von Temp. u. Konz. haben ebenfalls eine Beschleunigung zur Folge. Die Rk. wird formuliert:



Die darauffolgende Zers. der Ameisensäure ist bei den benutzten Konz. (Glyoxylsäure 0,9%ig, H_2O_2 0,4%ig) unmerklich. — Besonders kräftig wirkt das Na-Salz der Glyoxylsäure auf H_2O_2 ein. — Des weiteren findet sich hier eine Beschreibung der Krystallform der Glyoxylsäure. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 11—19. 1925. Montreal, P. Q., Mc GILL Univ.) HANTKE.

André Kling und Daniel Florentin, *Über die Hydrierung organischer Substanzen bei hoher Temperatur und unter erhöhtem Druck*. Die Unters. der Vff. sind geeignet, in den bisher ungeklärten Reaktionsmechanismus des Bergius-Verf. (Hydrierung bei hohen Temp. u. Drucken ohne Katalysator) einiges Licht zu bringen. Für jedes Mol. existiert eine Temperaturschwelle, bei der sein Zerfall (Cracken genannt) beginnt u. die meistens dem Wärmeniveau entspricht, bei dem die Hydrierung der aus dem ursprünglichen Mol. hervorgegangenen neuen Moll. möglich ist. Diese Temperaturschwellen liegen für die verschiedensten organ. Substanzen (Beispiele im Original) zwischen 250 u. 500°. Das Hydrierungsverf. besteht also in der Einw. von molekularem H auf nascierende Moll. u. eignet sich daher vortrefflich zur Unters. des Verh. u. der Stabilität von Moll. bei hoher Temp. Da die Zerfallsmoll. sofort bei ihrer B. hydriert werden u. daher keine Zeit finden, sich zu schwereren Moll. untereinander zu verbinden, so wird jede Teerbildung vermieden, u. es entstehen bei energ. Durchführung des Prozesses gesätt. u. daher stabile KW-stoffe. Das Verf. gestattet nicht nur, die verschiedensten Substanzen bzgl. ihrer Stabilität zu differenzieren; sondern auch einen Einblick in ihre Konst. zu gewinnen, was bei Naturprodd. von besonderem Wert ist. Da die sehr schwer hydrierbare Steinkohle fast ausschließlich arom. KW-stoffe liefert, so besitzen auch ihre Moll. zweifellos cycl. Struktur. Französ. Schieferöle enthalten nach dem Ergebnis ihrer Hydrierung außer aliph. u. naphthenartigen Substanzen ca. 10% Benzolderiv., welch letztere erst in zweiter Phase hydriert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 389—91.) LINDENBAUM.

W. F. Seyer und R. W. Ball, *Die Löslichkeit von Cetylalkohol in flüssigem Schwefeldioxyd*. Die Löslichkeit von Cetylalkohol, F. 48°, in fl. SO_2 wurde im Temp.-Intervall von 5 bis 40° gemessen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Sect. III. 149—51. 1925. Vancouver, Univ. of British Columbia, Dep. of Chem.) HANTKE.

A. Dewael, *Über einige vom Propylenchlorhydrin abgeleitete Äther*. Vf. stellte folgende Äther des Propylenchlorhydrins, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, dar u. bestimmte ihre physikal. Konstanten: *Methyl-[\beta-chlor-n-propyl]-äther*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, *Äthyl-[\beta-chlor-n-propyl]-äther*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, *n-Propyl-[\beta-chlor-n-propyl]-äther*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, *Allyl-[\beta-chlor-n-propyl]-äther*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_3$, *Bis-[\beta-chlor-n-propyl]-äther*, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2] : \text{O}$.

Versuche. *Methyl-[\beta-chlor-n-propyl]-äther*, Kp.₇₅₆ 98—99°, farblose Fl., angenehmer Geruch, unl. in W. Darst. durch Eintropfenlassen von Propylenchlorhydrin zu *Dimethylsulfat* u. Dest. bei mäßigem Erwärmen (bis gegen 100°). — *Äthyl-[\beta-chlor-n-propyl]-äther*, Kp.₇₅₆ 116—117°, Darst. aus 50 g Propylenchlorhydrin + 50 g A. + 10 g konz. H_2SO_4 durch Dest. (110°). — *n-Propyl-[\beta-chlor-n-propyl]-äther*, Kp.₇₅₆ 139°; aus Propylenchlorhydrin, das man zu *Sulphurylchlorid* tropfen läßt unter Erwärmen auf dem Wasserbad; dann fügt man *Propylalkohol* hinzu u. dest. langsam bis 135°. Jetzt gibt man tropfenweise ein Gemisch aus gleichen Teilen Propylalkohol u. Propylenchlorhydrin

zu u. hört mit dem Erhitzen bei 140° auf. — *Allyl-[\beta-chlor-n-propyl]-äther*, Kp_{702} 143°, Darst. aus Propylenchlorhydrin, *Allylalkohol* u. konz. H_2SO_4 durch 2-std. Erhitzen am Rückfluß u. nachfolgende Dest. bei 85°. Das Destillat trennt sich in 2 Schichten. Aus der überstehenden Schicht gewinnt man durch wiederholte Rektifizierung mittels Wasserdampf 2 Fraktionen, deren eine bei 90—95° sd. u. Allyläther ist, während die andere (127—140°) den erwarteten Äther enthält. — *Bis-[\beta-chlor-n-propyl]-äther*, Kp_{702} 188°, Darst. aus dem Chlorhydrin mit Hilfe von SO_2Cl_2 bei Temp. bis zu 130°. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 343—46. 1925. Louvain, Univ.) HORST.

Lespiau, *Über Derivate des Acetylenylglycerins*, $CH:C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1606; C. 1925. I. 947.) Das l. c. beschriebene *Acetylenyldichlorhydrin*, $CH:C \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$, wird statt durch direkte Dest. besser durch Dampfdest. isoliert. Es geht beim Schütteln mit k. ws. 10%ig KOH glatt über in *Acetylenylepichlorhydrin*, $CH:C \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2Cl$, Kp_{20} 58—60°, D_{20}^{25} 1,1592,

$n_D^{23} = 1,472$; fällt die üblichen Acetylenreagenzien. Erhebliche Exaltation der Mol.-Refr. (hier 0,54) hat Vf. mehrfach bei Verb. beobachtet, in denen die Äthylenoxydgruppe einer dreifachen Bindung benachbart ist. Kocht man diese Verb. einige Tage mit W., so erhält man fast quantitativ *Acetylenylmonochlorhydrin*, $CH:C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$, viscos. Fl., Kp_{16} 131—132°, D_{10}^{14} 1,289, $n_D^{16} = 1,504$. Liefert mit $NaOCH_3$ das *Monomethylin*, $CH:C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OCH_3)$, Kp_{16} 100°, D_{10}^{14} 1,120, $n_D^{17} = 1,4720$, schwer vom $NaCl$ trennbar, daher erhebliche Zers. bei der Dest. Diese u. die vorige Verb. fällen alkoh. $AgNO_3$ -Lsg., nicht jedoch ammoniakal. $CuCl$ -Lsg. Letztere Beobachtung wurde auch bei anderen Acetylenderiv. mit der Gruppierung $CH:C \cdot CH(OH)$ gemacht. Solche Verb. reagieren jedoch mit in W. suspendiertem $CuCl$ unter B. gelber Salze u. können so sicherer als mit ammoniakal. $CuCl$ -Lsg. charakterisiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 557 bis 558. 1925.) LINDENBAUM.

Maurice L. Huggins und Sterling B. Hendricks, *Bestätigung des Vorhandenseins eines nicht-tetraedrischen Kohlenstoffatoms in Krystallen von Pentaerythrit*. Vf. bestätigen durch spektroskop. Unterss. u. Laue-Aufnahmen die von MARK u. WEISZENBERG (Ztschr. f. Physik 17. 301; C. 1924. I. 158) gefundene Struktur des *Pentaerythrits*, nach welcher die Atome um das zentrale C-Atom im Mol. nicht tetraedr. angeordnet sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 164—67. Pasadena [Cal.], Inst. of Technology.) JOSEPHY.

Maria Gabriella Tavernari, *Über die industrielle Darstellung des Natrium-methylarsinats und davon abgeleiteter Salze*. Genaue Angaben über die Herst. von CH_3J u. dessen Umsetzung mit Lsg. von As_2O_3 in $NaOH$ oder in KOH , wenn das entsprechende K-Salz hergestellt werden soll. Das Fe-Salz wird aus dem Na-Salz mit Fe-Citrat gewonnen. (Boll. Chim. Farm. 64. 609—12. Mailand, Lab. von Dr. CARLO INVERNI.) SPIEGEL.

Richard Danzer, *Über organische Bleiverbindungen*. Auf Zusatz von wenig $PbCl_2$ zu n. Butylmagnesiumchlorid färbt sich die Lsg. braun, metall. Pb scheidet sich ab, nach 2 Tagen ist die Lsg. gelbgrün. In dem mit W. zers. Reaktionsprod. bilden ungesätt. Verb. das Hauptprod., darunter anscheinend das Diplumban $(C_4H_9)_2Pb—Pb(C_4H_9)_2$. Wird die gelbgrüne Lsg. oder äth. Lsg. von Tetra-n.-butylblei (vgl. unten) bei Temp. unter -75° mit Br bis zu deutlichem Bestehenbleiben seiner Farbe versetzt, dann nochmals mit der gleichen Menge u. auf Zimmertemp. gebracht, so scheidet sich *Di-n.-butylbleidibromid*, $C_8H_{18}PbBr_2 = (C_4H_9)_2PbBr_2$, ab, ganz schwach gelbe Nadeln (aus Essigester), l. in w. Essigester, Ä., A. u. Bzl., bei längerem Stehen unter B. von $PbBr_2$ zers. — *Tetra-n.-butylblei*, $C_{16}H_{36}Pb = (C_4H_9)_4Pb$. Die grün gewordene Lsg. (vgl. oben) wird mit W. zers., die abgehobene äth. Schicht bei niedriger

Temp. wie oben mit äth. Br-Lsg. bis zum Verschwinden der grünen Farbe versetzt, dann nach Trocknen mit CaCl_2 mit $>$ der aus dem Br-Verbrauch berechneten Menge n.-Butylmagnesiumchlorid umgesetzt. Farblose, schwach riechende Fl., Kp_{10} 156° , unl. in W., mischbar mit Ä., A., Lg. u. Bzl. Ruft auf der Haut heftige Entzündungen hervor. — *Tri-i-butyl-n.-butylblei*, $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{Pb}$, durch Umsetzung von n. Butylmagnesiumchlorid mit *Tri-i-butylbleibromid*, Kp_{10} $145\text{--}146^\circ$, sonst wie das vorige. (Monatshefte f. Chemie 46. 241—44. Wien, Univ.) SPIEGEL.

W. V. Evans und M. B. Aylesworth, *Über kritische Konstanten von Furfuröl*. An reinem Furfuröl wurde Kp_{703} zu $161,7^\circ$ u. $n_D = 1,52608$ bestimmt. Krit. Lösungstemp. war $120,9^\circ$ in Gegensatz zu dem von ROTHMUND mitgeteilten Werte von $122,7^\circ$, als krit. Lösungskonz. wurde $50,7\%$ Furfuröl gegenüber 51% festgestellt. Die Werte für den Dampfdruck bei Temp. von $40\text{--}170,6^\circ$ entsprechend einem Drucke von $8\text{--}766$ mm sind in Tabellen im Original mitgeteilt. (Ind. and Engin. Chem. 18. 24—27. Evanston [Ill.]) GRIMME.

Rudolf Dworzak, *Darstellung von Dibromacetaldehydacetal durch direkte Bromierung von Paraldehyd*. Bei Einw. von 1 Mol Br auf 1 Mol Paraldehyd nach FREUNDLER u. LEDRU (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 71; C. 1907. I. 1180) wurden wiederholt gewisse Mengen Dibromacetal neben dem nach Angabe jener allein erhältlichen Monobromacetal erhalten. Bei Verwendung von 3 Mol Br entsteht Dibromacetal zu ca. 40% der Theorie neben erheblichen Mengen *Tetrabrombutyraldehyd*, mit 3 Mol Br hauptsächlich die gleichen Prodd., nur in geringer Menge (nachgewiesen durch Verseifung mit konz. HBr u. Überführung des Bromals in CHBr_3) *Tribromacetal*. — *Dibromacetal*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$, Kp_{10} $96\text{--}96,5^\circ$, vom Monobromacetal im Geruch kaum verschieden, auch bei mehrwöchigem Stehen ungefärbt. — *Tribromacetal*. Die anscheinend hauptsächlich dieses Prod. enthaltende Fraktion, etwas dickliches Öl, hat Kp_{10} $120,5$ bis $122,5^\circ$. (Monatshefte f. Chemie 46. 253—59. Wien, Univ.) SPIEGEL.

Louis Mathus und Fernand Gibon, *Über einige Derivate des Dipropylketons*. *Dipropylcarbinol*. Aus *Dipropylketon* mit A. u. Na. Nebenher entsteht das entsprechende Pinakon. — γ -*Hepten*, C_7H_{14} . Durch Dest. des vorigen mit konz. H_2SO_4 (Temp. des Gemisches nicht über 100°). Kp_{703} $95,8^\circ$, D_{20} $0,7016$, $n_D^{20} = 1,40419$. Es scheint nur eines der beiden möglichen geometr. Isomeren vorzuliegen. Isomerisierung gelang auf keine Weise. — δ -*Bromheptan*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$. Durch Sättigen von Dipropylcarbinol mit HBr-Gas bei Zimmertemp. Kp_{11} 55° , Kp_{701} $159\text{--}160^\circ$ unter teilweiser Abspaltung u. beim Erkalten Wiederanlagerung von HBr, D_{20} $1,1389$, $n_D^{20} = 1,4472$. — δ -*Chlorheptan*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$. Durch Sättigen mit HCl-Gas u. Erhitzen im Rohr. Kp_{753} $144\text{--}145^\circ$ ohne Spaltung, D_{20} $0,8619$, $n_D^{20} = 1,4199$. — Mit sd. alkoh. Lauge liefern beide Halogenide langsam das Carbinol zurück, aber keine Spur Hepten. — γ,δ -*Dibromheptan*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2$. Die Addition von Br an γ -Hepten verläuft sehr heftig. Kp_{11} $98\text{--}99^\circ$. — γ,δ -*Dichlorheptan*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2$. Rk. weniger heftig. Kp 179 bis 181° , D_{20} $1,0260$, $n_D^{20} = 1,45036$. — γ -*Heptenchlorhydrin*, $\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ u. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$. In eine mit Borsäure versetzte NaOCl -Lsg. (ca. 2 Moll. im l) gibt man die berechnete Menge γ -Hepten, rührt 2 Stdn. u. äthert aus. Kp_{11} $83\text{--}88^\circ$, D_{20} $0,9944$, $n_D^{20} = 1,4451$. — *Heptenoxyd*, $\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$.

Aus dem vorigen mit festem KOH. Kp $131\text{--}132^\circ$, D_{20} $0,8338$, $n_D^{20} = 1,4134$. Ausbeute nur 20% . Konnte mit verd. H_2SO_4 nicht zum Glykol hydratisiert werden. — Letzteres wurde aus obigem Dibromheptan darzustellen versucht. Nach 24-std. Kochen desselben mit K-Acetat u. etwas Eg., Zusatz von W., Neutralisieren mit K_2CO_3 u. Ausäthern wurden erhalten: 1. Eine sehr geringe Fraktion vom Kp . ca. 85° , die lebhaft mit Br reagiert, wahrscheinlich ein KW-stoff C_7H_{12} . 2. Ein wahrscheinliches Gemisch von *Bromheptenen*, $\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{CBr} : \text{CH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ u. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, Kp $158\text{--}161^\circ$; gibt mit Br die *Verb.* $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}_3$. 3. Der Rest ist un-

verändertes Dibromheptan. Das Glykoldiacetat hat sich nicht gebildet. — Unterwirft man jedoch obiges Gemisch der Heptenchlorhydrine derselben Rk. (unter Zusatz von etwas NaJ), so erhält man ein Gemisch der beiden *Heptandiolmonoacetate*, Kp. 218—223°, u. daraus durch Verseifen mit NaOH *Heptandiol-(3,4)*, $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$, Blättchen aus Bzl., F. 98—99°, Kp.₇₀₁ 212°, l. in A., Ä., wl. in k. Bzl.

Vf. haben ferner untersucht, ob sich das δ -Bromheptan bei der Abspaltung u. Wiederanlagerung des HBr (vgl. oben) isomerisiert. Es wurde 35—40 Stdn. gekocht u. destillierte nun zwischen 157—170°. In einem ersten Vers. wurde es sodann mit K-Acetat u. Eg. gekocht, das Acetatgemisch mit alkoh. KOH verseift, das Alkoholgemisch fraktioniert u. der bei 162—168° sd. Anteil mit CrO_3 oxydiert. Das erhaltene Keton, Kp.₇₅₀ 151—154°, lieferte ein *Semicarbazon* vom F. 121—122° (aus A.), war also *Methylamylketon*. Das δ -Bromheptan hat sich demnach teilweise zu β -Bromheptan isomerisiert. Um auch das zweifellos indermediär gebildete γ -Bromheptan nachzuweisen, wurde in einem zweiten Vers. das ganze Alkoholgemisch oxydiert u. das Ketongemisch in die Semicarbazone übergeführt. Letztere lieferten durch fraktionierte Krystallisation aus A. drei Prodd. mit den FF. 130—131°, 121° u. 89—90°. Das erste ist das *Semicarbazon des Dipropylketons*, das zweite das des *Methylamylketons*, das dritte das des *Äthylbutylketons*. Ein vom Äthylbutylcarbinol aus dargestelltes Vergleichspräparat des letzteren schmolz bei 86—88°. Damit ist auch die B. von γ -Bromheptan festgestellt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 303—13. 1925. Löwen, Univ.)

LINDENBAUM.

Raymond Delaby, *Über die katalytische Oxydation der Vinylalkylcarbinole zu Vinylalkylketonen in Gegenwart von Palladiumschwarz*. Die von DELABY u. DU-MOULIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1277; C. 1925. II. 154) vergeblich versuchte Oxydation der *Vinylalkylcarbinole*, $CH_2 : CH \cdot CH(OH) \cdot R$, zu *Vinylalkylketonen*, $CH_2 : CH \cdot CO \cdot R$, gelang in Ggw. von Pd-Schwarz. Leitet man einen kräftigen O-Strom durch *Allylalkohol* in Ggw. von Pd, so erhält man 15—20% *Acrolein*. Gibt man jedoch Pd zu *Vinyläthylcarbinol*, so erhitzt sich die M. unter Knistern, u. man kann über 50% *Diäthylketon* isolieren (vgl. l. c.). Gesätt. sekundäre Alkohole werden auch beim Kochen mit Pd nicht verändert, die H-Atome der CH(OH)-Gruppe werden demnach durch die α, β -Doppelbindung aktiviert. — Daraufhin wurde durch den schwach erwärmten ungesätt. Alkohol im Vakuum von 30 bis 40 mm O geleitet, die Dämpfe über Pd geführt, das sich dabei bis auf 110° erhitzt, u. die gebildeten Prodd. in fester CO_2 kondensiert. Nach Trennung vom W. wird an das ungesätt. Keton nach BLAISE u. MAIRE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 543 [1908]) $NH(C_2H_5)_2$ addiert u. das Ketonamin als Pikrat u. Semicarbazon charakterisiert. — *Vinyläthylketon*. Ausbeute 20%. Übergeführt in *Diäthylamino-diäthylketon*; *Semicarbazon*, F. 99°; *Pikrat*, $C_{15}H_{22}O_8N_4$, F. 74,5°. — *Vinylpropylketon*. Das Pd muß hier von Anfang an auf 100° erhitzt werden. Übergeführt in *Diäthylaminoäthylpropylketon*, Kp.₂₀ 92—95°; *Pikrat*, $C_{16}H_{24}O_8N_4$, F. 81°. — Die Oxydation ist von teilweiser Dehydratisierung des Alkohols zum Diäthylen-KW-stoff begleitet. Zur präparativen Darst. der ungesätt. Ketone ist das Verf. von BLAISE u. MAIRE weit vorteilhafter. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 140 bis 142.)

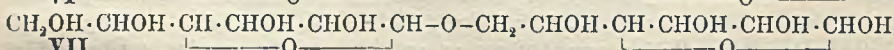
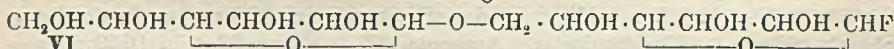
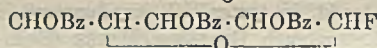
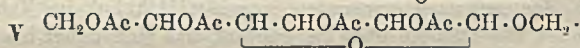
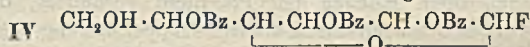
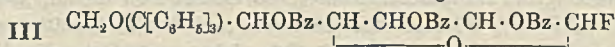
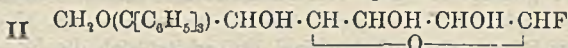
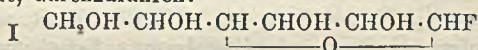
LINDENBAUM.

A. Dewael, *Über den β -Oxy-buttersäureäthylester*. Zur Darst. geht Vf. aus vom β -Oxy-buttersäurenitril (aus *Propylenchlorhydrin*), das er in alkoh. Lsg. mit gasförmiger HCl behandelt. Nach der Abtrennung vom gebildeten NH_4Cl gießt man die alkoh. Lsg. in viel W., neutralisiert mit Soda u. extrahiert den Ester durch Ä. Bei 755 mm dest. der reine β -Oxybuttersäureäthylester bei 184—185°. Er stellt eine farblose Fl. dar u. ist l. in W. Der von CURTIUS u. MÜLLER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1277 [1904]) gefundene Kp. 170° ist nach dieser Unters. des Vfs. zu tief. Vf. nimmt an, daß diese

Autoren den α -Oxybuttersäureäthylester in Händen hatten. (Bull. Soc. Chim. Belgique 84. 341—42. 1925. Louvain, Univ.) HORST.

Alfred Blumenstock, *Über die Darstellung des Stearolactons*. Vf. versucht nach der Vorschrift von SHUKOFF u. SCHESTAKOFF (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 1; C. 1903. I. 825) aus Ölsäure Stearolacton herzustellen, ohne jedoch ein krystallin. Reaktionsprod. zu erhalten. Nach einer eingehend beschriebenen Vakuumdest. der Ölsäure wurde diese nach SHUKOFF u. SCHESTAKOFF (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 830; C. 1908. H. 1414) mit H_2SO_4 sulfuriert, ohne daß befriedigende Resultate erzielt werden konnten. Die Methode eignet sich somit nicht für Laboratoriumszwecke. Nach BENEDIKT (Monatshefte f. Chemie 11. 71 [1890]) mit $ZnCl_2$ behandelte Ölsäure liefert bei nachfolgender Dest. neben drei krystallisierten, nicht näher untersuchten Verbb. ein Destillat, aus welchem nach genauer Neutralisation mit Na_2CO_3 Stearolacton isoliert werden kann. Als wesentliche Verbesserungen der Herstellungsmethode lassen sich anführen: Die Reinigung des Ausgangsmaterials durch Dest. u. Dest. des Reaktionsprod. als solches gegenüber der früher angewandten Wasserdampfdest. Die Isolierung des Lactons erfolgt in der Weise, daß das Destillat nach erfolgter Krystallisation abgepreßt, in A. gel. mit Na_2CO_3 neutralisiert u. mit PAe. extrahiert wird. Man erhält so das Lacton vom F. 51,2° neben einem fl. Anhydrid. (Monatshefte f. Chemie 46. 333—45. 1925.) TAUBE.

Burckhardt Helferich, Karl Bäuerlein und Friedrich Wiegand, *Synthese der Gentiobiose*. (Vgl. S. 2192.) Die von BRAUNS (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 833; C. 1923. III. 27) hergestellte Tetracetylfluorglucose liefert bei der Verseifung ein *d*-Glucosylfluorid (I), das stabil genug ist, um mit ihm den ganzen Gang der Synthese, der mit dem α -Methylglucosid als Ausgangsmaterial α -Methylgentiobiosid ergeben hatte, durchzuführen:



Das Fluorid VI liefert beim Kochen mit $CaCO_3$ das freie reduzierende Disaccharid VII, ohne daß die Disaccharidbindung zerstört wird. Der Vergleich des Zuckers in Form seines Osazons u. β -Octacetats mit der aus Naturprodd. gewonnenen Gentiobiose ergab völlige Identität. Es ist damit die Struktur der Gentiobiose auf synthet. Wege bestätigt u. eine Methode gewonnen, die die Synthese von anderen Di- u. Polysacchariden, bei denen in das 6-Hydroxyl der Glucose oder anderer Monosaccharide ein zweiter Zuckerrrest β -glucosid. eingreift, ermöglicht.

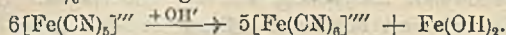
Versuche. *d*-Glucosylfluorid, $C_6H_{11}O_5F$ (I) aus 1 Teil Acetofluorglucose in 1 Teil CH_3OH durch Verseifung mit 0,1 Teil einer 1%ig. Auflösung von Na in abs. CH_3OH bei Zimmertemp.; baldige Auflösung unter Umschwenken; nach ca. 1 Stde. Krystallisation. Aus w. CH_3OH mit Ä. kleine Prismen, die sich zwischen 118 u. 125° zers.; $[\alpha]_D^{18} = +96,7^\circ$ (W.). Es spaltet in $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 bei 100° schon

in 10 Min. das F quantitativ als HF ab. Es ist ll. in W., zl. in CH_3OH , A., Pyridin, sonst swl. oder unl. Schmeckt rein süß wie Glucose. Ist für weiße Mäuse ein starkes Gift, wohl infolge Abspaltung von HF im Magen. (Nach Verss. von W. Lipschitz.) Es reduziert Fehlingsche Lsg., ist aber gegen Alkalien viel beständiger als gegen Säuren. Es läßt sich auch aus Acetofluorglucose mit alkoh. NH_3 darstellen. — *Tetrabenzoat*, $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{O}_9\text{F}$, durch Benzoylierung in Pyridin, aus Ä. + PAe. Nadelchen vom F. 110–112°, $[\alpha]_D^{22} = +110,0^\circ$ (Pyridin). — β -*Phenolglucosid*, aus Glucosylfluorid mit Ba-Phenolat 15 Min. bei 100°. F. 171–172°, $[\alpha]_D^{18} = -65,6^\circ$. — *6-Triphenylmethylglucosylfluorid*, $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{F}$ (II), aus I mit Triphenylchlormethan in Pyridin 24 Stdn. bei Zimmertemp., aus Aceton mit PAe. feine acetonhaltige Nadelchen vom F. ca. 140° (Aufschäumen), $[\alpha]_D^{14} = +58,4^\circ$ (Pyridin), ll. in Aceton, Pyridin, zl. in CH_3OH , A., Essigester, wl. bis unl. in Ä., PAe., W. — *Triacetat*, mit Acetanhydrid in Pyridin, aus A. Nadeln vom F. 147–148°, $[\alpha]_D^{20} = +119,6^\circ$. — *6-Triphenylmethyl-2,3,5-tribenzoylglucosylfluorid*, $\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{O}_8\text{F}$ (III). Durch Benzoylieren in Pyridin bei 0°, dann bei Zimmertemp.; aus A. amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{18} = 75,1^\circ$ (Pyridin). Das bei der Abspaltung des Triphenylmethyls aus III mit HCl in Chlf. entstehende *2,3,5-Tribenzoylglucosylfluorid* (IV) konnte nicht isoliert werden. Zur Umsetzung mit Acetobromglucose wurden daher die Gemische mit Triphenylchlormethan bzw. Triphenylcarbinol verwendet. — *6-(Tetracetyl- β -glucosido)-2,3,5-tribenzoylglucosylfluorid*, $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{O}_{17}\text{F}$ (V), aus IV mit Acetobromglucose u. Ag_2O in CCl_4 durch 3–5-stdg. Schütteln bei Zimmertemp.; aus A. feine Nadeln vom F. 195–196°, $[\alpha]_D^{23} = +15^\circ$ (Chlf.), ll. in Aceton, CCl_4 , Chlf., wl. bis unl. in CH_3OH , A., W. — *Gentiobiosylfluorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{F}$ (VI), aus V durch Verseifung mit methylalkoh. NH_3 20 Stdn. bei Zimmertemp.; aus CH_3OH körnige Kriställchen vom F. ca. 215–220° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +33,47^\circ$, ll. in W., wl. in Alkohol, sonst swl. bis unl. Fehlingsche Lsg. wird langsamer reduziert als durch den freien Zucker. *Heptacetat*, durch kurzes Erhitzen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat Nadeln vom F. 162–163°. — β -*Gentiobiose* (VII), Sirup. β -*Octacetat* aus A. Nadelchen vom F. 189–191°, $[\alpha]_D^{21} = -5,8^\circ$ (Chlf.). — *Osazon*, aus wasserhaltigem Essigester F. 170–173°. (LIEBIGS Ann. 447. 27–37. OHLE.

Stuart Wortley Pennycuik, *Die Monomolekularität des Inversionsprozesses*. Vf. bestimmt den Inversionskoeffizienten nach Methoden, die eine experimentelle Best. zu der Zeit Null liefern. Bei stärkeren Säuren (0,9-n. HCl) wachsen die Inversionskoeffizienten stetig bis zu etwa 4%. Die H-Ionenaktivität wächst gemäß der Stärke der Säure um 1 bis 3%. Die bimolekulare Gleichung: Geschwindigkeit = k [Zucker] [W.] gilt nicht, die Inversionsgeschwindigkeit wird für jede besondere Inversion am besten durch die Gleichung $d x/d t = k \cdot (\text{Saccharose mol. pro Mol. W.}) \cdot (\text{H}^+ \text{-Aktivität})$ ausgedrückt. Die Abnahme des W.-Gehalts u. die Vergrößerung der H-Ionenaktivität während der Inversion reichen aus, um das stetige Wachsen der Koeffizienten zu erklären. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 6–19. JOSEPHY.

Livio Cambi, *Über ein angebliches Nitroprussiat des zweiwertigen Eisens*. Nach Verss. von UNGARELLI (Gazz. chim. ital. 55. 118; C. 1925. I. 2433) soll aus $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}] + \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ in wss. Lsg. durch CH_3OH $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{NO}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ entstehen. Vf. hat diese Verss. wiederholt u. findet als Rk.-Prod. seiden-glänzende Nadeln, die bei Einw. von HgO u. Ag_2O keine Stickoxyde entwickeln, dafür aber alle Rkk. der komplexen Eisencyanide geben u. sich durch analyt. u. kryoskop. Unterss. als Na-Ferrocyanid, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, identifizieren lassen. Durch Aufzählung einer Reihe bekannter Rkk. dieser Komplexsalze wird die Unmöglichkeit einer Rk. zwischen $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ u. $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$ nachgewiesen: Aus wss. Lsg. beider Salze konnte Vf. nach Behandeln mit Ag_2SO_4 durch verd. H_2SO_4 unverändertes $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ wiedergewinnen. Die Zers. des $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ in wss. Lsg. wird durch Ggw. von Aquopentaferrocyanid, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, beschleunigt. $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot$

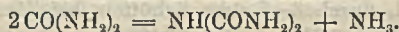
H₂O] zers. sich über 15° in Eisenoxyd u. Eisencyanid. Bei Ggw. von Luft im direkten Sonnenlicht gab eine Lsg. äquivalenter Mengen beider Salze einen Eisenoxydnd. entsprechend $\frac{1}{6}$ der Menge des Gesamteisens:



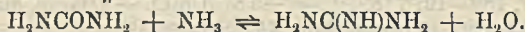
In Ggw. eines Überschusses von Na₂[Fe(CN)₅·H₂O] oxydiert sich Na₂N₂O₂ in alkal. Lsg. sogar quantitativ zu NaNO₂. An einer Reihe vom Vf. früher hergestellter Nitrosoferropentacyanide wird die Eigenschaft der Nitrosogruppe, sich mit dem Fe(CN)₅-Komplex zu assoziieren, bewiesen, was aber niemals von der —N₂O₂-Gruppe der untersalpigen Säure erwartet werden kann. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 8. 8—13. Mailand, Univ.)

LEHMANN.

J. S. Blair, *Gemischte Aquoammonocarbonsäuren*. I. *Ammonolyse zu Ammonocarbonsäure*. Gemischte Aquoammonocarbonsäuren werden definiert als Substanzen, die sowohl von W. als auch von NH₃ Abkömmlinge sind im selben Sinne, wie gewöhnliche Carbonsäuren Abkömmlinge von W. u. Ammonocarbonsäuren Abkömmlinge vom NH₃ sind. Sie können als Desolvationsprodd. (d. h. gebildet durch Verlust von W. oder NH₃ oder von beiden) einer der 3 hypothet. gemischten Aquoammono-o-carbonsäuren: C(OH)₂NH₂, C(OH)₂(NH₂)₂, C(OH)(NH₂)₃ aufgefaßt werden. Die Anzahl der formal ableitbaren Aquoammonocarbonsäuren ist sehr groß, da auch W. oder NH₃ derart abgespalten werden kann, daß eine Verb. mit mehr C-Atomen entsteht, wie z. B. bei der B. von Biuret:



Theoret. müssen die gemischten Aquoammonocarbonsäuren durch teilweise Ammonolyse der Aquocarbonsäuren gebildet werden können, u. umgekehrt müssen aus ihnen durch Hydrolyse wieder Aquocarbonsäuren entstehen. Andererseits müssen die gemischten Aquoammonocarbonsäuren auch durch teilweise Hydrolyse von Ammonocarbonsäuren gebildet werden. Durch das Experiment beweist Vf., daß die letzte Stufe der Ammonolyse die Ammonocarbonsäure ist für den Fall der Überführung von Harnstoff in Guanidin:

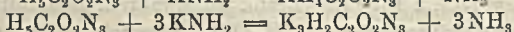
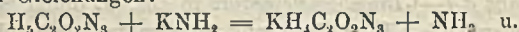


Während die Hydrolyse des Guanidins zu Harnstoff bereits bekannt ist, wird die Ammonolyse des Harnstoffs zu Guanidin in dieser Arbeit zum 1. Mal durchgeführt.

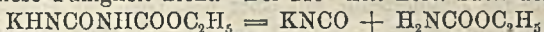
Experimente. Qualitativ wurde die B. von Guanidin aus Harnstoff + fl. NH₃ in zugeschmolzenen Capillarglasröhrchen bei 250° gezeigt. Spuren von W. verhindern die Rk., NH₄Cl begünstigt die Rk. 0,01 g Harnstoff, 0,01 g NH₄Cl u. 0,8 ccm fl. NH₃ wurden in ein Röhrchen von 1 mm Durchmesser eingeschmolzen u. im Luftbad erhitzt. Bis zu 210° trat kaum eine Veränderung ein, bei dieser Temp. schied sich die fl. Phase in 2 fl. Phasen. Bei 245° platzte das Röhrchen. Aus quantitativen Verss., die mit etwas größeren Mengen in Capillarröhrchen, die in einem Stahlzylinder lagen, in dem ein NH₃-Druck herrschte, der etwa ebenso groß war wie der Druck in der Röhre, bei 300° ausgeführt wurden, geht hervor, daß die Rk. nicht vollständig im Sinne H₂NCONH₂ + NH₃ → H₂N·C·(NH)₂ verläuft, sondern daß in dem System ein Gleichgewicht erreicht wird. Nach 120std. Erhitzen wurden Guanidin u. Harnstoff quantitativ bestimmt, der Fehlbetrag wurde als Carbaminsäure berechnet. Ferner zeigt Vf., daß sich immer dasselbe Gleichgewicht einstellt, unabhängig von der jeweiligen gemischten Ausgangsaquoammonocarbonsäure. So führten Verss. mit Harnstoff + NH₃, Cyanursäure + NH₃, Allohansäureäthylester + NH₃ u. Guanidinchlorid + W. alle zu demselben Gleichgewicht zwischen Guanidin, Harnstoff u. Carbaminsäure. — Zur Bestätigung der Verallgemeinerung, daß die letzte Stufe der Ammonolyse stets zur Ammonocarbonsäure führt, wurde noch eine Reihe von qualitativen Verss. mit anderen gemischten

Aquoammonocarbonsäuren ausgeführt. Bei 65 std. Erhitzen auf 300° mit NH_4Cl gaben in fl. NH_3 *Urethan*, *Biuret*, *Carbäthoxycyanamid*, *Ammelin*, *Ammelid*, *sym. Dicarbäthoxyguanidin*, *Methylharnstoff*, *Allophansäuremethylester*, *sym. Dicarbäthoxyharnstoff* (*Carbonyldiurethan*), *Carbäthoxy-N-phenylbiuret*, *Guanylharnstoffhydrochlorid* u. *Triuret* (*Carbonyldiharnstoff*) beträchtliche Mengen von Harnstoff u. Guanidin. *Äthylcarbonat* gab auch Guanidin u. Harnstoff, während *Thioammelin*, eine gemischte Thioammonocarbonsäure, ebenfalls Guanidin aber natürlich keinen Harnstoff gab. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 87—95.) JOSEPHY.

J. S. Blair, *Gemischte Aquoammonocarbonsäuren. II. Salzbildung in Lösung von flüssigem Ammoniak.* (I. vgl. vorst. Ref.) Um für die gemischten Aquoammonocarbonsäuren, die im allgemeinen als Basen angesehen werden, die Bezeichnung „Säuren“ durch das Experiment zu rechtfertigen, stellt Vf. durch Einw. von KNH_2 in fl. NH_3 auf die gemischten Aquoammonocarbonsäuren ihre K-Salze dar. Für *Harnstoff* wurden dabei die Ergebnisse von FRANKLIN u. STAFFORD (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 98 [1902]) bestätigt, es wurde das Di-K-Salz $\text{K}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{CO}$ gebildet. — Aus NH_4 -*Carbamat* entstand nicht nur das Mono-, sondern auch das Dikaliumcarbammat, während bisher nur Salze der einbas. Carbaminsäure bekannt waren. — Bei dem Vers., auch beim Äthylester der Carbaminsäure, beim *Urethan*, 1 oder 2H durch K zu ersetzen, entstand KNCO u. *a.*, folgende Endrk. findet statt: $\text{H}_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5 + \text{KNH}_2 = \text{KNCO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_3$. Mit *Biuret* wurden nach den Gleichungen:



sowohl das Mono- als auch das Tri-K-Salz dargestellt. Wahrscheinlich existiert auch das Di-K-Salz. — Vom *Triuret* wurde das Mono-K-Salz, $\text{KH}_2\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_4$, u. das unl. Dikaliumtriuret $\text{K}_2\text{H}_4\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_4$ erhalten. — Aus dem *Äthylester* der *Allophansäure* wurde im Gegensatz zum Ester der Carbaminsäure das K-Salz, $\text{KNHCONHCOOC}_2\text{H}_5$, erhalten. Während wss. NH_3 den Äthylester der *Allophansäure* zu *Biuret* ammonolytisch, hat W.-freies NH_3 diese Fähigkeit nicht. Bei 215° tritt Zers. nach der Gleichung:

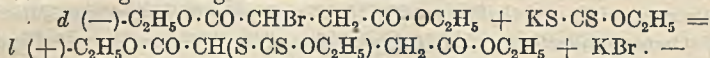


ein. Bei Anwendung eines Überschusses von KNH_2 wurden keine höheren K-Salze des Äthylallophanats erhalten; bei Behandlung mit W. gaben die entstandenen Prodd. kein Äthylallophanat, sie enthielten Cyanat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 96—103. Stanford Univ. [Cal.]) JOSEPHY.

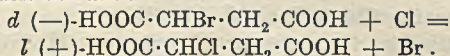
Wilhelm Mang, *Zur Kenntnis der Thiocarbonate.* Aus reinem, durch A. gefällten Na-Trithiocarbonat wurde das Pb-, Ferri-, Cu- u. Ba-Salz hergestellt. PbCS_3 wurde als zinnoberroter Nd. erhalten, der beim Erhitzen in PbS u. CS_2 zerfällt. Ein mit Fe_2Cl_6 aus Na_2CS_3 erhaltener braunschwarzer Nd. ließ beim Erhitzen S absublimentieren, möglicherweise handelt es sich um ein Dithiocarbonat. Ein mit CuSO_4 aus Na_2CS_3 erhaltener krystallin. Nd. zers. sich beim Erhitzen unter S-Abscheidung oder Entflammung unter B. von SO_2 . BaCS_3 läßt sich durch A. fällen u. bildet dicke, gelbe, hexagonale, nach beiden Seiten in die Spitze auslaufende Pyramiden, in h. W. mit dunkelorange-roter Farbe l., zerfällt beim Erhitzen unter Ausscheidung von S u. Zurücklassung von weißem BaO . (Kunstseide 7. 277—80. 1925.) SÜVERN.

Bror Holmberg, *Stereochemische Studien. XI. Die Reaktionsdistanzen der Anionen.* (X. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1761; C. 1925. II. 2257.) Vf. erwähnt einige Beispiele, an denen man sich die prakt. Bedeutung des Begriffes der relativen Reaktionsdistanzen (verschieden große intramolekulare Abstände im Augenblicke der Umsetzung) vorstellen kann. Die Ergebnisse von früher konnten sowohl in wss., als auch in absol. alkoh. Lsg. sichergestellt werden, z. B. durch Umsetzung von *akt. Brombernsteinsäureäthylester* mit *Kaliumxanthogenat*, wobei in beiden Lösungsm. stark *akt. Xantho-*

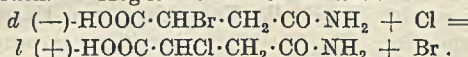
genbernstensäureester von der dem Brombernstensäureester entgegengesetzten Konfiguration u. Drehungsrichtung erhalten werden:



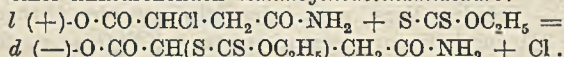
Ein weiteres Beispiel ist die Darst. der antipod. Form einer halogensubstituierten Säure aus einer anderen mit anderem Halogen. Es gelang, die Darst. der rechtsdrehenden Chlorbernstensäure nach der Rk.:



Da die aus derselben *d* (-)-Brombernstensäure entstehende *d* (+)-Lactonäpfelsäure durch Addition von Chloriden in die *d* (-)-Chlorbernstensäure übergeht, so kann aus ein u. derselben Brombernstensäure sowohl rechts- wie linksdrehende Chlorbernstensäure dargestellt werden. — Möglich ist ferner die Rk.:



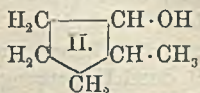
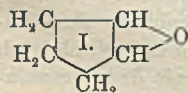
Die Entstehung der Chlorsuccinamidsäure wird bewiesen durch Umsetzung mit Kaliumxanthogenat zu einer linksdrehenden Xanthogensuccinamidsäure:



Versuche. *d* (-)-Brombernstensäureäthylester, $C_8H_{13}O_4Br$, Kp.₁₃ 132—133°, $[\alpha]_D^{20} = -48,2^\circ$ aus *d* (-)-Brombernstensäure in abs. A. durch Sättigen unter Eiskühlung mit trockenem HCl, 2 Tage Eisschrank aufbewahren, dann mit W. versetzen. — *d* (-)-Xanthogenbernstensäureäthylester, $C_{11}H_{16}O_5S_2$, schwach gelbliches Öl, $[\alpha]_D^{20} = -76,9^\circ$ u. $[M]_D^{20} = -226^\circ$, aus *d* (-)-Xanthogenbernstensäure durch Esterifizierung mit H_2SO_4 u. abs. A. (1 Stde. Wasserbad). — *d* (-)-Xanthogenbernstensäureäthylester, $[\alpha]_D^{20} = -53,8^\circ$ aus *l* (+)-Brombernstensäureäthylester, $[\alpha]_D^{20} = +46,6^\circ$ u. einer h. alkoh. Lsg. von Kaliumxanthogenat. — Der *l* (+)-Xanthogenbernstensäureäthylester, $[\alpha]_D^{20} = +62,2^\circ$ aus *d* (-)-Brombernstensäureäthylester vom $[\alpha]_D^{20} = -48,2^\circ$ durch 6-tägiges Schütteln bei Zimmertemp. mit einer wss. Lsg. von Kaliumxanthogenat. — *l* (+)-Chlorbernstensäure, $[\alpha]_D^{20} = +18,4^\circ$ aus *d* (-)-Brombernstensäure in Na_2CO_3 mit NaCl auf dem Wasserbad. Nebenher entsteht ca. 7,8% Fumarsäure. Für die Chlorbernstensäure ergab sich die Zus.: 70% *l* (+)- u. 30% *d* (-)-Form, bzw. 40% *l* (+)- u. 60% *racem.* Form. Reinigung mittels Essigester u. Bzl.: F. 176—177° (Zers.). — Bei der Umsetzung von *d* (-)-Bromsuccinamidsäure u. NaCl liegen die Verhältnisse wie bei vorigem Beispiel, doch wurde von einer Reindarst. der *l* (+)-Chlorsuccinamidsäure Abstand genommen. In kleiner Menge wurde mit Kaliumxanthogenat eine Xanthogensuccinamidsäure, $C_7H_{11}O_4NS_2$, vom F. 124—125° erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 125—34. Stockholm, Techn. Hochschule.)

HORST.

Marcel Godchot und Pierre Bedos, Über die stereoisomeren *o*-Methyl-cyclopentanol. (Vgl. S. 1980.) Im Anschluß an die Überführung der cyclo-Hexenoxyde in *cis*-*o*-Methyl-cyclo-hexanole durch CH_3MgJ (l. c.) haben Vff. das cyclo-Pentenoxyd (I.) derselben Rk. unterworfen. Die Darst. von I. wurde verbessert: Durch trockene Dest. von adipinsäurem Zn aus einer eisernen Retorte erhält man mit über 50% Ausbeute cyclo-Pentanon, aus diesem mit Na in Ä. in Ggw. gesätt. $NaHCO_3$ -Lsg. cyclo-Pentanol, daraus mit *sd.* Phthalsäureanhydrid cyclo-Penten; dieses wird mit Chlorbarnstoff in das Chlorhydrin übergeführt u. letzteres mit KOH behandelt. Läßt man auf I. 2 Moll. CH_3MgJ einwirken u. dest. nach der ersten



Rk. den Ä. ab, so entsteht mit guter Ausbeute *cis*-*o*-Methyl-cyclo-pentanol (H.), Kp. 148—149°, $D_{16}^{10} 0,9389$, $n_D^{10} = 1,4504$; Phenylurethan, F. 94°; Allophanat, F. 174°. Von CrO_3 in

Eg. wird II. zu *o*-Methyl-cyelo-pentanon (Semicarbazon, F. 184°) oxydiert. Das *trans*-Isomere von II. wurde von neuem aus genanntem Keton mit Na in Ä. + NaHCO₃-Lsg. dargestellt u. zeigte Kp. 150—151°, D.₁₆¹⁸ 0,9258, n_D¹⁹ = 1,4499; Phenylurethan, F. 89°; Allophanat, F. 174°. Die FF. der Allophanate stimmen zufällig überein. Auch hier besitzt die *cis*-Form die höheren Werte für D. u. n (vgl. dazu C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 751; C. 1925. II. 26). (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 393—95.)

LINDENBAUM.

L. Bert, P. Ch. Dorier und R. Lamy, *Über einige Homologe des echten Phenylpropins*. Diese erhält man, wenn man auf die nach BERT (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1504; C. 1925. II. 1271) leicht zugänglichen *ω*-Chlorallylverb., R·CH₂·CH:CHCl, nach dem Verf. von BOURGUEL (Ann. de Chimie [10] 3. 217; C. 1925. II. 463) 2,5 Moll. NH₂Na bei 110—120° unter Rühren einwirken läßt. Ausbeuten ca. 75%. Das Verf. ist nicht so allgemein anwendbar wie das von LESPIEAU u. BOURGUEL, welches vom 2,3-Dibrompropen ausgeht, da sich der Rest —CH₂·CH:CHCl nur mit einem aromat. Kern verbinden läßt, besitzt aber den Vorzug schneller Ausführbarkeit u. geringer Kosten. Die neuen KW-stoffe sind, frisch dargestellt, bewegliche, leicht schäumende, eigentümlich u. durchdringend riechende Fll., geben weiße, in A. wl. Ag-Salze u. gelbe Cu-Salze, welche letztere von k. konz. HCl sofort zerlegt werden. Die KW-stoffe wurden über die Cu-Salze gereinigt. Als Ausgangsmaterial ist nur das zur Organomagnesiumverb. verwendete Halogenid angeführt. — *Phenylbutin*. Aus Benzylchlorid. Kp.₁₅ 83°, D.₁₄¹⁴ 0,918, n_D¹⁴ = 1,518. — *o*-Tolylpropin. Aus *o*-Bromtoluol. Kp.₁₅ 80°, D.₁₄¹⁴ 0,940, n_D¹⁴ = 1,532. — *p*-Tolylpropin. Aus *p*-Bromtoluol. Kp.₁₅ 83°, D.₁₄¹⁴ 0,947, n_D¹⁴ = 1,533. — *m*-Xylol-4-propin. Aus 4-Brom-*m*-xylol. Kp.₁₅ 95°, D.₁₄¹⁴ 0,941, n_D¹⁴ = 1,534. — *p*-Xylolpropin. Aus Brom-*p*-xylol. Kp.₁₅ 98°, D.₁₄¹⁴ 0,939, n_D¹⁴ = 1,531. — *p*-Cumenylpropin. Aus *p*-Bromcumol. Kp.₁₅ 101°, D.₁₄¹⁴ 0,924, n_D¹⁴ = 1,523. — *Carzacrylpropin*. Aus 2-Brom-*p*-cymol. Kp.₁₅ 115°, D.₁₄¹⁴ 0,919, n_D¹⁴ = 1,525. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 555—56. 1925.)

LINDENBAUM.

J. S. Petrus Blumberger, *Der Mechanismus der Kuppelungsreaktionen*. Durch Zusammenstellung u. Erörterung der vorliegenden Unterss. gelangt Vf. zu dem Schlusse, daß die Theorie von K. H. MEYER, nach der die konjugierte Doppelbindung im Kern die Hauptrolle spielt, am besten experimentell gestützt, aber wahrscheinlich doch nicht allgemein gültig ist. Viele träge kuppelnde Azokomponenten kuppeln unter bestimmten Verhältnissen wahrscheinlich zu sehr großem Teile über die Diazoxy- bezw. Diazoaminoverbb., u. solche Zwischenprodd. dürften in einer Zahl von Fällen vorhanden sein. (Chem. Weekblad 23. 106—13. Delft.) SPIEGEL.

E. Bupp und H. Gersch, *Konstitutionsermittlung der Cyanmercurisalicylsäuren und des Hydrargyrum salicylicum D. A. B.* (Vgl. RUPP, Apoth.-Ztg. 37. 115; C. 1922. I. 1334.) Vf. gelangen zum entgegengesetzten Ergebnis wie BOEDECKER u. WUNSTORF (Arch. d. Pharm. u. Ber. d. Pharm. Ges. 263. 430; C. 1926. I. 60), finden nämlich, daß das in W. ll. cyanmercurisalicylsaure K (I) die *o*-Verb., das in W. wl. (II) die *p*-Verb. ist. In beiden Verb. läßt sich die HgCN-Gruppe bei Einw. von HNO₃ oder Nitriergemischen leicht durch NO₂ ersetzen, u. es entsteht dann aus I die *o*-, aus II die *p*-Nitrosalicylsäure ausschließlich; aus Gemischen jener entstehen entsprechende Gemische beider Nitrosalicylsäuren, die sich leicht durch fraktionierte Krystallisation aus W. trennen lassen. Auf diesem Wege kann man auch rasch u. einfach Präparate von Hydrargyrum salicylicum darauf prüfen, ob *o*- oder *p*-Mercurisalicylsäure oder ein annähernd gleichteiliges Gemisch beider vorliegt. Die bisher von den Vff. untersuchten selbst hergestellten u. aus dem Handel erhaltenen Präparate waren sämtlich Gemische beider Isomeren. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 88—92. Breslau, Univ.)

SPIEGEL.

K. Täufel und J. Naton, *Über die Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfonids (Saccharin)*. Das Verh. des *o-Benzoesäuresulfonids (Saccharin)* beim Erhitzen in rein wss. oder in schwach saurer Lsg. wird nach 3 verschiedenen Methoden, einer opt., einer rein chem. u. einer physiolog., untersucht. 1. Opt. Unterss.: *o-Benzoesäuresulfonid* u. seine Hydrolyseprodukt. zeigen im ultravioletten Teil des Spektrums Absorptionserscheinungen, mit Hilfe derer man die Zus. von Lsgg. dieser Stoffe ermitteln kann. Die Absorptionsspektren von *o-Benzoesäuresulfonid* u. seinen Hydrolyseprodukt., *o*-, *m*-, *p*-Sulfaminobenzoesäure u. saurem *o*-sulfobenzoesäurem Ammonium wurden nach der Methode von HARTLY-BALY aufgenommen u. die Schwingungskurven mit logarithm. Ordinaten graph. dargestellt. *p*-Sulfaminobenzoesäure zeigte nahezu lineare, die andern Stoffe selektive Absorption. Die Absorptionskurve einer $m/1000$ wss. Lsg. von *o-Benzoesäuresulfonid*, die 2 Stdn. im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt war, ähnelt sehr der des sauren *o*-sulfobenzoesäurem Ammoniums; der süße Geschmack der Lsg. war nahezu verschwunden, auch konnte das Salz aus der Lsg. gewonnen werden. Eine $m/1000$ wss. Lsg. von *o-Benzoesäuresulfonid* zeigte nach 2std. Erhitzen im Rohr auf 100° keine merkliche Veränderung in der Absorptionskurve. Bei Temp. von 125, 150, 200 u. 250° erhalten Vff. Mischkurven aus beiden beteiligten Komponenten, *o-Benzoesäuresulfonid* u. saurem *o*-sulfobenzoesäurem Ammonium, aus denen Vff. nach Übertragung der Kurven in lineare Maßstäbe mit Hilfe der Mischungsregel die angenäherte Zus. der Lsgg. für einige Schwingungszahlen ermitteln. Bei 125° kommt die Hydrolyse langsam in Gang, bei 150° ist schon über die Hälfte umgesetzt, bei weiterer Erhitzung zeigt sich eine Verlangsamung der Rk.-Geschwindigkeit, bei 250° waren mehr als 75% des *o-Benzoesäuresulfonids* umgesetzt.

2. Die quantitative chem. Methode besteht in der Best. der Ammoniumsalze in Saccharinpräparaten durch Dest. mit MgO , indem das dabei gefundene Ammoniak als saures *o*-benzoesäures Ammonium berechnet wird. Unterss. der auf 100, 125, 150, 200 u. 250° jeweils 2 Stdn. im Einschmelzrohr erhitzten Lsgg. des *o-Benzoesäuresulfonids* zeigen Übereinstimmung mit der vorigen Methode. Die Hydrolyse des *o-Benzoesäuresulfonids* ist weiterhin auf die Anwesenheit von H -Ionen zurückzuführen, da *o-Benzoesäuresulfonid* als starke Säure ($K = 2,5 \cdot 10^{-2}$) in wss. Lsg. prakt. vollkommen dissoziiert ist. Demgemäß zeigt *o-Benzoesäuresulfonid-Natrium*, in gleicher Weise untersucht, nach dem Erhitzen eine sehr schwache Hydrolyse: bei 200° sind erst 4,6% in *Natrium-Ammonium-o-sulfobenzoat* umgesetzt. In einer neuen Vers.-Reihe wird gezeigt, daß die Hydrolyse des Na -Salzes bei Ggw. von verschiedenen Mengen $\frac{1}{10}$ -n. HCl mit steigender Säuremenge schneller verläuft.

3. Die physiolog. sogenannte Konstanzmethode, die in dem Vergleichen des Geschmackes der Saccharinlsgg. mit Zuckerlsgg. bekannten Gehaltes besteht, zeigte, daß bei einer Erhitzungszeit bis zu 2 Stdn. auf 100° die Saccharinlsgg. ihren Süßungsgrad nicht verändern. — *m*-Sulfaminobenzoesäure, $C_7H_7O_4NS$, aus *1,2,3-Bromtoluolsulfonsäure* durch Oxydation des beim Abspalten des Br mit H_2 entstandenen *m-Toluolsulfamids* mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg., aus W. F. 246°. — *Saures o-sulfobenzoesäures Ammonium*, $C_7H_9O_5NS$, aus *o-Benzoesäuresulfonid* (1 Stde. 200°) F. 265—266°, ll. in W., swl. in A., Ä. — *o-sulfobenzoesäures Natrium-Ammonium*, mit $NaOH$, ll. in W., swl. in A., Ä. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 224—29. München, Dtsch. Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie.) LEHMANN.

Moritz Kohn und Sara Grün, *Brom- und Bromnitroäther des Pyrogallols*. 12. Mitt. über *Bromphenole*. (11. vgl. Monatshefte f. Chemie 45. 663; C. 1925. II. 2267.) Bei der Einw. von nur 1 Br_2 auf *Pyrogalloletrimethyläther* entsteht kein einheitliches Deriv. Mit 2 Br_2 erhält man ein *Dibromderiv.* Ein Isomeres entsteht, wenn man *Pyrogallol-1,3-dimethyläther* bromiert u. dann methyliert. Vff. nehmen an, daß das zum OH *p*-ständige H -Atom unter allen Umständen durch Br ersetzt

wird u. das zweite Dibromderiv. demnach ein *4,5-Dibrompyrogalloltrimethyläther* ist. Das erste muß dann das *4,6-Dibromisomere* sein. Beide liefern ein *Nitroderiv.* Bei dem Vers., das 5-Nitro-4,6-dibromderiv. mit HBr zu entmethylieren, wurde auffallenderweise unter Br-Entw. das NO₂ eliminiert, u. es entstand *Tribrompyrogallol*. Dagegen wurde gefunden, daß der *5-Nitropyrogalloltrimethyläther* von WILL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 607 [1888]) durch HBr ganz n. entmethyliert wird. — Die Darst. eines *4-Brompyrogalloltrimethyläthers* gelang mittels des Verf. von ROSEN-MUND, KUHNHEHN u. LESCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2042; C. 1923. III. 1410). Die Stellung des Br folgt daraus, daß bei weiterem Bromieren obiges 4,6-Dibromderiv. entsteht. Bei der Nitrierung erhält man das *Dinitroderiv.*; die o-Stellung der NO₂-Gruppen ist hier nicht besonders auffallend, da auch der 5-Nitropyrogalloltrimethyläther nach WILL noch ein NO₂ aufnimmt. — Mit überschüssigem Br liefert der Pyrogallol-1,3-dimethyläther das *Tribromderiv.* u. dieses durch Methylierung den schon von WILL dargestellten *Tribrompyrogalloltrimethyläther*.

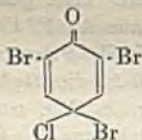
Versuche. *Pyrogalloltrimethyläther*. Aus Pyrogallol, (CH₂)₂SO₄ u. Alkali in Ggw. von etwas Na-Hydrosulfit. — *4,6-Dibromderiv.*, C₉H₁₀O₃Br₂. Mit 2 Br₂ in CCl₄ (Kühlung). Nach Reinigung mit verd. KOH in Ä. Öl, Kp.₇₄₈ 294—296° (nicht ganz rein). — *5-Nitro-4,6-dibrompyrogalloltrimethyläther*, C₉H₉O₅NBr₂. Mit rauchender HNO₃ in Eg. (Kühlung). Gelbliche monokline Krystalle aus A., F. 110°. Krystallograph. Unters. (von C. Hlawatsch ausgeführt) vgl. Original. — *Tribrompyrogallol*, C₆H₃O₃Br₃. Aus dem vorigen mit 66%ig. HBr in sd. Eg. Schmutzigweiße Nadeln aus Bzn., F. 163—171° (Zers.), ident. mit einem nach HLASIWETZ (LIEBIGS Ann. 142. 249 [1867]) dargestellten Präparat. — *5-Nitropyrogallol*, C₆H₅O₅N. Ebenso aus 5-Nitropyrogalloltrimethyläther. Grüngelbliche monokline Krystalle aus W. mit 1/2 H₂O, F. 194—196° (Zers.) (nach BARTH, Monatshefte f. Chemie 1. 882, mit 1 H₂O u. F. 205°). Krystallograph. Unters. vgl. Original. — *4-Brompyrogalloltrimethyläther*, C₆H₁₁O₃Br. Zu einer Lsg. von Pyrogalloltrimethyläther in Eg. läßt man langsam unter Kühlung eine Lsg. von Chinolinsulfatdibromid in Eg. fließen, dann in W. Öl mit Eg. verreiben, wobei wenig einer nicht untersuchten kristallin. Substanz ungel. bleibt, mit W. fällen, ausäthern. Kp. 260—266° (nicht ganz rein). — *5,6-Dinitroderiv.*, C₆H₃O₇N₂Br. Mit rauchender HNO₃ (Eiskühlung). Weißgelbe Nadeln aus A., F. 134—135°. — *4,5,6-Tribrompyrogallol-1,3-dimethyläther*, C₈H₇O₃Br₃. Durch Verreiben von Pyrogalloldimethyläther mit 4 Br₂. Monokline Krystalle aus Bzl. + wenig Lg., F. 134°. Krystallograph. Unters. vgl. Original. Gibt gut kristallisierende Alkalisalze. — *Benzoylderiv.*, C₁₁H₁₁O₄Br₃, Nadeln aus A., F. 130 bis 131°. — *4,5,6-Tribrompyrogalloltrimethyläther*. Mit (CH₂)₂SO₄ u. KOH. Prismen aus A., F. 73—74° (nicht 81,5° nach WILL). — *4,5-Dibrompyrogallol-1,3-dimethyläther*, C₈H₈O₃Br₂. Zu Pyrogalloldimethyläther in CCl₄ läßt man 2 Br₂ in CCl₄ tropfen. Prismen aus Bzn., F. 75—76°. — *Benzoylderiv.*, C₁₁H₁₂O₄Br₂, Nadeln aus A., F. 122 bis 123°. — *4,5-Dibrompyrogalloltrimethyläther*, C₉H₁₀O₃Br₂, Öl, Kp.₇₄₈ 308—313°. — *6-Nitroderiv.*, C₆H₄O₅NBr₂. Durch Eintragen in ein Gemisch von rauchender HNO₃ u. Eg. (Kühlung). Gelbliche Nadeln aus A., F. 84—86°. (Monatshefte f. Chemie 46. 75—90. 1925.)

LINDENBAUM.

Moritz Kohn und Melanie Heller, *Über die Austauschbarkeit von Halogenatomen und von Nitrogruppen in einigen Nitrohalogenphenoläthern*. 13. Mitt. über *Bromphenole*. (12. vgl. vorst. Ref.) *3,5-Dibromanisol*. Aus dem nach KOHN u. FINX (Monatshefte f. Chemie 44. 183; C. 1924. I. 1179) leicht zugänglichen 3,5-Dibromphenol mit (CH₂)₂SO₄ u. KOH. Krystalle, Kp. 257—261°. — *2,4-Dinitroderiv.*, C₇H₄O₅N₂Br₂. Durch Eintragen des vorigen in rauchende HNO₃ (Eiskühlung). Prismen aus A., F. 175°. Die Stellung der NO₂-Gruppen wurde nicht bewiesen, doch halten Vff. die B. des ebenfalls denkbaren 2,6-Dinitroderiv. für unwahrscheinlich. — *2,4-Dinitro-3,5-dibromphenol*, C₆H₂O₅N₂Br₂. Die Entmethylierung des vorigen

gelingt nicht mit sd. Eg.-HBr, sondern erst mit konz. H_2SO_4 bei 180—190° (bis zum Beginn des Schäumens). Gelbliche Nadeln aus W., F. 146—147°. — *Benzoylderiv.*, $C_{13}H_9O_6N_3Br_2$, Nadeln aus A., F. 134—135°. — *2,4-Dinitro-3,5-dianilinoanisol*, $C_{19}H_{16}O_6N_4$. Durch kurzes Kochen von Dinitrodibromanisol mit Anilin. Rote Prismen aus Eg., F. 177—178°. — *2,4,6-Trichloranisol*. Aus Trichlorphenol mit $(CH_3)_2SO_4$ u. KOH. Krystalle, Kp. 238—240°. — *3,5-Dinitroderiv.*, $C_7H_5O_5N_2Cl_3$. Durch Eintragen des vorigen in k. rauchende HNO_3 + konz. H_2SO_4 . Körnige Krystalle aus A., F. 94—95°. — *2,4,6-Trichlor-3,5-dinitrophenol*, $C_6H_3O_5N_2Cl_3$. Aus dem vorigen mit konz. H_2SO_4 bei 185° (kurze Zeit). Nadeln aus W., F. 165—167°. K-Salz goldgelb. *Pyridinsalz*, $C_{11}H_6O_5N_3Cl_3$, F. 139—148°. — Vf. haben sodann die Entmethylierung der in der 7. u. 10 Mitt. beschriebenen *2,6-Dibrom- u. 2,6-Dichlor-3,5-dinitrohydrochinondimethyläther* mittels Eg.-HBr von neuem untersucht u. festgestellt, daß gleichzeitig beide NO_2 -Gruppen durch Br ersetzt werden, wobei ein Teil des HBr zu Br oxydiert wird. Die Hydrochinonderiv. selbst wurden zwar nicht isoliert, wohl aber ihre Dimethyläther. — *Tetrabromhydrochinondimethyläther*, $C_8H_8O_3Br_4$. Genannte Dibromverb. wird mit überschüssiger rauchender HBr in Eg. 1 Stde. gekocht, wss. SO_2 -Lsg. bis zur Entfärbung zugegeben, in W. gegossen, Prod. mit $(CH_3)_2SO_4$ u. KOH gekocht. Nadeln aus Eg., F. 192—194° (vgl. 11. Mitt.). — *2,6-Dichlor-3,5-dibromhydrochinondimethyläther*, $C_8H_6O_3Cl_2Br_2$. Ebenso aus der Dichlorverb. Nadeln aus Eg., F. 170—172°. Wird auch aus *2,6-Dichlorhydrochinondimethyläther* (10. Mitt.; Kp.₇₅₀ 258—259°, F. 34—35°) u. Br ohne Lösungsm. erhalten. — Über frühere Fälle von Austausch eines NO_2 gegen Br vgl. 11. u. 12. Mitt. Der *Nitrohydrochinondimethyläther* wird durch Eg.-HBr glatt zum *Nitrohydrochinon* entmethyliert. Daß mit Zunahme der Zahl der NO_2 -Gruppen die Tendenz zum Austausch derselben gegen Br nicht zunimmt, beweisen die Fälle des Styphninsäuredimethyläthers u. Trinitroveratrols, die durch Eg.-HBr ohne Komplikationen entmethyliert werden (vgl. KOHN u. LÖFF, Monatshefte f. Chemie 45. 605; C. 1925. II. 2262). (Monatshefte f. Chemie 46. 91—100. 1925.) LINDENBAUM.

Moritz Kohn und **Arthur Rosenfeld**, *Neue Beobachtungen über Halogenphenole*. 14. Mitteilung über Bromphenole. (13. vgl. vorst. Ref.) *p*-Chlorphenol kann in wss. Lsg. leicht in *2,6-Dibrom- u. 2,6-Dijod-4-chlorphenol* übergeführt werden. Dagegen wurde die Einführung eines dritten Br erst nach anfänglichen Schwierigkeiten erreicht. Wie aus Phenol u. überschüssigem Bromwasser das Tribromphenol-



brom, so bildet sich auch hier zunächst ein *Dibromchlorphenolbrom* (nebenst.), jedoch verläuft die „Ketobromierung“ des Chlorphenols viel träger als die des Phenols. Von SO_2 in sd. A. wird das Ketobromid wieder zu obigem Dibromchlorphenol reduziert. Bei der Umlagerung des Ketobromids in das benzoide Isomere war nicht ohne weiteres vorherzusehen, welches der in Stellung 4 befindlichen

Halogene nach der Stellung 3 hinüberwandern würde. Die Frage ließ sich mit Hilfe einer von S. Sussmann gemachten Beobachtung entscheiden, nach welcher *Tetrabromphenol* von HNO_3 zu *Tribromchinon* oxydiert wird, also unter Eliminierung des in 4 stehenden Br. Da im vorliegenden Falle ebenfalls Tribromchinon entsteht, so ist das Umlagerungsprod. des Ketobromids ein *2,3,6-Tribrom-4-chlorphenol*. — *3,5-Dibromphenol* konnte glatt zum *Trijodderiv.* jodiert u. dieses zu *3,5-Dibrom-2,6-dijodchinon* oxydiert werden. Dagegen ergaben Verss., das Dibromtrijod- oder obiges Dijodchlorphenol mit K-Persulfat u. Soda nach dem Verf. von VORTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 236; C. 1923. I. 654) zu dem Lautemannschen Rot analogen Substanzen zu oxydieren, unter J-Austritt nur grauviolette amorphe Prodd.

Versuche. *2,6-Dibrom-4-chlorphenol*, $C_6H_3OClBr_2$. Zu in W. suspendiertem *p*-Chlorphenol gibt man Br-KBr-Lsg. (= $2Br_2$). Nadeln aus verd. A., F. 90° (korr.).

— *2,6-Dibrom-4-chloranisol*, $C_6H_4OClBr_2$. Mit $(CH_3)_2SO_4$ u. Alkali. Kp_{740} 265 bis 270°, Nadeln aus A., F. 74°. — *3-Nitroderiv.*, $C_7H_4O_3NClBr_2$. Durch Eintragen in rauchende HNO_3 bei Zimmertemp. Nadeln aus A., F. 58°. — *3,5-Dinitroderiv.*, $C_7H_2O_5N_2ClBr_2$. Zunächst ebenso, dann konz. H_2SO_4 zugeben (Kühlung). Nadeln aus A., F. 146° (korr.). — *2,6-Dibrom-4-chlor-3,5-dinitrophenol*, $C_6HO_3N_2ClBr_2$. Aus dem vorigen mit 66%ig. HBr in sd. Eg. Nach Umfällen aus verd. KOH Krystalle aus verd. A., F. 191° (korr.). Gibt ein gelbes K-Salz. — *2,6-Dibrom-4-chlorphenolbrom (Tribromchlor-cyclo-hexadienon)*. Zur Lsg. von p-Chlorphenol in viel W. gibt man Br-KBr-Lsg. (= ca. 9 Br₂) u. saugt das gelbe Prod. nach 3-tägigem Stehen (öfters schütteln) ab. Spaltet beim Erhitzen Br ab. — *2,3,6-Tribrom-4-chlorphenol*, $C_6H_2OClBr_3$. Durch vorsichtiges Erwärmen des vorigen mit konz. H_2SO_4 , letztere abgießen, Prod. nach Waschen mit W. in A. lösen, in W. gießen, aus Lauge umfüllen. Nadeln aus verd. A. oder Essigsäure, F. 104°. — *Benzoylderiv.*, $C_{13}H_6O_4ClBr_3$, aus verd. A., F. 154° (korr.). — *Tribromchinon*, $C_6HO_2Br_3$. Durch Eintragen vorigen Phenols in rauchende HNO_3 . Goldgelbe Blättchen aus A., F. 149°. — *2,3,6-Tribrom-4-chloranisol*, $C_7H_4OClBr_3$. Durch Methylierung des Phenols. Nadeln aus A., F. 94° (korr.). — *5-Nitroderiv.*, $C_7H_3O_3NClBr_3$. Durch Eintragen des vorigen in rauchende HNO_3 . Krystalle aus verd. A., F. 120–121° (korr.). — *2,3,6-Tribrom-4-chlor-5-nitrophenol*, $C_6HO_3NClBr_3$. Aus dem vorigen mit HBr in sd. Eg. Verläuft unvollständig, daher Trennung mit verd. KOH. Krystalle aus verd. A., F. 141 bis 142° (korr.). Gibt ein gelbes, in W. wl. K-Salz. — *2,6-Dijod-4-chlorphenol*, $C_6H_3OClJ_2$. Zur Lsg. von p-Chlorphenol in verd. NaOH gibt man J-KJ-Lsg. u. gießt nach kurzer Zeit in SO_2 -Lsg. Schwach rosafarbige Krystalle aus Eg., F. 109° (korr.). — *2,6-Dijod-4-chloranisol*, $C_7H_4OClJ_2$. Durch Methylierung des vorigen. Schwach rosafarbige monokline Krystalle aus A., F. 79° (korr.). Krystallograph. Unters. (von C. Hlawatsch ausgeführt) vgl. Original. — *2,4,6-Triiodanisol*, $C_7H_5OJ_3$. Man jodiert Phenol, wie für p-Chlorphenol beschrieben, u. methyliert das gebildete Trijodphenol (aus Eg., F. 160°). Monokline Nadeln aus A., F. 99° (korr.). Krystallograph. Unters. vgl. Original. — *3,5-Dibrom-2,4,6-trijodphenol*, $C_6HOBr_2J_3$. Durch Jodieren von 3,5-Dibromphenol. Nadeln aus Eg., F. 199° (Zers.) nach J-Abspaltung von 180° ab. — *3,5-Dibrom-2,4,6-trijodanisol*, $C_7H_5OBr_2J_3$. Durch Methylierung des vorigen. Aus Eg., F. 202–205° (teilweise Zers.). — *3,5-Dibrom-2,6-dijodehinon*, $C_6O_2Br_2J_2$. Durch Eintragen des vorigen in rauchende HNO_3 . Mkr. goldglänzende Blättchen, F. oberhalb 260° (Zers.). (Monatshefte f. Chemie 46. 101–17. 1925.) Lf.

Moritz Kohn und Arthur Rosenfeld, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Pseudophenole*. 15. Mitt. über Bromphenole. (14. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben die früheren Unters. (vgl. KOHN u. JAWETZ, KOHN u. WIESEN, Monatshefte f. Chemie 44. 197. 45. 251; C. 1924. I. 1180. 1925. I. 1707) über die Beweglichkeit der Br-Atome im 3,5-Dibrom-2-oxybenzylbromid (I) u. 3,5-Dibrom-4-oxybenzylbromid (II) fortgesetzt. Bei der Umsetzung mit Hydrazinen tritt nur das Br der Seitenkette in Rk. Mit Hydrazin selbst bildet sich ein s. Disubstitutionsprod., mit Phenylhydrazin ein sehr wahrscheinlich a. Monosubstitutionsprod. — Die Einw. von HNO_2 (KNO_2 in Eg.) auf I u. II verläuft unter Austausch eines am Kern haftenden Br gegen NO_2 u. des Br der Seitenkette — infolge Umsatzes mit dem gebildeten K-Acetat — gegen den Essigsäurerest. I liefert beide möglichen Isomere, ein gelbes u. weißes; Vff. nehmen an, daß in ersterem NO_2 u. OH die o-Stellung zueinander einnehmen. — Ähnlich reagiert das von v. AUWERS u. BÜTTNER (LIEBIGS Ann. 302. 149) dargestellte 3,5-Dibrom-2-oxybenzylanilin mit HNO_2 , indem ein Br gegen NO_2 u. der Imid-H gegen NO ausgetauscht wird. Auch dieses Prod. wird wegen seiner gelben Farbe als o-Nitrophenol angesehen.

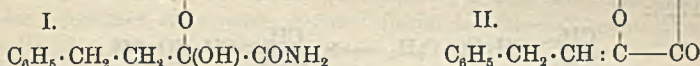
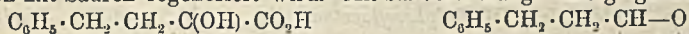
Versuche. 3,5-Dibrom-2-oxybenzylbromid (I). Die Darst. nach v. AUWERS (LIEBIGS Ann. 344. 342) wurde verbessert. Aus Bzl. + PAe., F. 115–118° (korr.),

besonders große monokline Krystalle, F. 117—118° (korr.), aus wenig Bzl. Krystallograph. Unters. (von C. Hlawatsch ausgeführt) vgl. Original. — s. *Bis-[3,5-dibrom-2-oxybenzyl]-hydrazin*, $C_6H_2Br_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2(OH)$. Aus I mit N_2H_4 in Ä., letzteren verdunsten, Rückstand mit W. verreiben. Blättchen aus A., F. 176°. — a. *[3,5-Dibrom-2-oxybenzyl]-phenylhydrazin*, $C_6H_2Br_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$. Ebenso mit Phenylhydrazin. Nadeln aus A. oder Bzl., F. 159°, l. in verd. Laugen. Mit starker KOH fällt das gut kristallisierte K-Salz aus. — Zwecks Einw. von HNO_3 gibt man zur Lsg. von I in Eg. festes KNO_3 (anfangs kühlen!) u. gießt nach Erkalten (ca. 2 Stdn.) in W. Das getrocknete Prod. liefert nach mehrfachem Krystallisieren aus A. *5-Brom-3-nitro-2-oxybenzylacetat*, $C_6H_2Br(NO_2)(OH) \cdot CH_2 \cdot OCOCH_3$, goldglänzende Blätter, F. 134,5° (korr.). Mit starker KOH bildet sich das hochrote, in W. ll. K-Salz. — *3-Brom-5-nitro-2-oxybenzylacetat*, $C_6H_3O_5NBr$. Mutterlauge des vorigen mit W. fällen, Prod. in wenig h. A. lösen, nach Erkalten Filtrat wieder mit W. fällen, mehrfach aus CCl_4 umkrystallisieren. Weiße Blättchen, F. 132°. K-Salz gelb. — Mengenverhältnis von gelbem zu weißem Acetat = ca. 3 : 1. Man kann auch das Rohprod. sofort mit CCl_4 behandeln, wobei das wl. o-Nitrophenol zurückbleibt. — *N-Nitroso-5-brom-3-nitro-2-oxybenzyl-anilin*, $C_6H_2Br(NO_2)(OH) \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. Aus Dibromoxybenzylanilin u. KNO_3 in Eg. Gelbe Blättchen aus A., F. 139—140° (korr.). K-Salz feuerrot, wl. in W. — a. *[3,5-Dibrom-4-oxybenzyl]-phenylhydrazin*, $C_{13}H_{12}ON_2Br_2$. Aus II u. Phenylhydrazin wie oben. Blätter aus A., F. 141°. — *5-Brom-3-nitro-4-oxybenzylacetat*, $C_6H_3O_5NBr$. Aus II u. KNO_3 in Eg. Gelbe monokline Krystalle aus A., F. 112—114° (korr.). Wurde bereits von v. AUWERS (LIEBIGS Ann. 344. 266) auf anderem Wege erhalten. K-Salz rot. Krystallograph. Unters. vgl. Original. (Monatshefte f. Chemie 46. 119—30. 1925. Wien, Handelsakademie.) LINDENBAUM.

E. Fourneau und C. Torres, *Über die Synthese des Ephedrins*. FOURNEAU u. KANAO (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 614; C. 1924. II. 635) haben bei Red. des nach EBERHARD dargestellten Methylaminopropiophenons eine Base vom F. 117° mit einem HCl-Salz vom F. 190° erhalten; da der F. der Base mit dem des SPÄTH u. GÖHRING hergestellten *d,l-ψ-Ephedrins* übereinstimmt, nahmen sie an, daß der von diesen angegebene F. 164° des HCl-Salzes zu berichtigen sei, während SPÄTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 197; C. 1925. I. 1070, Vgl. auch SPÄTH u. KOLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1268; C. 1925. II. 1153) auf Grund wiederholter Verss. seine Angaben aufrecht hält. Es hat sich nun herausgestellt, daß bei der Eberhardschen Synthese 2 Basen entstehen, eine vom F. 117°, die bei Krystallisation des Gemisches aus PaC. zuerst herauskommt, u. eine vom F. 60°. Das HCl-Salz vom F. 190°, bei Krystallisation des Salzgemisches aus absol. A. zuerst abgeschieden, gehört zu der Base vom F. 60°, während dasjenige der Base vom F. 117° in der Tat F. 164° hat. Die niedrig schm. Base sollte nun das *d,l-Ephedrin* sein, das aber nach SPÄTH u. EBERHARD F. 73° hat. Jene wurde allem Anschein nach auch von FOURNEAU u. PUYAL (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 207; C. 1923. I. 1615) aus dem durch Anlagerung von Halogenwasserstoff an Propenylbenzol erhältlichen Halogenhydrin durch Einw. von $CH_3 \cdot NH_2$ u. von EMDE u. RUNNE (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 249. 368; C. 1911. II. 754) durch Red. des α -Methylaminopropiophenons erhalten. Wenn sich die Identität dieser Basen bestätigt, ergeben sich schwer deutbare Anomalien. Entweder kann die Konst. der Ausgangsmaterialien nicht die angenommene sein oder die Einw. von $CH_3 \cdot NH_2$ auf die Brompropiophenone muß mit Umlagerung einhergehen oder solche Umlagerungen müssen bei der Red. der Aminoketone eintreten. Was davon zutrifft, bildet den Gegenstand im Gange befindlicher Unterss. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 450—56. 1925. Paris, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

J. Bougault, *Ein Beispiel eines Ketonhydratoxyds*. (Vgl. S. 1155.) Vf. hat versucht, die *Amidsäure* I, die von alkal. Agenzien völlig aufgespalten wird (l. c.),

durch Säuren zur entsprechenden Dicarbonsäure zu verseifen. Auch dies gelang nicht. Mit HCl in Essigsäure entstehen — je nach der Konz. des Agens — zwei isomere *Lactone*, FF. 120° u. 82°. Ersteres erhält man, wenn man 5 g I. mit 30 g Eg., 20 ccm HCl (D. 1,17) u. 80 ccm W. 4 Stdn. kocht, wobei sich CO₂ entwickelt. Der erhaltene, nach Waschen mit W. bald erstarrende Sirup kristallisiert aus Ä. Die Verb. ist unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., daraus mit PÄe. fällbar, l. in schr. verd. NaOH. Aus letzterer Lsg. fällt überschüssige NaOH ein Na-Salz, aus dem das Lacton mit Säuren regeneriert wird. Mit sd. verd. Lauge erfolgt glatte Spaltung



in *Hydrozimtaldehyd* (Semicarbazon, F. 127°) u. *Benzylbrenztraubensäure*. Die Ausbeute an ersterem ist infolge Verharzung allerdings gering. Vf. erteilt dem Lacton Formel II., mit der seine Eigenschaften in bestem Einklang sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 136—38.) LINDENBAUM.

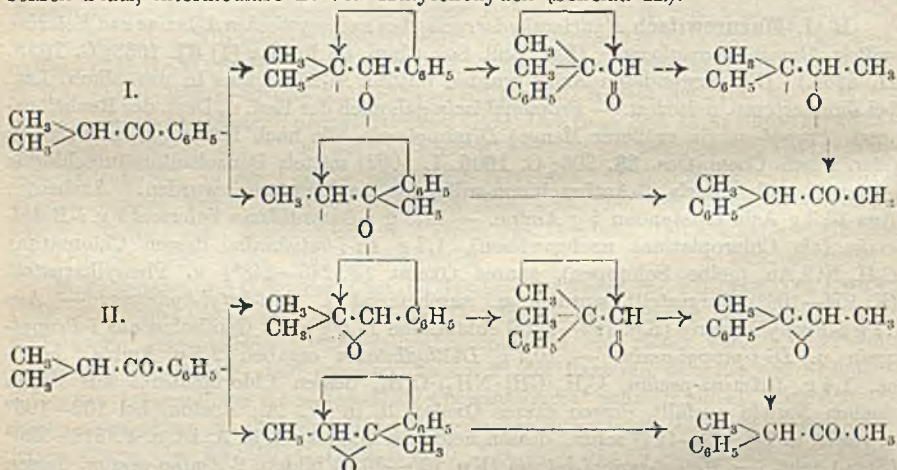
H. (I.) Mazurewitsch, *Hydrierung der cyclischen und acyclischen Aldazine und Ketazine mittels Aluminiumamalgams*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1033; C. 1925. II. 2254.) Die verwendeten Azine wurden mittels Al-Amalgams in wss.-alkoh. Lsg. bei Zimmertemp. reduziert. — *Propionaldazin* gab nach der Red. u. Dest. des Reaktionsprod. *Propyl-* u. (in größerer Menge) *Dipropylamin*, die nach HINSBERG u. KESSLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 906; C. 1905. I. 1002) mittels Benzolsulfonsäurechlorids getrennt und mittels β -Anthrachinon-sulfamids nachgewiesen wurden. Ausbeute: Aus 10,3 g Azin entstanden 5 g Amine. — 11,3 g *i-Butyraldazin* lieferten 1 g *i-Butylamin* (als Chloroplatinat nachgewiesen), 1,7 g *Di-i-butylamin*, dessen Chloraurat C₆H₂₀NCl₄Au (gelbe Schuppen), saures Oxalat (F. 245—248°) u. Phenylharnstoff (F. 104—106°) dargestellt wurden, u. anscheinend s. *Di-i-butylhydrazin*. — Aus 17 g *i-Propylidenazin* (Kp. 129—131°) entstanden 11,5 g eines Gemisches aus *i-Propylamin* u. *Di-i-propylamin*. — 10,7 g *Diäthylketazin* ergaben 2,5 g Amine, davon ca. 1,4 g *3-Amino-pentan*, C₂H₅·CH(NH₂)·C₂H₅, dessen Chloroplatinat aus A. in flachen Nadeln ausfällt, dessen saures Oxalat, ll. in W., A., Aceton, bei 102—105° erweicht u. bei 122—124° schm., dessen neutrales Oxalat wl. in A. ist u. F. 218—220° (Zers.) zeigt. — *Methyl-propyl-ketazin* (Kp. 195—202°) bildete *2-Amino-pentan*, dessen neutrales Oxalat, fettige Blättchen (aus A.) bei 220—221° sich zers. — *Di-propyl-ketazin*, hellgelbes, angenehm riechendes Öl, Kp.₁₀₁₋₁₀₄ 177—181°, lieferte *4-Amino-heptan*, dessen neutrales Oxalat analysiert wurde. — 14 g *Benzalazin*, gelbe Nadeln (aus A.), F. 93°, ergab 9,1 g rohes *Benzylamin*, dessen Chloroplatinat, gelbe Schuppen, sich bei 204—205° zers., aber bei rascher Erhitzung bei 208—210° schm., dessen neutrales Oxalat (flache Nadeln) bei 200—202° schm., u. dessen Hydrochlorid bei 249—250° sich zers., neben wenig Benzylhydrazon des Benzaldehyds. — Aus 15 g *Phenyläthylketazin*, orangegelbe Krystalle (aus Toluol), F. 66—67°, entstanden ca. 6 g *Amin*, C₆H₅·CH(NH₂)·C₂H₅; Chloroplatinat, orangegelbe Nadeln, F. 200—202° (Zers.); Chloraurat, gelbe Nadeln; neutrales Oxalat, wl. in A., ll. in W., F. 193—195° (Zers.). Neben dem Amin wurde ein nicht bas. Öl von unbekannter Zus. gefunden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1155—67. 1925. Kiew, Univ.) BIKERMAN.

Al. Faworski und A. Tschilingaren, *Über die Dehydratisierung der α -Glykole. Molekulare Umlagerungen von Ketonen in Ketone*. Nach WERNER sind zwei einfach miteinander verbundene C-Atome in verschiedenen Fällen mit verschiedenen Affinitätsbeiträgen aneinander gekettet, weichen also in dynam. Hinsicht von einander ab. Sie müssen daher auch eine verschiedene Fähigkeit zur Bindung anderer Elemente, vornehmlich des O, besitzen. Die *Dehydratisierung der α -Glykole* zu Aldehyden oder Ketonen ist zugleich ein Oxydations- u. Reduktionsvorgang, u. die

CO-Gruppe wird sich an demjenigen der beiden hydroxylierten C-Atome bilden, welches die größere Neigung zur Oxydation besitzt. Die Wanderung des H oder eines Radikals würde nur die Folge davon sein. Wenn diese Annahme richtig ist, so müssen Ketone, die sich nicht aus den α -Glykolen bilden, aber auf anderem Wege erhältlich sind, instabil sein u. sich in die aus den α -Glykolen hervorgehenden isomeren Ketone umlagern lassen. Einen solchen Fall haben Vff. verwirklicht. Läßt man *Phenyl-i-propylketon* (aus Phenyl-i-propylcarbinol durch CrO_3 -Oxydation; $Kp_{10,5}$ 91,5–92,5°; Semicarbazon, F. 167–168°) auf ZnCl_2 bei 350–360° tropfen, so bildet sich *Methylphenylacetone* ($Kp_{10,5}$ 88,5–89,5°; Semicarbazon, F. 171–172°):



Zwei Erklärungen sind möglich: 1. Platzwechsel von C_6H_5 u. CH_3 , der O bleibt an seinem Platz (Schema I.), entsprechend der Auffassung von TIFFENEAU u. MEERWEIN. 2. Wanderung des O an das benachbarte C, H u. CH_3 treten an seinen Platz, intermediäre B. von Äthylenoxyden (Schema II.):



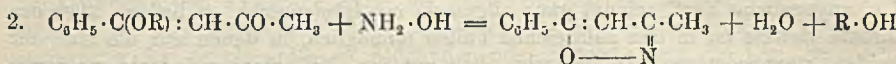
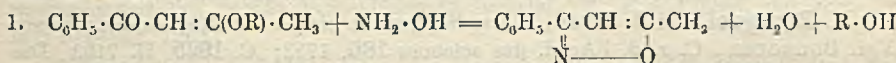
Schema II. halten Vff., entsprechend obiger Hypothese, für wahrscheinlicher. Daß die als Zwischenprodd. angenommenen Aldehyde sich in Ketone umlagern, ist bekannt (vgl. ORÉCHOW u. TIFFENEAU, S. 1984). (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 221–23.)

LINDENBAUM.

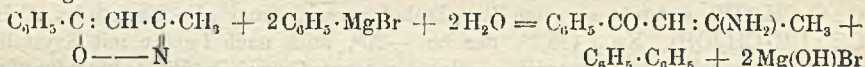
L. Claisen, Zu den O-Alkylderivaten des Benzoylacetons und den aus ihnen entstehenden Isoxazolen. Entgegnung an C. Weygand. Nach einer Veröffentlichung von C. WEYGAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1473; C. 1925. II. 1967) soll der Benzoylenoläther (abgekürzt B-Äther) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ident. sein mit dem Acetylenoläther (abgekürzt A-Äther) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$. Demgegenüber bleibt Vf. auf seiner Feststellung bestehen, daß beide Äther grundverschieden sind. Das Verf. von RUHMANN u. WATSON (Journ. Chem. Soc. London 85. 1180; C. 1904. II. 1215) führt ohne Zweifel zu dem B-Äther. Der aus Benzoylacetone u. Orthoameisensäureäthylester entstehende Äther kann dann nur der A-Äther sein. Die Einw. von salzsaurem Hydroxylamin führt in beiden Fällen zu dem gleichen Isoxazol (F. 68°), da die sehr säureempfindlichen Äther von der Salzsäure des Chlorhydrats sehr rasch entalkyliert werden, so daß der Vorgang einer Einw. von Hydroxylamin auf freies Benzoylacetone gleichkommt. Der Unterschied wird aber deutlich erkennbar, wenn man freies Hydroxylamin bei Ggw. von überschüssigem Alkali auf die Äther einwirken läßt: Man erhält hierbei aus dem B-Äther das Isoxazol vom F. 68°, aus dem A-Äther

das neue Isoxazol vom F. 43° (Ausbeute 80—90%). Als Nebenprod. entsteht *Benzoyl-acetondioxim* (F. 81—82°), $C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$.

Als Belege für die *A*-Formel weist Vf. darauf hin, daß alle Reagentien ihren Angriff auf das Sauerstoffatom der Acetylgruppe richten. Bei der Einw. von *Ammoniak* oder *Anilin* tritt sowohl bei den *A*-, wie auch bei den *B*-Äthern ein glatter Austausch des Alkoxyls gegen den betreffenden Rest ein, z. B. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(OR) \cdot CH_3 + NH_3$ (bezw. $NH_3 \cdot C_6H_5$) = $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(NH_2) \cdot CH_3$ (bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$) + $R \cdot OH$. Der Vorgang verläuft glatt beim Erwärmen der *A*-Äther im NH_3 -Strom auf 100° (Anilin 120°) u. ist quantitativ. Das *A*-Amid zeigt den F. 143°, während das langsam erstarrende *B*-Amid flache bei 86—87° schm. Prismen vorstellt. — Bei der Einw. des *Hydroxylamins* auf die beiden Äther gehen die Rkk. über Kreuz: aus den *A*-Äthern wird das *B*-Isoxazol, aus den *B*-Äthern das *A*-Isoxazol erhalten:

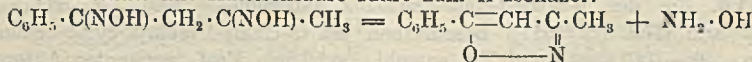


Hydroxylamin ist eben ein ausgesprochenes Ketonreagens u. greift daher zuerst die Ketogruppe an u. holt erst nachträglich zur Herbeiführung des Ringschlusses die Ketogruppe heraus. Zur Darst. des *B*-Isoxazols aus dem *A*-Äther werden 10,5 g Hydroxylaminchlorhydrat (in 20ccm W. gel.) mit 91 ccm einer 25%ig. wss. methylalkoh. Kalilauge u. dann mit 17,6 g des *A*-Methyläthers versetzt. Diese Mischung wird auf dem Wasserbad 1 Stde. erwärmt, dann Zugabe von 200 ccm W.; man kühlt mit Eis u. saugt das Ausgeschiedene ab. Rohprod. 13,5 g (85% der Theorie), F. 42°, aus Hexahydrobenzol Prismen F. 42,5—43°, Kp.₇₆₃ 277—277,5°. Auch das reine *A*-Isoxazol kann nach analogem Verf. aus dem *B*-Äther so erhalten werden; es schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 68°. Der Unterschied in den Eigg. der beiden Isoxazole kommt auch beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 zur Erscheinung, desgleichen bei der Rk. mit alkoh. Cadmiumchlorid oder Quecksilberchlorid. — Gegen *Phenyl-magnesiumbromid* verhält sich das *A*-Isoxazol recht eigenartig; es erfolgt Aufspaltung im Sinne der Gleichung:



unter B. von *Benzoylacetamid* (F. 143°) u. *Diphenyl* (F. 71°). Mit dem Isoxazol tritt diese Rk. nicht ein. Gegen Alkalien sind beide Isoxazole sehr beständig.

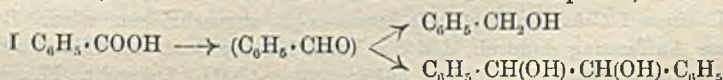
Wird die bei der Darst. des *B*-Isoxazols entfallende alkal. Lsg. mit HCl versetzt u. mit Ä. ausgeschüttelt, so erhält man das *Benzoylacetondioxim*, $C_6H_5 \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot C(NOH) \cdot CH_3$, weiße Nadeln aus h. Bzl., F. 98—99° (unscharf). Kurzes Aufkochen des Dioxims mit Ameisensäure führt zum *A*-Isoxazol:

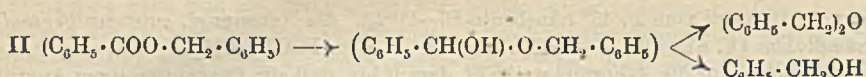


Vf. schließt seine Entgegnung mit einigen Bemerkungen, die den allgemein chem. Charakter der 1,3-Diketone u. der Keto-Enole betreffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 144—53. Godesberg a. Rh.)

HORST.

V. Decans und J. Dufour, *Elektrolytische Reduktion der Benzoesäure beim Kochen*. In 60%ig. H_2SO_4 gel. u. beim Sieden elektrolysierte Benzoesäure wird auf zweierlei Weise reduziert (in Klammern die nicht isolierten Zwischenprod.):



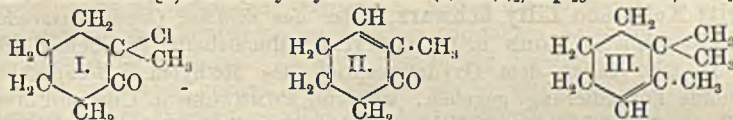


Die Elektrolyse wurde zwischen Bleielektroden durchgeführt; der äußere Anodenraum vom inneren Kathodenraum durch eine poröse, lackierte Wand getrennt; der entwickelte H_2 gesammelt u. seine Menge mit den Angaben des Coulombmeters verglichen, woraus sich die Ausbeute ergab. Die Fl. wurde mittels eines Bunsenbrenners dauernd im Kochen gehalten. Die günstigste kathod. Dichte betrug 12—13 Amp./qdm, das günstigste Verhältnis Kathodenoberfläche in qcm/Vol. des Katholyts in ccm = 1:1,6, die Stromausbeute ca. 90%. Das Reaktionsprod. bestand aus 75—80% Benzylalkohol, 16—20% Dibenzyläther, 1—2% *i*-Hydrobenzoin u. 3% Harz. Die relative Ausbeute des Benzylalkohols nimmt mit steigender Stromausbeute zu. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1167—74. 1925. Toulouse, Univ.) BIKERMAN.

M. Bourguel und J. Yvon, Über die Synthese einiger cis-Äthylenverbindungen. (Vgl. BOURGUEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1753; C. 1925. II. 719.) Das l. c. angegebene Verf. scheint ganz allgemein cis-Äthylenverb. zu liefern, aber der direkte Beweis ist in den zahlreichen Fällen unmöglich, in denen nur die eine der beiden stereoisomeren Äthylenverb. bekannt ist. Vff. glauben jedoch annehmen zu dürfen, daß in diesen Fällen in den bekannten Verb. die trans-Formen vorliegen, da diese die beständigeren sind u. bei den chem. Synthesen meist entstehen. Ist diese Hypothese richtig, so müssen die bei der Hydrierung von Acetylenverb. gebildeten Äthylenverb. die Stereoisomeren der bereits bekannten Äthylenverb. sein. Die bisherigen Verss. haben dies bestätigt. — *Butin*-(1)- u. *Pentin*-(1)-carbonsäure, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ u. $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, liefern bei der Hydrierung *Buten*-(1)-carbonsäure, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Kp.₁₅ 88—88,5°, Kp.₇₀₀ 184—185°, u. *Penten*-(1)-carbonsäure, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Kp.₁₅ 101,5—102,5°, Kp.₇₀₀ 201—202°, verschieden von den bekannten Formen dieser Säuren (dargestellt aus Aldehyden u. Malonsäure), welche auch v. AUWERS (LIEBIGS Ann. 432. 46; C. 1923. III. 901) für die trans-Formen hält u. in denen dieser Autor die Lage der Doppelbindung festgestellt hat. Auch das Ansteigen der Kpp., angefangen von der Crotonsäure einerseits, *i*-Crotonsäure andererseits, beweist, daß die neuen Säuren die Homologen der *i*-Crotonsäure sind. — Bei der Hydrierung des *Phenylpropargylalkohols*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, entsteht ein vom Zimtalkohol verschiedener *allo-Zimtalkohol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, Kp.₁₅ 125,5°, der bei -20°, auch nach Impfen mit Kristallen von Zimtalkohol, nicht erstarrt u. einen anderen Geruch besitzt. *Phenylurethan*, F. 89,5°, Misch-F. mit dem des Zimtalkohols (F. 90,5—91°) 60—70°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 224—25.) LINDENBAUM.

Marcel Godchot und Pierre Bedos, Über das Monochlorderivat des *o*-Methyl-cyclo-hexanons. Im Anschluß an die Chlorierung des *m*- u. *p*-Methyl-cyclo-hexanons (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1374. 180. 295; C. 1924. II. 639. 1925. I. 1491) haben Vff. die des *o*-Methyl-cyclo-hexanons untersucht. KÖTZ u. STEINHORST (LIEBIGS Ann. 379. 16 [1911]) beschreiben ein 3-Chlor-1-methyl-cyclo-hexanon-(2) vom Kp.₁₅ 98—100°, während Vff. sowohl nach dem Verf. genannter Autoren als mittels Chlorharnstoffs ein Monochlorderiv., $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$, vom Kp.₁₁ 78—79°, D.₄¹⁶ 1,099, $n_{\text{D}}^{16} = 1,4696$, erhalten haben. Während ferner die Chlorderiv. des *m*- u. *p*-Methyl-cyclo-hexanons in je zwei stereoisomeren Formen auftreten, deren Umwandlung ineinander über ein intermediäres Enol erklärbar ist, ist obige Verb. völlig einheitlich. Man kann in ihr zwar die Ggw. eines Enols nachweisen, aber das Gleichgewicht ist immer von derselben Art. Dies ist verständlich, wenn der Verb. Formel I. eines 1-Chlor-1-methyl-cyclo-hexanons-(2) zugeschrieben wird. Bewiesen wird diese Auffassung dadurch, daß die Verb. bei der Dest. mit Chinolin HCl اسپالتet u. in das bekannte 1-Methyl-cyclo-hexen-(6)-on-(2) (II.) übergeht. II. zeigt nach

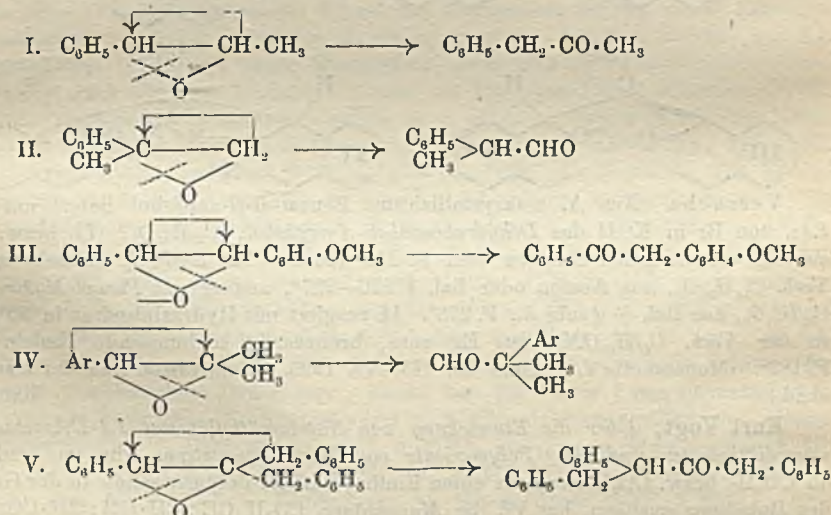
Reinigung über das Semicarbazon (F. 193^o) Kp. 170—171^o (korr.), D_4^{17} 0,956, $n_D^{17} = 1,4646$. Oxim, F. 62^o; Benzoylderiv. desselben, F. 142—143^o. Mit CH_3MgJ liefert II. *Cantharenonol* [1,2-Dimethyl-cyclo-hexen-(6)-ol-(2)], Kp.₃₃ 71—73^o, D_4^{15} 0,9313,



$n_D^{15} = 1,4647$; *Phenylurethan*, Krystalle, F. 105^o. — Während die Chlorderiv. des m- u. p-Methyl-cyclo-hexanons mit CH_3MgJ in Dimethyl-cyclo-hexanone übergeführt werden (l. c.), erhält man unter gleichen Bedingungen aus I. hauptsächlich 1,1,2-Trimethyl-cyclo-hexen-(2) (III.), Kp. 144—146^o, D_4^{14} 0,862, $n_D^{14} = 1,4590$, verunreinigt durch wenig eines Dimethyl-cyclo-hexadiens, dessen B. ebenfalls die Beweglichkeit des tertiär gebundenen Cl beweist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 919—21. 1925.)

LINDENBAUM.

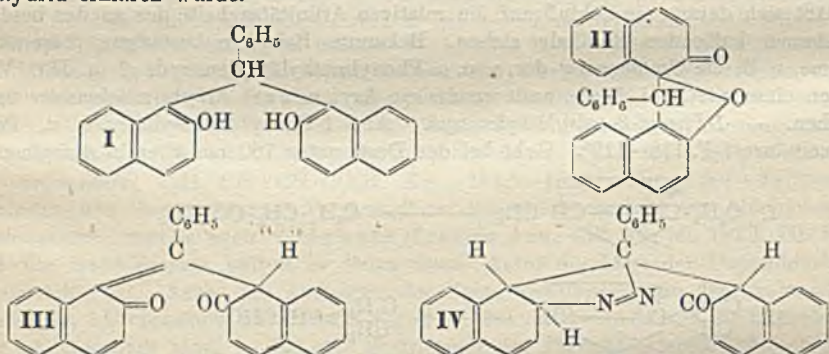
Tiffeneau und J. Lévy, Über die Isomerisierung der Äthylenoxyde und den Vergleich der Affinitätsgehalte einiger cyclischer und acyclischer Radikale. Der Isomerisierung der Äthylenoxyde zu Aldehyden oder Ketonen muß die Lsg. der einen O-Bindung vorausgehen. Nimmt man an, daß diese die schwächere von beiden ist, so läßt sich daraus ein Schluß auf die relativen Affinitätsgehalte der an den beiden C-Atomen haftenden Radikale ziehen. Bekannte Beispiele bestätigen diese Annahme, z. B. die Umlagerung des s. u. a. Phenylmethyläthylenoxyds (I. u. II.). Vff. haben einerseits zwei Aryle, andererseits ein Aryl u. zwei Alkyle miteinander verglichen. — 1-Phenyl-2-anisyläthylenoxyd. Aus 1-Phenyl-2-anisyläthylen u. Perbenzoesäure. F. 118—119^o. Geht bei der Dest. unter 760 mm über in *Anisylaceto-*



phenon (IH.), F. 98^o, auf anderem Wege erhalten von ORÉCHOW u. ROGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 70; C. 1925. I. 1072). Der Affinitätsgehalt des Anisyls ist also dem des Phenyls überlegen. — Daß der Affinitätsgehalt eines Phenyls oder Anisyls + eines H geringer ist als der zweier CH_3 (IV.), haben TIFFENEAU, ORÉCHOW u. LÉVY (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 977; C. 1925. I. 381) gezeigt. Anders verhält sich das 1-Phenyl-2,2-dibenzyläthylenoxyd. Aus 1-Phenyl-2,2-dibenzyläthylen (F. 29—30^o) u. Perbenzoesäure. Dicke Fl., Kp.₃₆ 240—245^o. Liefert bei der Dest. unter at-Druck 1,2,4-Triphenylbutanon-(3) (V.), F. 75^o (vgl. ORÉCHOW, Bull.

Soc. Chim. de France [4] 25. 113; C. 1919. III. 259). Der Affinitätsgehalt eines Phenyls + eines H ist demnach größer als der zweier Benzyle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 391—93.)
LINDENBAUM.

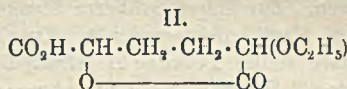
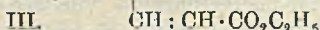
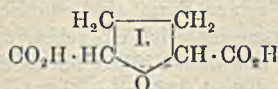
Moritz Kohn und Lilly Schwarz, Über das chinoide Oxydationsprodukt des Benzal-di- β -naphthols. KOHN u. OSTERSETZER (Monatshefte f. Chemie 39. 299; C. 1918. II. 620) haben dem Oxydationsprod. des Methylen-di- β -naphthols eine orthochinoide Formulierung gegeben, während PUMMERER u. CHERBOULIEZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2957; C. 1914. II. 1444) derselben Verb. cycl. Chinolätherstruktur zuschrieben. Vf. untersuchen nunmehr die Strukturfrage am Beispiel des Benzal-di- β -naphthols (I) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 202 [1901]). Die Verb. liefert mit überschüssiger alk. Hypobromitlsg. einen *Dehydrokörper*, der nach PUMMERER die Formel II, nach den Ansichten der Vf. die Formel III besitzt. Die Verb. läßt sich mit Zn in Eg. leicht zum Ausgangsmaterial reduzieren u. addiert ein Mol. Organomagnesiumverb. Mit Hydrazinhydrat entsteht ein roter Farbstoff, welcher mit Essigsäureanhydrid nicht reagiert, was das Vorliegen eines n. Hydrazons ausschließt u. die Umlagerung des primär entstehenden Hydrazons unter B. eines Pyrazolinringes unwahrscheinlich macht. Vf. glauben der Verb. die cycl. Azostuktur IV zuschreiben zu können, was die Farbe u. Indifferenz gegen Essigsäureanhydrid erklären würde.



Versuche. Aus A. umkrystallisiertes Benzal-di- β -naphthol liefert mit einer Lsg. von Br in KOH das *Dehydrobenzal-di- β -naphthol*, $C_{27}H_{18}O_2$, (II) bzw. (III) aus Eg. citronengelbe Prismen vom F. 216° (korr.). Mit $MgJCH_3$ entsteht aus II Verb. $C_{28}H_{22}O_2$, aus Aceton oder Bzl. F.226—227°, analog mit *Phenyl-MgBr* Verb. $C_{33}H_{24}O_2$, aus Bzl. + wenig A., F. 278°. II reagiert mit Hydrazinhydrat in 50% Eg. zu der Verb. $C_{27}H_{20}ON_2$, aus Eg. rote, bronzartig schimmernde Nadeln vom F. 182°. (Monatshefte f. Chemie 46. 273—79. 1925. Wien, Chem. Lab. der Handelsakad.)
TAUBE.

Kurt Vogt, Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf 1,4-Dibromadipinsäurediäthylester und über Polymerisate von Muconsäureestern. Um zu ermitteln, ob CO_2H - bzw. CO_2R -Gruppen einen Einfluß auf die Polymerisation in der Gruppe des Butadiens ausüben, hat Vf. die *Muconsäure*, $CO_2H \cdot CH : CH \cdot Cl : CH \cdot CO_2H$, u. ihre Ester untersucht. Für die Darst. der als Ausgangsmaterial dienenden *Adipinsäure* wurde ein gutes Verf. aufgefunden. Deren Überführung in den 1,4-Dibromadipinsäurediäthylester erfolgte nach STEPHEN u. WEIZMANN (Journ. Chem. Soc. London 103. 271 [1913]). Bei der Einw. von $NaOC_2H_5$ -Lsg. auf diesen Ester entstehen folgende Prodd.: 1. Muconsäure durch Abspaltung von 2HBr. 2. *Tetrahydrofuranadicarbonsäure* (I) durch Austausch der Br-Atome gegen OH u. Abspaltung von H_2O . 3. 1,4-Diäthoxyadipinsäure. 4. 1-Oxy-4-äthoxyadipinsäurelacton (II.) durch Austausch des einen Br gegen OC_2H_5 , des anderen gegen OH u. Abspaltung von

H₂O. Es zeichnet sich durch große Beständigkeit des Lactonringes aus, denn das freie CO₂H kann ohne Öffnung des Ringes verestert u. amidiert werden. — Zu den Polymerisationsverss. bei höherer Temp. eignete sich am besten der *Muconsäurediäthylester*. Aus der erhaltenen harzigen M. wurde ein *dimerer Ester* isoliert, dem entsprechend den von HOFMANN am Butadien gemachten Erfahrungen wahrscheinlich die Formel III. zukommt. Zu einer Bestätigung derselben reichte das Material bisher nicht aus. Das hochsd. Polymerisat ist — entgegen den Polymeren des Butadiens u. seiner Derivv. — nicht von kautschukartigem Charakter, wie schon seine ganz andersartige Löslichkeit zeigt. Ein Vulkanisationsvers. konnte mangels Material nicht ausgeführt werden.



Versuche. *Adipinsäure*.

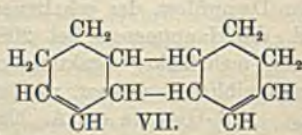
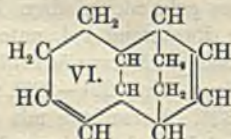
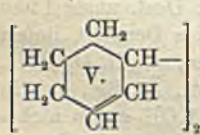
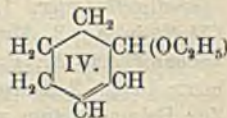
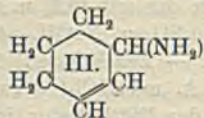
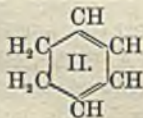
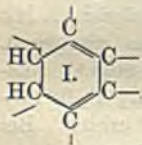
1. Durch Oxydation von cyclo-Hexen mit KMnO₄ neben o-Chinit.
2. Bequemer durch Eintropfen von

cyclo-Hexanol in 6 Teile sd. HNO₃ (D. 1,4). — *1,4-Dibromadipinsäurediäthylester*. Adipinsäure wird in sd. SOCl₂ gel., darauf bromiert u. in A. eingetragen. Aus A., F. 65°. — Zur Darst. der folgenden Verb. löst man 70 g Na in 1750 ccm A. (über Ca dest.), läßt in die sd. Lsg. unter Rühren eine 10%ig. alkoh. Lsg. von 140 g obigen Esters eintropfen, kocht 1 Stde., löst den nach Erkalten abgeschiedenen Nd. in wenig W. u. säuert mit konz. H₂SO₄ an. Es fällt *Muconsäure*, C₆H₆O₄, aus, Nadeln aus W., Zers. bei 306—307°. Mol.-Gew. in sd. A. 128 statt 142. Ausbeute bis ca. 32%. — Aus dem sauren Filtrat der Muconsäure werden durch Einengen u. Ausäthern ein Öl (vgl. unten) u. Krystalle erhalten. Letztere liefern, aus Eg. umkrystallisiert, erst noch wenig Muconsäure, dann *Tetrahydrofurandicarbonsäure*, C₈H₈O₅ (I.), nach häufigem Umkrystallisieren aus Eg. oder Toluol Blättchen, F. 123 bis 124°. Ausbeute schwankend zwischen 14 u. 54%. — Obiges Öl wird im Hochvakuum dest. u. das Destillat fraktioniert. Erhalten: 1. Fraktion Kp.₁ 118—120°. Unl. in verd. Lauge, reduziert KMnO₄, gibt die Legalsche Ketonrk. Die Ketone werden mit Semicarbazid entfernt u. das Öl nochmals im Hochvakuum dest. Es liegt *1,4-Diäthoxyadipinsäureanhydrid*, C₁₀H₁₆O₅, vor. Kp.₁ 121—122°. — *1,4-Diäthoxyadipinsäure*, C₁₀H₁₈O₆. Aus dem vorigen mit k. konz. NaOH. Öl. — 2. Fraktion Kp.₁ 130—132°. Ist *1-Oxy-4-äthoxyadipinsäurelacton*, C₈H₁₂O₆ (II.), stark sauer. — *Äthylester*, C₁₀H₁₆O₇. Die alkoh. Lsg. von II. wird mit HCl-Gas gesätt. u. gekocht. Öl, Kp.₁ 122—123°. — *Amid*, C₈H₁₃O₆N. Aus dem Ester mit k. konz. NH₄OH (8 Tage). Krystalle aus A., F. 203—206°. — Muconsäure wird beim Erhitzen für sich unter gewöhnlichem Druck zers., bleibt bei 320° unter 1 mm unverändert u. wird von sd. Acetylchlorid, Acetanhydrid u. SOCl₂ nicht angegriffen. — *Muconsäuredimethylester*. 1. Über das mit PCl₅ u. POCl₃ gewonnene Säurechlorid. 2. Mit CH₂N₂ in Ä. 3. Mit (CH₃)₂SO₄ u. NaOH. 4. In CH₃OH mit HCl-Gas sättigen u. kochen. Aus A., F. 154°. — *Diäthylester*. 1. Mit A. (Rohr, 200°, 2 Stdn.). Ausbeute 14%. 2. Besser in A. mit HCl-Gas wie beim vorigen. Aus A., F. 64°. — Zur Polymerisation wird der Diäthylester im Rohr 5 Stdn. auf 180° erhitzt. Bei der Dampfdest. des erhaltenen Harzes geht nichts über. Bei der Dest. unter 1 mm sd. die Hauptmenge bei 208—230° (Rückstand vgl. unten). Dies Destillat liefert nach mehrfacher Fraktionierung *dimeren Muconsäurediäthylester*, C₂₀H₂₈O₈ (III.), grüngelblicher, aromat. riechender Sirup, Kp.₁ 221—222°, ll. in A., Ä., Eg., unl. in Lg. Mol.-Gew. in sd. A. 399 statt 396. Verseifung mit alkoh. KOH ergab nichts Brauchbares. — Obiger Destillationsrückstand ist eine schwarze, pechartige M., ll.

in A., Aceton, Eg., unl. in Bzl., Lg., CS₂, Chlf. Verseifung mit alkoh. KOH ergab ein kaffeebraunes, sich zu Klumpen zusammenballendes Prod. (Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinst. d. Kaiser WILHELM - Ges. 2. 69—96. 1925. Sep.)

LINDENBAUM.

Fritz Hofmann und Paul Damm, Über $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzol, seine Derivate und seine Polymerisationsprodukte. Dihydrobenzol-KW-stoffe vom allgemeinen Typus I. beanspruchen ein erhöhtes Interesse, da sie als α, δ -disubstituierte Butadiene aufgefaßt werden können u. alle Butadiene bekanntlich zur B. von Terpenen u. Kautschuken befähigt sind. Diese Auffassung hat sich in der Tat bereits bei dem einfachsten Vertreter dieser Körperklasse, dem $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzol (II.), als zutreffend erwiesen. Zur Darst. größerer Mengen von II. in reiner Form sind sämtliche bekannten Verff. nicht geeignet. Ein besseres Ausgangsmaterial ist schon das von Vff. dargestellte 1-Amino- Δ^2 -tetrahydrobenzol (III.), aus dessen Phosphat sich ziemlich glatt NH₃ abspalten läßt. Am vorteilhaftesten jedoch läßt man auf das leicht zugängliche 1,2-Dibrom-cyclo-hexan NaOC₂H₅-Lsg. einwirken, wobei 20—30% (bei größeren Ansätzen 15—20%) II. u. 50—60% 1-Athoxy- Δ^2 -tetrahydrobenzol (IV.) entstehen. IV. wird durch KHSO₄ glatt in II. übergeführt. — Von den Deriv. von II. ist besonders bemerkenswert das SO₂-Anlagerungsprod., da es den SO₂-Deriv. der Butadiene entspricht. Jedoch gelang die Wiedergewinnung von II. aus dieser Verb. nicht quantitativ. — Die Neigung von II. zur Polymerisation ist bedeutend geringer als bei den offenen Butadienen, es sind höhere Temp. u. längere Dauer notwendig. Zusätze von Na oder Na + CO₂ sind ohne Einfluß. II. entspricht bzgl. der Polymerisation also den in α u. δ einfach oder mehrfach substituierten Butadienen, die viel schwerer polymerisierbar sind als die mesosubstituierten. Stark beschleunigend wirkt FeCl₃. II. liefert ein fl. u. ein festes Polymerisat. Daß in letzterem ein kautschukähnliches Gebilde, ein „Dihydrobenzolkautschuk“, vorliegt, wird gestützt durch die angewandten Gewinnungsverf., Löslichkeitsverhältnisse, Verh. beim Erhitzen, bei der Dest. u. Bromierung u. die Ähnlichkeit mit anderen künstlichen Kautschuken, besonders mit Erythrenkautschuk. Ferner tritt er auch in zwei Modifikationen auf, die sich durch ihre Löslichkeit in Ä. u. ihr Verh. gegen Br unterscheiden. Walz- u. Vulkanisationsvers. mißlingen bisher. — Das fl. Polymerisat ist ein Dimeres von II., also ein „Terpen“, wenn man unter diesen Begriff die dimeren Butadiene zusammenfaßt. Denkt man sich dasselbe in analoger Weise entstanden wie das dimere Erythren (vgl. HOFMANN u. TANK, Ztschr. f. angew. Ch. 1912. 1465), so käme man zu der Formel VI. Dagegen glauben Vff. Formel VII., welche der bisher angenommenen, aber keineswegs bewiesenen Formel des Dicyclo-pentadiens entsprechen würde (vgl. dazu WIELAND u. BERGEL, S. 1142), ausschließen zu dürfen. Das neue Terpen unterscheidet sich zudem wesentlich vom Di-cyclo-pentadien. Während dieses bei gewöhnlicher Temp. fest ist. u. bei der Dest. wieder in den monomeren KW-stoff zerfällt, erstarrt jenes auch in Kältemischung nicht u. sd. unter at-Druck unzers. Die refraktometr. Unters. gibt keinen



Aufschluß über die Konst. des Terpens, sondern läßt nur erkennen, daß keine Konjugation vorliegt. Die hohen Werte für D. u. n lassen auf ein tricycl. System schließen.

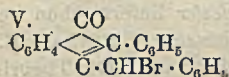
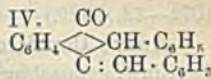
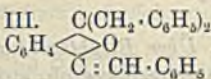
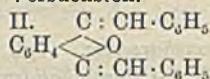
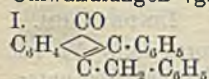
1,2-Dibrom-cyclo-hexan, $C_6H_{10}Br_2$. Aus cyclo-Hexen u. Br in Chlf. Stark lichtbrechende, schwach riechende Fl., Kp.₈ 96°, Kp. 222—224° unter mäßiger HBr-Entw. Gibt mit Mg in Ä. cyclo-Hexen zurück. Reagiert träge, meist erst unter Druck, unter Austausch eines Br-Atoms u. Abspaltung von HBr, u. zwar entstehen in allen bisher untersuchten Fällen Δ^2 -Tetrahydrobenzolderivv. — *1-Amino- Δ^2 -tetrahydrobenzol*, $C_6H_{11}N$ (III.). Aus dem vorigen mit 20%ig. alkoh. NH_3 im Rührautoklaven (100—120°, 10 Stdn.), Filtrat im Vakuum einengen, mit festem KOH schütteln, in Ä. aufnehmen, unter at-Druck dest. Die Fraktion 135—154° wird zur Trennung von gleichzeitig gebildetem IV. mit verd. H_2SO_4 neutralisiert, IV. mit Ä. entfernt, III. mit Alkali abgeschieden. Stark lichtbrechende, unangenehm riechende Fl., Kp. 137—138°, ll. auch in W. Ausbeute 50%. Durch Neutralisieren mit H_3PO_4 -Lsg. erhält man das *Phosphat*, $C_6H_{11}N, H_3PO_4$, Nadelchen aus A., F. 158° nach Sintern bei 150°. Dieses liefert bei der trockenen Dest. im CO_2 -Strom II. mit ca. 70% Ausbeute. — *1-Äthoxy- Δ^2 -tetrahydrobenzol*, $C_8H_{14}O$ (IV.). Man läßt Dibrom-cyclo-hexan in eine sd. $NaOC_2H_5$ -Lsg. tropfen u. kocht noch 2 Stdn. Bei der Dest. geht erst II., dann IV. über. IV. wird so oft über Na dest., bis es bromfrei ist. Kp. 154—155°. Gibt mit A. + konz. H_2SO_4 (gleiche Teile) dieselbe blaurote Färbung wie II. Verändert sich bei 300° im Rohr nicht. Wird von sd. verd. H_2SO_4 in noch nicht aufgeklärter Weise ungelagert, von sd. HNO_3 zu Bernstein-säure oxydiert. — *Dibromid*, $C_6H_{14}OBr_2$. Mit Br in Eg. stark lichtbrechendes, eigenartig riechendes Öl, Kp.₀ 131—132° ohne Zers., beständig gegen $KMnO_4$. — *1-Äthoxy-2,3-dioxy-cyclo-hexan*, $C_8H_{16}O_3$. Aus IV. mit verd. wss. $KMnO_4$ -Lsg. unter Zugabe von Eis, Filtrat im Vakuum, schließlich im CO_2 -Strom eindampfen, ausäthern. Tafeln, F. 27—28°. — *$\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzol*, C_6H_8 (II.). Durch Erhitzen von IV. mit 5% seines Gewichts $KHSO_4$ in einem Bad von 170—175°, so daß das Thermometer im Aufsatz nicht über 90° zeigt. Destillat nochmals mit $KHSO_4$ dest., A. mit W. entfernen, über Na im CO_2 -Strom dest. Darst. in größeren Mengen vgl. Original. Kp. 80,5—81°, D.₂₀ 0,8410, $n_D^{20} = 1,4755$, $n_D^{20} = 1,4951$. Geruch stark lauchartig. Besonders charakterist. ist die himbeer- bis violette Färbung mit A.- H_2SO_4 . Mit konz. H_2SO_4 allein Verharzung, mit HNO_3 Oxydation. — *Tetra-bromid*. Mit Br in Chlf. Aus Ä., F. 87—88°. Gibt mit sd. $NaOC_2H_5$ -Lsg. Brombenzol. — *Verb. $C_6H_8O_2S$* . Durch Einleiten von SO_2 in II. oder dessen äth. Lsg. Weißes, unl. Pulver. Gibt bei der trockenen Dest. II. (50—60%), etwas VI. u. S-haltige Prodd. — II. addiert nur 1 Mol. HHal, u. zwar ebenfalls unter B. von Δ^2 -Derivv. — *1-Chlor- Δ^2 -tetrahydrobenzol*, C_6H_9Cl . Durch Einleiten von HCl in die Lsg. von II. in Eg. bei 0°. Dünfl., angenehm riechendes, hygroskop. Öl, Kp.₄₀ 65 bis 66°. Gibt mit sd. $NaOC_2H_5$ -Lsg. II. u. IV. — *1-Brom- Δ^2 -tetrahydrobenzol*, C_6H_9Br , Kp.₄₀ 80—82°. Liefert mit NH_3 bezw. $NH(CH_3)_2$ in Bzl. III. bezw. 1-Dimethylamino- Δ^2 -tetrahydrobenzol. — *Δ^2 -cyclo-Hexenolacetat*, $C_8H_{12}O_2$. Aus Dibrom-cyclo-hexan oder 1-Chlor- Δ^2 -tetrahydrobenzol u. K-Acetat in sd. Eg. (48 Stdn. bezw. 1 Stde.). Fruchtätherartig riechende Fl., Kp. 180—182°. Wird von $KMnO_4$ oxydiert. Gibt mit A.- H_2SO_4 intensiv blaurote Färbung u. bleibt bei 300° im Rohr unverändert, während das Δ^1 -Isomere jene Farbrk. nicht zeigt u. beim Erhitzen im Rohr in Essigsäure u. einen KW-stoff zerfällt. — *Δ^2 -cyclo-Hexenol*, $C_6H_{10}O$. Aus dem vorigen mit sd. alkoh. KOH, Prod. im Vakuum, dann unter at-Druck dest. Dickfl., schwach riechendes Öl, Kp. 161—163°. Gibt keine Ketonrkk., mit A.- H_2SO_4 dieselbe Färbung wie das Acetat, mit wenig H_2SO_4 in A. IV. — *$\Delta^{2,2'}$ -Di-cyclo-hexen*, $C_{12}H_{18}$ (V.). Aus 1-Brom- Δ^2 -tetrahydrobenzol u. Mg in sd. Ä. + einigen Tropfen C_2H_5Br (1 Stde.). Nach Kochen über Na dickfl., nach Diphenyl riechendes

Öl, Kp. 230—232°, Kp.₃ 103°. Gibt mit A.-H₂SO₄ tiefblaurote Färbung. — *Tetrabromid*, C₁₂H₁₈Br₄. Mit Br in Eg. Prismen aus Eg., F. 154—155°. Gibt keine Färbung mit A.-H₂SO₄. Beim Erhitzen entweicht HBr, Rückstand gibt blaurote Färbung mit A.-H₂SO₄.

Polymerisation des *A*^{1,3}-Dihydrobenzols. Nach 10-std. Erhitzen von II. im Rohr auf 200—220° ist die M. milchig u. dickfl. u. liefert bei der Dest. durchschnittlich 0—8% unverändertes II., 55—65% *Terpen* u. 30—40% *Kautschuk*. Bei 120° ist 30-tägiges Erhitzen nötig. Bei noch tieferen Temp. verändert sich II. nicht wesentlich. Zur Polymerisation größerer Mengen wurden 800 g II. im Kupferautoklaven 2 Stdn. auf 200° erhitzt u. nach Fraktionierung der Rohkautschuk in Chlf. gel. — *Dihydrobenzolkautschuk*. Fällt beim Eingießen der Chlf.-Lsg. in die 10-fache Menge Aceton aus. Man kann auch das nach Absieden des Terpens zurückbleibende Rohprod. zum Schutz gegen Oxydation mit konz. wss. NH₄OH übergießen u. dann so lange Wasserdampf durchblasen, als noch Öltröpfchen übergehen. Weitere Reinigung der nach beiden Verff. gewonnenen Prodd. aus Chlf. + A. Weißes, geruchloses Pulver, das bei ca. 75° sintert, bei ca. 90° glasig wird u. bei ca. 105° undurchsichtige Tröpfchen bildet, frisch sll. in Bzl., Chlf., unl. in A., Aceton, Eg., an der Luft sehr oxydabel (Aufnahme von 1 O₂), liefert daher keine scharfen Analysenzahlen. Gießt man die Chlf.-Lsg. in Ä., so scheidet sich nur ein Teil als Gallerte ab. Dieser *ätherunl. Kautschuk* bildet nach Umfällen aus Chlf. + A. ebenfalls ein weißes Pulver, das von 100° ab sintert, aber keine Tröpfchen bildet, besonders oxydabel ist u. beim Reiben stark elektr. wird. Den *ätherl. Kautschuk* erhält man durch Eingießen der Ä.-Lsg. in A. als weiße Flocken, die sich beim Erhitzen wie das ursprüngliche Prod. verhalten. Ätherl.: ätherunl. Teil = ca. 3 : 1. — Gießt man II. auf wenig FeCl₃, so tritt lebhaftes Aufsieden ein, u. nach einiger Zeit sammelt sich am Boden ein dickes Öl an. Besser löst man FeCl₃ in Ä. u. gibt eine äth. Lsg. von II. zu; nach kurzer Zeit sd. das Gemisch u. scheidet einen tiefblauen Sirup ab. Äth. Lsg. u. Lsg. des Sirups in Chlf. werden nach Waschen mit W. in A. gegossen. Die erhaltenen Prodd. gleichen den durch Wärmepolymerisation gewonnenen, jedoch ist hier das Verhältnis des ätherl. zum ätherunl. Teil umgekehrt. — Die pyrogene Zers. des Dihydrobenzolkautschuks ähnelt der des natürlichen Kautschuks. 40 g lieferten bei der Dest. unter at-Druck 29 g Destillat, aus dem II. u. VI. isoliert wurden. Bei der trockenen Dest. unter 12 mm wurde als Hauptprod. von 240° ab ein zähfl., gelbes, grün fluoreszierendes Öl erhalten. — Gegen Br in Chlf. verhält sich Dihydrobenzolkautschuk ähnlich wie andere Kautschuke. Die aufgenommene Br-Menge läßt darauf schließen, daß ein Teil 1 Br₂, ein anderer 2 Br₂ addiert. In der Tat liefert der ätherlösliche FeCl₃-Kautschuk ein *Dibromid*, C₁₂H₁₆Br₂, weißes Pulver aus Chlf. + A., Zers. bei 210—215°, der ätherunl. FeCl₃-Kautschuk ein *Tetrabromid*, C₁₂H₁₆Br₄, das sich bei 350° bräunt. Die Analysenzahlen sind allerdings nicht genau. — *Dimeres Dihydrobenzol*, C₁₂H₁₆ (VI.). Das rohe Terpen wird durch Vakuumdest., schließlich über Na, gereinigt. Stark lichtbrechendes, nach Fichtennadelöl riechendes Öl, Kp.₃ 86—87°, Kp. 229—230°, D.¹⁴₄ 0,9951, n_D¹⁴ = 1,5288, n_D¹⁴ = 1,5487, ll. in Ä., Bzl., Aceton, Eg., wl. in A., an der Luft leicht oxydabel zu einem dicken, geruchlosen Öl. Wird von konz. HNO₃ u. H₂SO₄ verharzt, von KMnO₄ nur langsam oxydiert. Gibt mit A.-H₂SO₄ himbeerrote, mit Eg. + Tropfen H₂SO₄ violette Färbung. Nimmt in Chlf. glatt 2 Br₂ auf, doch konnte ein einheitliches Prod. nicht isoliert werden. Auch HCl wird addiert. — *Bisnitrosochlorid*, C₂₄H₃₂O₂N₂Cl₂. Zu VI. + Amylnitrit in Eg. gibt man gesätt. Eg.-HCl (Kältemischung). Kryställchen, F. 132—133° zu rotbraunen Tröpfchen, unl. Ausbeute sehr gering. (Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinst. d. Kaiser WILHELM-Ges. 2. 97—146. 1925. Sep.)

LINDENBAUM.

Richard Weiß, Karl Grobstein und Robert Sauermann, *Über die Einwirkung des Benzylmagnesiumchlorids auf das Benzalphthalid.* (Vgl. WEISZ u. SAUERMAN, S. 1541, ferner LÖWENBEIN u. ULICH, S. 1175.) Bei der Einw. von Benzyl-MgCl auf 3-Benzalphthalid entstehen drei Verb., darunter nicht das erhoffte o-Bis-[phenylacetyl]-benzol, $C_6H_4(CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Das Hauptprod. (Ausbeute 26%) sehen Vff. bis auf weiteres als 2-Phenyl-3-benzylindon-(I) an; es reagiert mit Benzyl-MgCl unter B. einer lichtgelben Verb. vom F. 118°. In geringerer Menge (bis zu 14%), manchmal auch gar nicht, bildet sich ein Isomeres von I, für welches, da es nicht mit Benzyl-MgCl reagiert, die Indonformel ausgeschlossen erscheint. Sehr wahrscheinlich liegt 1,3-Dibenzalphthalan (II, es sind 3 Stereoisomere denkbar) vor. Das dritte Prod. ist zweifellos 1-Benzal-3,3-dibenzylphthalan (III.), da es sehr leicht in 3,3-Dibenzylphthalid übergeht. Von HBr wird I. zu einer dritten Verb. dieser Zus. isomerisiert, die als 2-Phenyl-3-benzylhydrindon-(I) (IV., es sind 2 Stereoisomere denkbar) aufzufassen wäre. — I. u. IV. liefern dasselbe Bromderiv. (V.). Unter etwas anderen Versuchsbedingungen entsteht — offenbar infolge HBr-Anlagerung u. nachfolgender Hydrolyse — ein 2-Phenyl-3-benzylhydroxyhydrindon-(I). An die Doppelbindung des Fünfringes in V. läßt sich C_2H_5OH anlagern. — Über weitere Umwandlungen vgl. Versuchsteil.

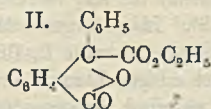
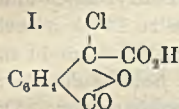


Versuche. Man läßt eine äth. Lsg. von Benzyl-MgCl in eine Lsg. von Benzalphthalid in Ä. oder Bzl. tropfen, läßt längere Zeit stehen u. dest. nach Zerlegung mit Dampf. Der Rückstand wird aus Eg., PAe., A. fraktioniert kristallisiert. — 1,3-Dibenzalphthalan, $C_{22}H_{16}O$ (II.), schwefelgelbe Nadeln, F. 159°, meist ll. H_2SO_4 -Lsg. rot. — 1-Benzal-3,3-dibenzylphthalan, $C_{20}H_{14}O$ (III.), weiß, F. 139—149°. Wird durch längeres Kochen in Bzl. in 3,3-Dibenzylphthalid (Nadeln, F. 207—209°) übergeführt. — 2-Phenyl-3-benzylindon-(I), $C_{22}H_{16}O$ (I.), orangegelbe Krystalle, F. 135°, meist ll., weniger in PAe. H_2SO_4 -Lsg. grün. — 2-Phenyl-3-benzylhydrindon-(I), $C_{22}H_{16}O$ (IV.). Aus I. mit Eg.-HBr (Rohr, 55°, 1 Stde.). Lichtgelbe Krystalle aus Eg., F. 164—165°. — 2-Phenyl-3- α -brombenzylindon-(I), $C_{22}H_{15}OBr$ (V.). Aus I. oder IV. mit Br in Chlf. (Zimmertemp., 8 Tage), mit wss. SO_2 -Lsg. schütteln. Orangegelbe Krystalle aus Eg., F. 143—145°. — 2-Phenyl-3-benzylhydroxyhydrindon-(I), $C_{22}H_{18}O_2$. Ebenso, jedoch nicht aus Eg. umkristallisieren, sondern 40 Min. in A. kochen. Lichtgelbe Krystalle aus Eg., F. 101—102°. — 2(3)-Äthoxy-2-phenyl-3- α -brombenzylhydrindon-(I), $C_{21}H_{21}O_2Br$. Aus V. in sd. A. (2 Stdn.). Orangegelbe Krystalle, F. 168—169°. — 2-Phenyl-3- α -acetoxymethylindon-(I), $C_{24}H_{18}O_3$. Aus V. mit geschm. Na-Acetat in sd. Eg. Orangegelbe Krystalle, F. 164—168°. — Verb. $C_{24}H_{18}O_5$. Aus dem vorigen mit gesätt. wss. $KMnO_4$ -Lsg. in k. Aceton. Weiße Krystalle aus A., F. 144—145°. Gibt mit sd. alkoh. KOH eine aus Eg. kristallisierende Verb. vom F. 256—257° mit 41,3% C u. 2,47% H. — I. liefert, ebenso oxydiert, die durch öfteres Umkristallisieren aus A. u. Auslesen der Krystalle trennbaren Verb. $C_{22}H_{16}O_2$, lichtgelbe Nadeln, F. 138—140°, u. $C_{22}H_{16}O_5$, weiße Krystalle, F. 112—114°. — IV. liefert, ebenso unter gelindem Erwärmen oxydiert, eine durch H-Abspaltung aus 2 Moll. gebildete neutrale Verb. $C_{41}H_{30}O_2$, orangefarbige Krystalle aus A. u. Eg., F. 263—265°, u. eine Säure $C_{15}H_{10}O_3$, weiße Krystalle aus PAe., F. 149°, in der wahrscheinlich Tolan-o-carbonsäure vorliegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 301—06. Wien, Univ.)

LINDENBAUM.

A. Cornillot, *Über die Konstitution der Chlorderivate der Phthalonsäuregruppe.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 274; C. 1924. II. 1462.) Sämtliche bisher dargestellten Chlorderivate der Phthalonsäuregruppe, also die der Phthalonsäureester,

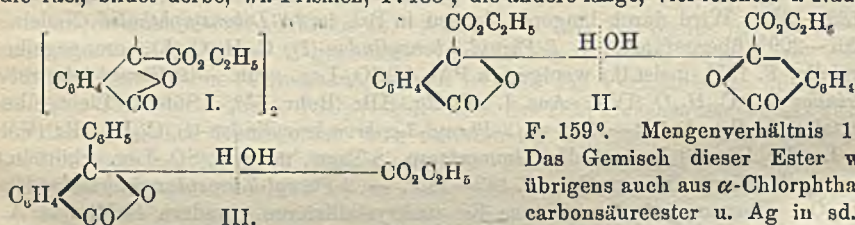
Phthalonanilsäure u. Phthalonsäure selbst, in denen man eine am Benzolkern haftende COCl-Gruppe hätte erwarten sollen, sind wegen der Reaktionsträgheit des Cl als Derivv. der α -Chlorphthalidcarbonsäure (I.) aufzufassen, leiten sich also von der Oxylactonform der Phthalonsäure ab. Das α -Chlorphthalidcarbonsäurechlorid wurde neuerdings auch aus Phthalonsäure u. SOCl_2 gewonnen. — Trägt man in



so liefert letztere wenig *Benzhydrol-o-carbonsäure*. Die Bzl.-Lsg. hinterläßt als Hauptprod. α -Phenylphthalidcarbonsäureäthylester (II.), F. 70°. Dessen Konst. ergibt sich daraus, daß er nicht mit Semicarbazid reagiert u. von Alkalien auch bei mildesten Einw. in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO_2 u. α -Phenylphthalid gespalten wird. Aus diesen Verss. folgt erstens, daß der chlorierte Ester sich tatsächlich von der Formel I. ableitet, zweitens, daß der Ersatz des Cl durch C_6H_5 die Bindung des in der Seitenkette befindlichen CO_2H beträchtlich lockert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1071—73. 1925.)

LINDENBAUM.

André Cornillot, *Über Bisphthalidcarbonsäureester*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat die Einw. gemischter Organozinkverb. auf die α -Chlorphthalidcarbonsäureester untersucht. Mit CH_3ZnJ reagiert der *Methylester* nicht. Der *Äthylester* liefert schon bei 35° unter Verknüpfung zweier Lactonreste *Bisphthalidcarbonsäurediäthylester* (I.) unter Entw. von Äthan. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$ wirkt viel träger u. erst bei 50° ein. Die Theorie läßt für I. zwei stereoisomere, opt.-inakt. Formen voraussehen, eine rac. u. eine intramolekular ausgeglichene. Beide Formen wurden erhalten. Die eine, zweifellos die rac., bildet derbe, wl. Prismen, F. 188°, die andere lange, viel leichter l. Nadeln,



F. 159°. Mengenverhältnis 1 : 2. Das Gemisch dieser Ester wird übrigens auch aus α -Chlorphthalidcarbonsäureester u. Ag in sd. A. erhalten. Sehr auffallend ist ihr

Verh. gegen Alkalien, von denen sie in ein (durch Semicarbazid trennbares) Gemisch von *Phthalonsäure* u. *Phthalidcarbonsäure* gespalten werden. Diese Spaltung u. die ähnliche des α -Phenylphthalidcarbonsäureesters (vorst. Ref.) werden durch die Schemata II. u. III. erklärt. Die beiden innerhalb des Ringes gelegenen Bindungen des α -C-Atoms beanspruchen einen großen Teil der Valenz, u. die Intensität der beiden anderen Bindungen hängt von der relativen Kapazität der beiden Substituenten ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 142—43.)

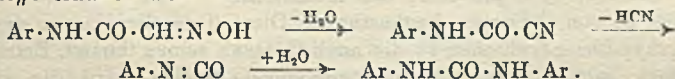
LINDENBAUM.

R. Fricke und **G. Spilker**, *Über die Hydrierung des Thionaphthens*. (Nachschrift.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1589; C. 1925. II. 2316.) Nachzutragen ist: *o*-Äthylthiophenol, $n_D^{20} = 1,56995$. — *Methyläther*, $n_D^{20} = 1,57083$. — *2,3-Dihydrothionaphthen*, D.³⁷ 1,1036, $n_D^{37} = 1,60330$, frisch dest. farblos, nach längerem Stehen schwach gelb, von styrolähnlichem Geruch (vgl. v. BRAUN, S. 684). — *Thionaphthen*, D.³⁷ 1,4250, $n_D^{37} = 1,63740$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 349. Münster, Univ.)

LINDENBAUM.

W. Borsche und **A. Fritzsche**, *Untersuchungen über Isatin und verwandte Verbindungen*. VII. *Zur Kenntnis der i-Nitrosoacetanilide*. (VI. vgl. BORSCHÉ,

WEUSZMANN u. FRITZSCHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1770; C. 1924. II. 2480.) Die *i*-Nitrosoacetanilide, Ar·NH·CO·CH:N·OH, sind nach dem Verf. von SANDMEYER im allgemeinen leicht zugänglich. In der 5. Mitt. wurden die Derivv. der drei Nitroaniline beschrieben. Beim 2,4-Dinitroanilin versagt allerdings die Rk., doch kann das *i*-Nitrosoacet-2,4-dinitroanilid durch Nitrierung der Grundsubstanz oder ihres Mononitroderiv. erhalten werden. Die Konst. folgt aus der Umwandlung in Acet-2,4-dinitroanilid durch sd. Acetanhydrid. Diese Verdrängung des *i*-Nitrosoacetyls durch Acetyl ist eine allgemeine Erscheinung, die erwarteten Cyanformanilide, Ar·NH·CO·CN, sind so nicht zugänglich (vgl. deren Darst. nach KARRER, DIECHMANN u. HAEBLER, Helv. chim. Acta 7. 1032; C. 1925. I. 516). Sie treten aber zweifellos als Zwischenprodd. bei der Einw. von C₆H₅COCl in Pyridin auf die *i*-Nitrosoacetanilide auf, wobei als Endprodd. keine Benzoylderivv., sondern Diarylarnstoffs erhalten werden:



Analog den *i*-Nitrosoketonen, R·CO·CH:N·OH, können auch die *i*-Nitrosoacetanilide durch Diazoverbb. zu Arylgyloximsäureaniliden, Ar·NH·CO·C(:N·OH)·Ar, aryliert werden. Hydrolyse der letzteren liefert Arylgyloxylsäureanilide, Ar·NH·CO·CO·Ar.

Versuche. *i*-Nitrosoacet-2,4-dinitroanilid, C₈H₆O₆N₄. Aus *i*-Nitrosoacetanilid oder *p*-nitroanilid mit HNO₃ (D. 1,5) bei Zimmertemp. Gelbliche Nadeln aus Eg., F. 184°. — 5-Acetaminoisatin, C₁₀H₈O₃N₂. Aus 5-[*i*-Nitrosoacetamino]-isatin (5. Mitt.) u. sd. Acetanhydrid. Tiefrote Blättchen aus W., F. 282—283° nach Sintern bei 270°. — *s*. Diphenylarnstoff, C₁₃H₁₂ON₂. Das Gemisch von *i*-Nitrosoacetanilid, Pyridin u. C₆H₅COCl wird nach 12 Stdn. in 10% ig. Essigsäure eingerührt. Nadeln aus A., F. 236°. — *s*. Di-*m*-nitrophenyl-arnstoff, C₁₃H₁₀O₅N₄. Aus *i*-Nitrosoacet-*m*-nitroanilid, Rohprod. mit A. auskochen. Gelbbraune Nadeln aus Eg., F. 239°. Ein in A. unl. Nebenprod. scheint Tri-*m*-nitrophenyl-*i*-cyanurat, (C₇H₄O₃N₂)₃, zu sein, gelbe Prismen aus Eg., F. gegen 260° nach Sintern bei 225°. — Phenylgyloximsäureanilid, C₈H₅·C(:N·OH)·CO·NH·C₆H₅. In eiskalte Lsg. von *i*-Nitrosoacetanilid in 10% ig. NaOH läßt man C₆H₅·N₂·Cl-Lsg. einlaufen, nach 24 Stdn. in verd. Essigsäure filtrieren. Nadeln aus Bzl., F. 154—155°, ll. in A., wl. in W., Bzl. — Phenylgyloxylsäureanilid, C₈H₅·CO·CO·NH·C₆H₅. Aus dem vorigen mit sd. 2-n. H₂SO₄. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 63°. Auf anderem Wege schon erhalten von BECKMANN u. KÖSTER (LIEBIGS Ann. 274. 7 [1893]). Liefert nach diesen Autoren ein Oxim vom F. 205—206°, das in Oxanilid umgelagert wird u. daher nach der von MEISENHEIMER begründeten neuen Auffassung der Beckmannschen Umlagerung die anti-Phenylform darstellt, woraus sich für obiges Oxim die syn-Phenylform ergeben würde. — *p*-Tolylgyloximsäureanilid, C₁₅H₁₄O₃N₂. Mit CH₃·C₆H₄·N₂·Cl. Bräunliche Nadeln aus A., farblose Prismen aus Bzl., F. 164—165°. — *p*-Tolylgyloxylsäureanilid, C₁₅H₁₃O₃N₂, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 124°. — *p*-Anisylgyloximsäureanilid, C₁₅H₁₄O₃N₂. Mit CH₃O·C₆H₄·N₂·Cl. Hellbraune Nadelchen aus Bzl., F. 163 bis 164°. — *p*-Anisylgyloxylsäureanilid, C₁₅H₁₃O₃N₂, gelbliche Nadeln aus A., F. 107°. Auf anderem Wege erhalten von MEISENHEIMER u. LANGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 282; C. 1924. I. 1783). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 272—76. 1926. Göttingen, Univ.) LINDENBAUM.

K. von Auwers, Über den Verlauf einfacher Umsetzungen bei tautomeren Verbindungen. Zur Erklärung der B. von C-Substituenten aus Salzen von Ketoenolen u. Halogenalkylen („anormale“ Umsetzung) sind drei Hypothesen aufgestellt worden: 1. Primäre B. von Additionsprodd. mit nachfolgender Spaltung (MICHAEL). 2. Primäre B. der *n*. O-Derivv., darauf Umlagerung dieser in C-Derivv. 3. Ablösung des

Metalls als MeHal, Auftreten freier Alkyl- u. Enolradikale, bei geringer Reaktionsfähigkeit des Alkyls teilweise oder völlige Umlagerung der Enol- in Ketoradikale (vgl. nebenst.), schließlich Vereinigung der Radikale (WISLICHENUS).



Neuere Unterss. haben ergeben, daß der Verlauf der Alkylierung eines Ketoenols sowohl von dessen Natur wie von der des Alkylierungsmittels abhängt. Beispiele werden angeführt. Verss. von G. Wegener an *Oxycumarilsäureestern* u. von Th. Bahr am *1-Cyan-cyclo-hexanon-(2)* haben gezeigt, daß gesätt. Halogenalkyle die B. von O-Derivv., Allyl- u. Benzylhalogenide die von C-Derivv. begünstigen. Damit im Einklang stehen die neueren Unterss. von CLAISEN (LIEBIGS Ann. 442. 210; C. 1925. I. 2447) über die Alkylierung von Phenolen. Auch hier liefern Allyl, Benzyl u. ähnliche Radikale vorzugsweise C-, gesätt. Alkyle dagegen O-Derivv. Gleichzeitig ergab sich, daß indifferente Medien die B. von C-, dissoziierende die B. von O-Derivv. begünstigen. Diese Tatsachen lassen sich mit der Anlagerungshypothese (vgl. oben 1), die auch CLAISEN seinen theoret. Betrachtungen zugrunde legt, gut erklären. In dissoziierenden Medien wird die Umsetzung zwischen den Ionen stärker hervortreten. Die 2. Hypothese versagt, denn es ist nicht einzusehen, warum ein O-Äther sich in Bzl. leichter in ein C-Deriv. umlagern sollte als in A. Nach der 3. Hypothese sollten bei der großen Reaktionsfähigkeit von Allyl u. Benzyl gerade O-Äther entstehen, was nicht der Fall ist. Trotzdem ist die B. von Radikalen u. Isomerisierung von Enol- zum Ketoradikal zur Erklärung der Rkk. brauchbar. Da sich Allyl u. Benzyl durch geringe Valenzbeanspruchung auszeichnen u. daher nur locker am O haften, so treten sie mit Vorliebe an den C, da so ein stabileres System entsteht. — Vf. bespricht sodann die Tautomerieverhältnisse bei den *Pyrazolen*, *Indazolen* u. *Tetrahydroindazolen*, besonders wieder deren Umsetzungen mit Halogenalkylen. Es sei auf die Arbeiten des Vfs. u. seiner Mitarbeiter (vgl. C. 1925. I. 1196. II. 1861. 1926. I. 663 u. zahlreiche vorhergehende Arbeiten) verwiesen. Im allgemeinen werden die Umsetzungen verständlich, wenn man sie teils als Substitutions-, teils als Additionsvorgänge ansieht. Im ersten Fall wird das am N haftende H oder Na direkt gegen das Radikal des RHal ausgetauscht, im zweiten Fall addiert sich



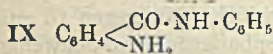
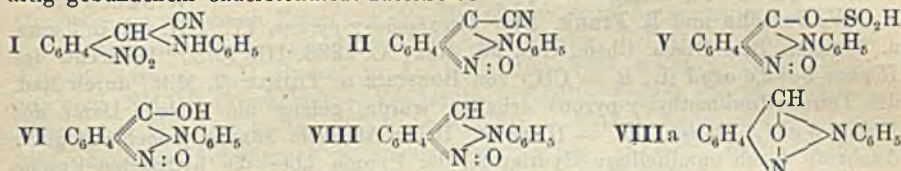
RHal an den tertiären N, u. dann tritt HHal oder NaHal aus. Die weitaus komplizierteren Umsetzungen des Indazols mit Halogenalkylen lassen sich

vielleicht verstehen, wenn man wie bei den Ketoenolen das intermediäre Auftreten von Radikale (vgl. nebenst.) annimmt u. wieder den verschiedenen Affinitätsbedarf der Alkyle berücksichtigt. (Sitz.-Ber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturwiss. Marburg. 1925. 18 Seiten. Sep.)

LINDENBAUM.

Arnold Reißert und Friedrich Lemmer, *Das o-Nitrophenylanilinoacetonitril und seine Umwandlungen*. Vf. ist im Gegensatz zu v. WALTHER u. HÜBNER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 93. 119. 1916; C. 1916. II. 224) die Darst. des *o-Nitrophenylanilinoacetonitrils* (I) aus der Bisulfitverb. des *o-Nitrobenzylidenanilins* mit wss. KCN-Lsg. gelungen. Die Verb. ist sehr widerstandsfähig gegen verseifende Agenzien. Mineralsäuren zers. sie vollständig. Mit Alkali gibt sie unter Ringschluß *2-Phenyl-3-cyanindazol-N'-oxyd* (II), dieses gibt bei der Red. *2-Phenyl-3-cyanindazol* (III), das seinerseits nach Verseifung der Cyangruppe u. Abspaltung von CO₂ in *2-Phenylindazol* (IV) übergeht. Die Oxydation von II mit sd. Chromsäure (3 Stdn.) liefert *Azoxybenzol-o-carbonsäure*. Bei der Einw. von Na₂SO₃ auf I oder II erhält man unter Ersatz der Cyangruppe das *Na-Salz des sauren Schwefligsäureesters des 2-Phenyl-3-oxyindazol-N'-oxyds*; dieses gibt mit HCl die freie *Bisulfitverb.* (V). Aus der salzsauren Mutterlauge krystallisiert nach Verseifung des Schwefligsäureesters u. Red.

durch die entstehende SO_2 *2-Phenyl-3-oxylindazol* (VII). Verseifung von V durch Erwärmen der wss. Lsg. gibt ein der Verb. VII isomeres Prod., das *2-Phenylindazoloxyl* der Formel VIII oder VIIIa. Dieses liefert ebenso wie V bei der Red. das Anilid der Anthranilsäure. Gegen Oxydation mit Chromsäure ist es beständig. Aus diesem Verb. glauben Vf. der Verb. die Formel VIIIa mit einem brückenartig gebundenem Sauerstoffatom zuschreiben zu müssen.

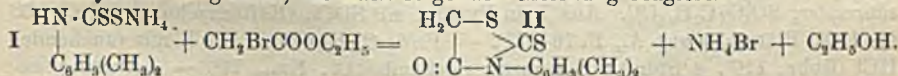


Versuche. *o-Nitrophenylanilinoacetonitril*,

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ (I). Nadeln aus A., F. 140°. — *2-Phenyl-3-cyanindazol-N¹-oxyl*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (II). Schwach gelbe Nadeln aus A. oder Bzl. Unl. in Alkalien u. Säuren, F. 190°. — *2-Phenyl-3-cyanindazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3$ (III). Aus I mit Fe u. HCl, oder aus II mit PCl_5 . Farblose Nadeln aus A., F. 106—107°. — *2-Phenylindazolcarbonsäureamid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_2$. Nadeln aus A., F. 243—244°. — *2-Phenylindazolcarbonsäure-3*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$. Blättchen aus A., F. 199° (Zers.). L. in organ. Lösungsmm. — *Methylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Nadeln aus verd. A. — *Azoxybenzol-o-carbonsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$. Blättchen aus Bzl., F. 105 bis 106° (FREUNDLER, C. 1910. I. 540 fand 110—111°). — *Hydrazobenzol-o-carbonsäure*, F. 160—163° (Zers.) (PAAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3062 [1891] gibt 165—166° an). — *Benzidincarbonsäure-2*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus der vorhergehenden, durch Red. mit Zn-Staub u. verd. Essigsäure. F. 211° unter Zers. — *Diacetylderiv.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$. Nadeln, F. 266—267°. — *Azobenzol-o-carbonsäure*. Aus *2-Phenylindazolcarbonsäure-3* mit sd. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Eg. Krystalle aus A., F. 91—92°. — *2-Phenyl-3-oxylindazol-N-oxylschwefligsäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (V). Weißer Körper. Unl. in H_2O , organ. Lösungsmm. F. 94—95°. — *2-Phenyl-3-oxylindazol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (VII). Blättchen aus A., F. 201°, nach Verfärbung bei 190°. — *Anthranilsäureanilid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (IX). Aus V mit Fe u. HCl, Nadeln aus H_2O , F. 131—132°. — *2-Phenylindazoloxyl*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (VIIIa). Aus V durch Erhitzen mit sehr verd. HCl. Gelbbraune Nadelchen aus Eg. Swl. in A., kaum l. in Ä., Bzl. Indifferent gegen Alkalien u. Säuren. F. 250—251°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 351—59. Marburg, Chem. Inst.)

BRAUNS.

Raymond M. Hann, *2-Thio-3-[2'-p-xylyldyl]-4-ketothiazolidin und einige Derivate desselben*. *2-Thio-3-[2'-p-xylyldyl]-4-ketothiazolidin* oder *2-Thio-3-[2'-p-xylyldyl]-4-thiazolidin* (II) wurde aus *Ammonium-2-p-xylyldylthiocarbamat* (I) u. Bromessigsäureäthylester dargestellt, die nach folgender Gleichung reagieren:



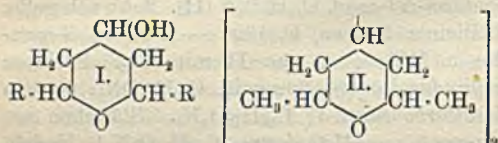
Da der Methylenwasserstoff in II infolge der CO-CH₂-CS-Bindung leicht beweglich ist, wurden mit Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Vanillin, 5-Bromvanillin u. α,β -Dibrom- β -phenylpropionaldehyd gut krystallisierte Verbb. erhalten, die in W. unl. sind, sich in konz. H_2SO_4 aber mit roter Farbe lösen. — I wurde aus *2-p-Xylidin*, NH_4OH u. CS_2 in 80% der theoret. Ausbeute erhalten, l. in W. u. A. unter Zers., zersetzt sich an der Luft. II bildet gelbe Krystalle, F. 119—120°, ll. in Essigsäure u. A., unl. in W. — *2-Thio-3-[2'-p-xylyldyl]-5-benzal-4-thiazolidin*, aus II, Benzaldehyd u. geschmolzenem Na-Acetat in Eg., F. 188—189°, ll. in h. Eg., wl. in k. Eg. — *2-Thio-3-[2'-p-xylyldyl]-5-cinnamal-4-thiazolidin*, aus II, Cinnamaldehyd u. geschm. Na-Acetat in Eg., Nadeln, F. 194—195°, l. in Eg., unl. in W. — *2-Thio-*

3-[2'-p-xylyldyl]-5-[α,β -dibrom- β -phenylpropional]-4-thiazolidon, aus den Mutterlaugen der Cinnamalverb. u. Brom, F. 119—120°. — 2-Thio-3-[2'-p-xylyldyl]-5-vanillal-4-thiazolidon, F. 155—156°, u. 2-Thio-3-[2'-p-xylyldyl]-5-[5-bromvanilla]-4-thiazolidon, F. 192—193°, wurden ebenfalls durch Kondensation von II u. Vanillin bzw. 5-Bromvanillin mit Na-Acetat in Eg. gewonnen. (Journ. Washington Acad. of Sciences 16. 31—35. George Washington Univ.)

WINKELMANN.

W. Borsche und R. Frank, *Über Tetrahydro- γ -pyrone*. IV. (III. vgl. BORSCHKE u. THIELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2132; C. 1923. III. 1619.) Während das Heptan-4-ol-2,6-oxyd (I, R = CH₃) von BORSCHKE u. THIELE (2. Mitt.) durch Red. des Tetrahydrodimethyl- γ -pyrons erhalten wurde, gelang die analoge Darst. des Pentan-3-ol-1,5-oxys (I, R = H) nicht. Beide Alkohole können jedoch mit guter Ausbeute durch unmittelbare Hydrierung der Pyrone über die hydrierten Pyrone hinweg gewonnen werden. Das OH ist mittels PCl₅ leichtig glatt gegen Cl austauschbar, während mit PCl₃ u. SOCl₂ hauptsächlich Phosphorigsäure- u. Schweflig-

säureester entstehen u. mit rauchender HCl Ringsprengung eintritt. Da im Chlorheptanoxyd u. Chlorpentanoxyd das Cl nur mäßig beweglich ist, wurden die entsprechenden Br-Derivv. darzustellen versucht. Es konnte aber



nur das Bromheptanoxyd erhalten werden, u. zwar infolge erheblicher Ringsprengung wenig glatt. Chlor- u. Bromheptanoxyd wurden mittels ihrer Mg-Derivv. in die Heptanoxydcarbonsäure übergeführt. Als Nebenprod. entsteht dabei II.

Versuche. Heptan-4-ol-2,6-oxyd, C₇H₁₄O₂ (I, R = CH₃). Durch Hydrierung von Dimethylpyron in W. (+ Pt), Filtrat mit (NH₄)₂SO₄ fällen. Kp. um 190°, Nadeln, F. 64—47°. — p-Nitrobenzoesäureester, C₁₄H₁₇O₅N, Prismen aus A., F. 96°. — p-Toluolsulfonsäureester, C₁₁H₂₀O₄S, Prismen aus A., F. 88—89°. — 4-Chlorheptan-2,6-oxyd, C₇H₁₃OCl. Mit PCl₅ in PAe. (Eiskühlung, schließlich kurz kochen). Charakterist. riechendes, leichtfl. Öl, Kp.₁₂ 58°. — Di-[heptanoxyd]-phosphorigsäureester, HO·P(O·C₇H₁₃O)₂. Durch Eintropfen von I. in PCl₃ (Temp. unter -2°). Nebenher entsteht das vorige (Vorlauf). Öl, Kp.₂₀ 197°. — Heptan-2,6-oxyd-4-carbonsäure, C₉H₁₄O₅. Chlorheptanoxyd wird mit Mg (mittels C₆H₅Br angeätzt) in Ä. gekocht u. die Lsg. bei 0° mit CO₂ gesätt., nach Zerlegen die äth. Schicht mit NaOH extrahiert. Nadeln aus PAe., F. 120°. Amid, C₉H₁₅O₅N, Prismen aus W., F. 197°. Anilid, C₁₄H₁₉O₅N, Blätter aus Bzl., F. 177°. — 4,4'-Di-[2,6-oxidoheptyl], C₁₄H₂₆O₂ (II). Aus der äth. Schicht von der Darst. des vorigen. Kp.₁₂ 121°, Prismen aus Bzl., F. 104°. Eine Verb. gleicher Zus., aber vom F. 80°, hat OPPENHEIM (Dissert., Lausanne [1924]) aus Dimethylpyron erhalten. — Heptanoxydschwefligsäureester, SO(O·C₇H₁₃O)₂. Aus I. in Pyridin mit SOCl₂ (Kältemischung). Kp.₂₀ 160 bis 170°, Blättchen aus A., F. 76—77°. — Verb. C₁₂H₂₁OCl₂. Aus I. mit rauchender HCl (Rohr, 110°, 4 Stdn.). Eigenartig riechendes Öl, Kp.₂₀ 74°. — 4-Bromheptan-2,6-oxyd, C₇H₁₃OBr. Mit PBr₅ wie oben. Das Rohprod. lieferte 5 Fraktionen, bewegliche Fl. von äth. Geruch. Kp.₁₃ 70—80°. — Außerdem wurden erhalten: Verb. C₁₂H₂₁OBr₂, Kp.₁₄ 72—74°, u. Verb. C₇H₇OBr₃ (vielleicht Dimethyltribromheptadienoxyd), Kp.₁₄ 110°. — Verb. C₁₂H₂₁OBr₂. Aus I. mit HBr (D. 1,78, Rohr, 100°, 4 Stdn.). Öl, Kp.₃₅ 94—99°. — Pentan-3-ol-1,5-oxyd, C₅H₁₀O₂ (I, R = H). Aus γ -Pyrone wie oben. Öl, Kp.₁₂ 84°. — p-Nitrobenzoesäureester, C₁₃H₁₃O₅N, Prismen aus verd. A., F. 69—70°. — 3-Chlorpentan-1,5-oxyd, C₅H₉OCl. Mit PCl₅ in Chlf. Leichtfl. Öl, Kp.₁₂ 46°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 237—42. Göttingen, Univ.) LB.

Ernst Koenigs, Willi Weiß und Alexander Zscharn, *Über das γ -Pyridylhydrazin*. In Verb. mit früheren Arbeiten (vgl. KOENIGS, MIELDS u. GURLT, Ber.

Dtsch. Chem. Ges. 57. 1179; C. 1924. II. 978) war die Kenntnis des γ -Pyridylhydrazins erwünscht. Zunächst wurde — analog der Darst. des γ -Aminopyridins — γ -Chlordipicolinsäure mit N_2H_4 kondensiert, aber aus der glatt entstehenden neuen Säure ließen sich die CO_2H -Gruppen nicht ohne Zers. entfernen. Die gesuchte Base kann aber direkt aus γ -Chlorpyridin u. N_2H_4 über das Hydrochlorid erhalten werden. Da sie sehr luftempfindlich u. meist unl. ist, benutzt man zu weiteren Umsetzungen die durch Zerlegung des Hydrochlorids in A. gewonnene Lsg.

Versuche. 4-Pyridylhydrazin-2,6-dicarbonensäure, $C_7H_6O_4N_2$. Aus γ -Chlordipicolinsäure u. N_2H_4 -Hydrat in A. (Rohr, 130—135°, 8 Stdn.). Nach Umfällen aus verd. NH_4OH (Tierkohle) + Essigsäure krystallin. Pulver aus W., Zers. nach Sintern bei 295°, wl. in W., A., ll. in Alkalien u. Mineralsäuren, von sd. Laugen zers. Reduziert Fehlingsche u. ammoniakal. Ag-Lsg. Ba-Salz, Krystallmehl mit $2H_2O$, wl. Hydrochlorid, $C_7H_6O_4N_2Cl$, Nadelbüschel, F. 212° (korr.), ll. in W. — Benzylidenderiv., $C_{11}H_{11}O_2N_2$. Mit Benzaldehyd in sd. Eg., mit W. fällen. Citronengelbes Pulver, F. 278—280° (korr., Zers.), unl. in W., ll. in Alkalien. — γ -Pyridylhydrazinhydrochlorid, $C_6H_8N_2Cl$. Aus γ -Chlorpyridin u. N_2H_4 -Hydrat in A. (Rohr, 100°, 14 Stdn.). Krystalle aus A., F. 238° (korr.), ll. in W., wl. in A. — γ -Pyridylhydrazin, $C_6H_7N_2$. Aus dem vorigen mit absol. $NaOC_2H_5$ -Lsg., Filtrat im Vakuum eindampfen. Zu Spießen erstarrendes Öl, Kp.₁₈ 185—187°, unl. außer in W., A., Aceton (mit diesem reagierend, vgl. unten), färbt sich an der Luft rot u. zieht CO_2 u. W. an. Reduziert k. Fehlingsche u. ammoniakal. Ag-Lsg. Wird von sd. $CuSO_4$ -Lsg. in Pyridin, von sd. salzsaurer $FeCl_3$ -Lsg. in Chlorpyridin übergeführt. Starke Base, bildet auch zweisäurige, aber wenig beständige Salze. Dihydrochlorid, $C_6H_9N_2Cl_2$, citronengelb, F. 252° (korr.), unl. in A.; geht mit W. oder verd. HCl in das Monohydrochlorid über. — Benzaldehyd- γ -pyridylhydrazon, $C_{12}H_{11}N_3$, hellgelbe Prismen aus A., F. 195° (korr.), ll. in A., weniger in Chlf., sonst unl., l. in Säuren. Hydrochlorid, Nadeln. — Aceton- γ -pyridylhydrazon, $C_8H_{11}N_3$, nach Umfällen aus HCl + $NaOH$ gelbliche Prismen aus Bzl., F. 170—171° (korr.), ll. in A., Eg., Chlf., h. Bzl., Mineralsäuren, unl. in W. Besonders geeignet zur Isolierung u. Identifizierung des γ -Pyridylhydrazins; man macht stark alkal., zieht erst mit Ä., dann mit Aceton aus, kocht letztere Lsg. u. verdampft. — Brenztraubensäure- γ -pyridylhydrazon, $C_8H_9O_2N_3$, Krystalle aus W., F. 239—240° (korr., Zers.), ll. in h. W., Alkalien, Mineralsäuren. — 1- γ -Pyridyl-3-methylpyrazolon-(5), $C_8H_9ON_3$. Mit 1 Mol. Acetessigester, $\frac{1}{4}$ Stde. kochen. Gelbe Nadeln aus A., F. 198° (korr.), ll. in w. A., W., verd. Säuren u. Alkalien, unl. in Ä., färbt sich an der Luft braun, gibt mit $AgNO_3$ weißen Nd. Wird von sd. HCl unter Rückbildung von Pyridylhydrazin zers. — Verb. $C_{15}H_{17}O_3N_3$. Mit überschüssigem Acetessigester bei längerem Erhitzen. Gelbe Blättchen aus A., F. 165° (korr., Zers.), zl. in A., Eg., wl. in Bzl., Chlf., unl. in W. Zers. sich allmählich an der Luft. Wird bei längerem Erhitzen mit W. in Acetessigester u. die vorige Verb. gespalten. — γ -pyridylthiocarbazinsäures γ -Pyridylhydrazin, $(C_6H_4N) \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot SH$, $C_6H_7N_3$. Mit CS_2 . Gelbes Pulver aus A., F. 175° (korr.), ll. in W., Eg., weniger in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 316—21.) LB.

Ernst Koenigs, Walter Freigang, Gerhard Lobmayer und Alexander Zscharn, Über Benzol-4-hydrazo- und -azopyridinderivate. Die von KOENIGS, KINNE u. WEISZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1172; C. 1924. II. 977) dargestellten γ -Pyridinazofarbstoffe gleichen so völlig den entsprechenden Azobenzolderiv., daß dem Pyridin-N scheinbar kein auxochromer Charakter zukommt. Um dies einwandfrei zu entscheiden, war die Abwesenheit jeder anderen auxochromen Gruppe erforderlich. Einige Verb. dieser Art haben bereits MARCKWALD u. Mitarbeiter (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1895 [1900]. 36. 1111 [1903]) beschrieben, ohne etwas über ihre färber. Eigenschaften auszusagen. Nach dem Verf. dieser Autoren haben Vf. das Benzol-4-hydrazopyridin (I.) dargestellt u. zum Benzol-4-azopyridin (II.)

oxydiert. Die Lsgg. des letzteren in konz. u. verd. Mineralsäuren gleichen durchaus denen des p-Aminoazobenzols. Da II. außerdem aus schwach saurem Bade auf Wolle u. tannierte Baumwolle aufzieht, so ist der auxochrome Charakter des Pyridin-N erwiesen. Von theoret. Interesse ist, daß die vielfach übliche chinoide Formulierung der tiefgefärbten p-Aminoazobenzolsalz stark an Wahrscheinlichkeit verliert, da II. zu einer Umlagerung nicht befähigt ist. Auch VORLÄNDER u. WOLFFERTS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1229; C. 1923. III. 34) haben diese Hypothese abgelehnt. — Sehr auffallend verhält sich II. gegen konz. HCl. Die erst tiefviolette Lsg. wird beim Erhitzen hellbraun u. liefert das farblose Hydrochlorid des 4'-Chlorbenzol-4-hydrazopyridins (III). Es hat also Red. u. Chlorierung stattgefunden. III. läßt sich leicht zur Azoverb. oxydieren, u. diese reagiert mit HCl wieder wie II. unter B. von 2,4'-Dichlorbenzol-4-hydrazopyridin. Dessen Azoverb. wird von sd. konz. HCl nur zum Hydrochlorid der Hydrazoverb. zurückreduziert ohne weitere Kernchlorierung. Ganz analog verlaufen die Verss. mit HBr. Um zu erfahren, ob Änderungen am Pyridinkern von Einfluß auf diese Rk. sind, wurden das von MARCKWALD u. RUDZIK (l. c.) dargestellte Benzol-4-azo-2,6-lutidin u. seine 3-Carbonsäure untersucht u. bei beiden Verb. dieselben Rkk. mit HCl festgestellt. Diese Wrkg. der HCl, die übrigens schon in anderen Fällen beobachtet worden ist, scheint bei Benzolazopyridinderivv. eine allgemeine Erscheinung zu sein. Andere Autoren haben angenommen, daß sich HCl erst an die Azogruppe anlagere u. dann Umlagerung erfolge. Damit läßt sich aber die einfache Red. des Dichlorbenzolazopyridins nicht ungezwungen erklären, so daß die Frage nach dem Reaktionsverlauf vorläufig offen bleibt.

I. $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4N$. II. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4N$. III. $(p)Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4N$.

Versuche. Benzol-4-hydrazopyridinhydrochlorid, $C_{11}H_{12}N_3Cl$. Aus γ -Chlorpyridin u. Phenylhydrazin in A. (170—180°, 5 Stdn.). Nadeln aus A., F. gegen 255° (korr., Zers.), wl. in k., ll. in h. W. (teilweise Hydrolyse) u. verd. Säuren, zl. in A. An feuchter Luft oxydabel. — Freie Base, $C_{11}H_{11}N_3$ (I). Aus dem vorigen mit NaOH. Aus A., F. 171—172° (korr.), ll. in A., wl. in k., ll. in h. W., zl. in Bzl. Färbt sich an der Luft gelb. Reduziert Fehlingsche u. saure Ag-Lsg. Neigt nicht zur Benzidin- oder Semidinumlagerung. — Benzol-4-azopyridin, $C_{11}H_9N_3$ (II). Aus dem Hydrochlorid von I. am besten mit der berechneten Menge $NaNO_2$ in sd. Eg., mit W. verdünnen u. alkal. machen. Orangerote Blättchen aus A., F. 98 bis 99° (korr.), sd. unzers. oberhalb 300°, meist ll. Lsg. in konz. Säuren tiefviolett, etwas weniger blautichig als die des Aminoazobenzols, mit W. rotbraun, dann gelb. Färbung auf Wolle bräunlichgelb. — 4'-Chlorbenzol-4-hydrazopyridinhydrochlorid, $C_{11}H_{11}N_3Cl_2$. 1. Durch Eintragen von II. in konz. HCl von 70—80°, dann 2—3 Min. kochen, Krystalle in h. W. lösen, mit konz. HCl füllen. 2. Besser durch Sättigen der methylalkoh. Lsg. von II. mit HCl-Gas (starke Kühlung), dann ca. 1/2 Stde. kochen, einengen. Nadeln, F. 243° (korr.), ll. in h. W., A., Säuren. Färbt sich an der Luft rötlich. — Freie Base, $C_{11}H_{10}N_3Cl$ (III). Aus dem vorigen mit verd. NH_4OH . Nadeln aus A., F. 106—107° (korr.), wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. Färbt sich an der Luft u. mit sd. W. braun. Reduziert Fehlingsche u. saure Ag-Lsg. Gibt mit $SuCl_2$ u. HCl p-Chloranilin. — 4'-Chlorbenzol-4-azopyridin, $C_{11}H_9N_3Cl$. Aus III. mit sd. 50%ig. NaOH an der Luft. Orangefarbige Nadeln aus A., F. 99—100° (korr.), swl. in W., sonst ll. Lsg. in konz. Säuren tief blaurot, mit W. orangerot. — 2,4'-Dichlorbenzol-4-hydrazopyridinhydrochlorid, $C_{11}H_{10}N_3Cl_2$. Aus dem vorigen mit sd. konz. HCl bis zur Schmutzigbraunfärbung. Prismen aus A., F. 241—242° (korr.), wl. in k., ll. in h. W. (teilweise Hydrolyse), A., Bzl., Eg., Säuren. — Freie Base, $C_{11}H_9N_3Cl_2$, Nadeln aus A., F. 135° (korr.) nach Sintern bei 120°, ll. in A., Bzl., zl. in Ä., wl. in W. Reduziert h. ammoniakal. Fehlingsche, jedoch nicht saure Ag-Lsg. Gibt mit $SuCl_2$ u. HCl 2,4-Dichloranilin. — 2,4'-Di-

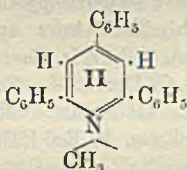
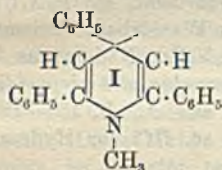
chlorbenzol-4-azopyridin, $C_{11}H_7N_3Cl_2$. Mit sd. 2-n. NaOH an der Luft. Rotbraune Nadeln aus A., F. 110—111° (korr.), meist ll., weniger in Aceton, unl. in W. Lsg. in verd. Säuren hellbraun, in konz. H_2SO_4 tiefrot, beim Erwärmen violett. — *Oxychlorbenzol-4-azopyridin*, $C_{11}H_5ON_3Cl$. Aus derselben Hydrazoverb. mit sd. 50%ig. NaOH erst an der Luft, dann unter Rückfluß. Braune Nadeln aus A., F. 114° (korr.). — *4'-Brombenzol-4-hydrazopyridinhydrobromid*, $C_{11}H_{11}N_3Br_2$. Aus II. mit k. konz. Eg.-HBr (24 Stdn.). Blättchen aus W., F. 227° (korr., Zers.) nach Sintern bei ca. 220°, ll. in A., h. W., verd. Säuren. — *Freie Base*, $C_{11}H_{10}N_3Br$, Nadeln aus A., F. 87—89° (korr.), ll. in A., Ä., Bzl., wl. in k. W., sehr oxydabel unter Braunfärbung. Reduziert Fehlingsche u. ammoniakal. Ag-Lsg. — *4'-Brombenzol-4-azopyridin*, $C_{11}H_7N_3Br$. Mit sd. 50%ig. NaOH. Rote Stäbchen aus A., F. 140 bis 141° (korr.), meist ll., unl. in k. W. Lsg. in verd. Säuren hellbraun, in konz. H_2SO_4 tiefviolett. — *2',4'-Dibrombenzol-4-hydrazopyridinhydrobromid*, $C_{11}H_9N_3Br_3$. Aus dem vorigen mit Eg.-HBr, schließlich kurz auf dem Wasserbad. Prismen aus A., F. 239° (korr.), ll. in h. W., A. — *Freie Base*, $C_{11}H_8N_3Br_2$, Nadeln aus A., F. 104—105° (korr.), sonst wie das Cl-Deriv. — *2',4'-Dibrombenzol-4-azopyridin*, $C_{11}H_7N_3Br_2$. Mit sd. 10%ig. NaOH. Gelbbraune Nadeln aus A., F. 138—139° (korr.), sonst wie das Cl-Deriv. Wird von k. Eg.-HBr oder sd. HCl zur Hydrazoverb. reduziert.

4'-Chlorbenzol-4-hydrazo-2,6-lutidinhydrochlorid, $C_{13}H_{13}N_3Cl_2$. Durch Einleiten von HCl-Gas in die k. methylalkoh. Lsg. des Benzolazolutidins, schließlich kurz kochen, einengen. Tafeln, F. 276° (korr.), ll. in h. W., A. verd. Säuren. — *Freie Base*, $C_{13}H_{14}N_3Cl$, Nadeln aus A., F. 82° (korr.), wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., oxydabel unter Rotfärbung. Reduziert Fehlingsche u. saure Ag-Lsg. — *4'-Chlorbenzol-4-azo-2,6-lutidin*, $C_{13}H_{13}N_3Cl$. Mit sd. 2-n. NaOH. Orangefarbige Nadeln aus CH_3OH , F. 99—100° (korr.), unl. in W., sonst ll. Lsg. in konz. Säuren tiefrot bis violett, mit W. orangefot. — *2',4'-Dichlorbenzol-4-hydrazo-2,6-lutidinhydrochlorid*, $C_{13}H_{11}N_3Cl_3$. Aus dem vorigen mit HCl-Gas in CH_3OH . Prismen aus A., F. 246° (korr.), ll. in h. W. A., Bzl., Eg., Säuren. — *Benzol-4-azo-2,6-lutidin-3-carbonsäurenitrat*, $C_{14}H_{14}O_5N_4$. Aus Benzolhydrazolutidincarbonsäure (vgl. MICHAELIS u. VON AREND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 515 [1903]) durch vorsichtiges Erwärmen mit 2-n. HNO_3 bis zur Trübung, nach Erkalten von roten Flocken filtrieren. Rote Tafeln aus W., Nadeln aus A., F. 98—99°, zl. in W., A., Eg., unl. in Ä., Bzl. Lsg. in konz. H_2SO_4 u. HNO_3 tiefrot, in HCl tiefviolett. — *Nitrobenzol-4-azo-2,6-lutidin-3-carbonsäure*, $C_{14}H_{12}O_4N_4$. Durch längeres Erhitzen (Wasserbad) bei der Darst. des vorigen bilden sich reichlich rote Flocken. Diese liefern aus CH_3OH dunkelrotviolette, grünglänzende Kryställchen, die oberhalb 300° schm., ll. in A., Eg., swl. in W. Lsg. in konz. Säuren rot bis rotgelb. — *4'-Chlorbenzol-4-hydrazo-2,6-lutidin-3-carbonsäurehydrochlorid*, $C_{14}H_{15}O_4N_4Cl$. Aus obigem Nitrat mit HCl-Gas in CH_3OH (Kältemischung). Nach Waschen mit Ä. Nadeln, F. 293°, zl. in W., A. Lsg. in HCl u. H_2SO_4 hellgelb, in HNO_3 rot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 321—33. Breslau, Univ.)

LINDENBAUM.

K. Ziegler und F. A. Fries, *Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs*. IV. *Über N-Methyl-polyaryl-dihydropyridyle*. Vorl. Mitt. (III. vgl. S. 917.) Um zu Dihydropyridylradikalen mit dreiwertigem Kohlenstoff zu gelangen, wurden die Unterss. zunächst bei dem am leichtesten zugänglichen *2,4,6-Triphenylpyridin* begonnen. *Dimethylsulfat* lagert sich bei 100° sehr rasch an das Triphenylpyridin unter B. von *N-Methyl-2,4,6-triphenyl-pyridiniummethylsulfat*, aus dem zahlreiche andere Salze des *N-Methyl-2,4,6-triphenyl-pyridiniums* gewonnen wurden. Diese quartären Salze neigen stark zur Abspaltung der Addenden in der Wärme. Bei dem *2,3,5,6-Tetraphenyl-* u. dem *Pentaphenylpyridin* ist die Anlagerungsfähigkeit für Dimethylsulfat genau dieselbe wie bei dem Triphenylpyridin. Bei der Einw. von Zinkstreifen

oder Magnesiumspänen auf das *N-Methyl-2,4,6-triphenyl-pyridiniumchlorid* wird die Oberfläche des Metalls mit einer dunkelblauen Schicht überzogen. Durch Zugabe eines mit W. nicht mischbaren organ. Lösungsm. wird die Rk. zur B. dieses freien Radikals befördert. Bei Luftzutritt erfolgt rasch u. vollständig Entfärbung. Am besten wirkt *Essigester* im Sinne der Reaktionsbeschleunigung. Zur gleichen Verb. kommt man durch Einw. von *Magnesiumbrombenzol* auf *N-Methyl-2,4,6-triphenyl-pyridiniumchlorid*, während die Elektrolyse letzteren Salzes in wss. Lsg. an der Kathode zur Ausscheidung unl. blauer Flocken führt. Auf Grund dieser Bildungsweisen begründen Vff. die Konst. des wenig assoziationsfähigen oder gar völlig monomolekularen Radikals *N-Methyl-2,4,6-triphenyl-dihydropyridyl* (I). Vff. diskutieren noch die vielleicht zu erwartende Entgegnung, daß diese Radikale Pyridiniumradikale (II) mit vierwertigem Stickstoff sein könnten.



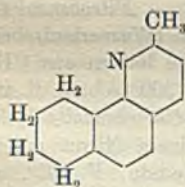
Versuche: *N-Methyl-2,4,6-triphenyl-pyridinium-methylsulfat*, $C_{25}H_{23}NSO_4$, wird dargestellt durch Erwärmen von *Triphenyl-pyridin* mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge *Dimethylsulfat* auf 100° . Nach 1 Stde.: dicke Schmelze, später Krystall-

kuchen, den man mit einem Vielfachen des Gewichts an W. auskocht. Aus den wss. Auszügen gewinnt man das Salz durch wiederholtes Eindampfen in großen, derben Krystallen (Ausbeute etwa 75%); F. 101° (mit Krystallwasser) u. nach dem Wiedererstarren F. 174° u. Zers. — *Saures Chlorid des N-Methyl-2,4,6-triphenyl-pyridiniums*, $C_{24}H_{20}NCl$, $HCl + 2H_2O$, F. $118-120^\circ$, endgültiger F. 143° u. Zers. — *Neutrales Chlorid*, $C_{24}H_{20}NCl + 2\frac{1}{2}H_2O$, große derbe Krystalle aus h. W. — Mit Bromkalium u. Jodkalium-Lsgg., mit Überchlorsäure u. mit Salpetersäure bilden sich die entsprechenden wl. Salze. Ll. ist das Sulfat, wl. das Zn- u. Hg-Chlorid-Doppelsalz. Besonders charakterist. ist das Permanganat, $C_{24}H_{20}NMnO_4$, ein violettrottes Krystallpulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 242—48. Frankfurt a. M., Univ.) HORST.

Josef Lindner und Alfred Siegel, Verlauf der Chinaldinsynthese bei den Tetralylaminen. Das *7,8-Tetramethylenchinaldin*. (Vgl. LINDNER, DJULGEROWA u. MAYR, Monatshefte f. Chemie 44. 337; C. 1924. II. 1100.)

Die Synthese des *7,8-Tetramethylenchinaldins* (Konst. nebenst.) erfolgte aus α -Tetralylamin. Nitrierung des Tetralins ging ganz nach SCHROETER (LIEBIGS Ann. 426. 17; C. 1922. I. 556) vor sich, wobei sorgfältige Kühlung sehr wichtig ist, Trennung der beiden Nitroverb. durch fraktionierte Vakuumdest. u. Krystallisation. Die Red. gelang schlecht mit Sn u. HCl, leicht in alkoh. Lsg. mit Fe in Ggw. von $CaCl_2$ (vgl. KNUEPPEL, LIEBIGS

Ann. 310. 75; C. 1900. I. 261). Chinaldinisierung wurde wie in der vorigen Arbeit (l. c.) ausgeführt. Reinigung des aus dem Vakuumdestillat ($175-200^\circ$) gewonnenen Pikrats am besten durch Lösen in Chlf. u. Fällen mit CCl_4 . — *Benzoyl- α -tetralylamin*, $C_{17}H_{17}ON$, Nadeln, F. 154° . — *7,8-Tetramethylenchinaldin*, $C_{14}H_{15}N$, oft konz. gruppierte Nadeln (aus PAc.), F. 55° , unl. in W., äußerst ll. in organ. Lösungsmm. *HCl-Salz*, $C_{14}H_{15}N \cdot HCl$, büschelförmige Krystalle (aus alkoh. Lsg. bei Zutritt von Ä.-Dampf), Dunkelfärbung gegen 230° , F. 236° , ll. in W. *HBr-Salz*, $C_{14}H_{15}N \cdot HBr$, Nadeln (aus A.) oder Stäbchen mit abgeschragten Enden (in obiger Weise), allmählich dunkel bei 300° , F. $309-310^\circ$, in W. l. ca. $2\frac{1}{2}\%$. *HJ-Salz*, gelbliche Nadeln u. Stäbchen (aus A.), Dunkelfärbung u. Zers. ca. 190° , l. in W. ca. 1% . *Pikrat*, gelbe mkr. abgeschragte Prismen, F. 199° . In den Lsgg. gibt $K_4Fe(CN)_6$ schwach gelb-

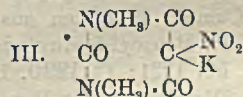
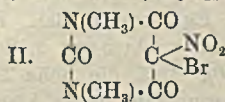
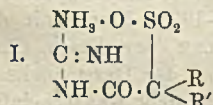


lichen Nd., HgCl_2 massige Fällung feiner Nadeln, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gelben, nach einiger Zeit braun werdenden Nd. (Monatshefte f. Chemie 46. 225—29. Innsbruck, Univ.) SP.

Josef Lindner und **Max Stauer**, *Verlauf der Chinaldinsynthese bei β -Aminotetralin*. II. Teil. (I. vgl. LINDNER, DJULGEROWA u. MAYR, Monatshefte f. Chemie 44. 337; C. 1924. I. 1100. Vgl. auch vorst. Ref.) Trennung der beiden Chinaldinderivv. aus β -Aminotetralin ließ sich über die Jodide annähernd quantitativ durchführen. Während 6-Aminokairolin nur das anguläre Chinaldinderiv. liefert (vgl. LINDNER, Monatshefte f. Chemie 42. 421; C. 1922. III. 723), entstanden aus β -Aminotetralin 65% vom angulären u. 35% vom linearen, also etwa umgekehrt wie bei der Chinolinrk. (vgl. v. BRAUN u. GRUBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1710; C. 1922. III. 554). Es scheint daher im Tetrahydronaphthalin der aliph. Ring keine bestimmte dirigierende Wrkg. auf die Anlagerung eines weiteren aromat. Ringes auszuüben. Theoret. Erörterungen unter Heranziehung therm. Beziehungen führen zu dem Schlusse, daß die Versuchsergebnisse mit der Kekulé'schen Benzolformel u. mit der von LINDNER früher versuchten Interpretierung derselben vereinbar sind, obgleich die erwartete B. eines stabilen Cyclohexanringes im Tetralinmol. nicht nachgewiesen werden konnte.

Experimenteller Teil. *Jodid der angulären Base*, in W. bei gewöhnlicher Temp. nur zu 1/2% l., aus dem Nd., der in der HCl-Lsg. der gemischten Basen durch KJ entsteht, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus W. rein. Ll. in A., daraus durch Ä. in gelben Nadelchen gefällt. Bei 200° Dunkelfärbung, etwas höher Sintern. *Pikrat der angulären Base*, l. in h. A. 2,1%, in k. A. 0,15%. *Pikrat der linearen Base*, l. in h. A. 1,2%, in k. A. 0,2%. — α' -Methyl- α -anthrapyridin, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$, aus 6,7-Tetramethylenchinaldin nach v. BRAUN u. GRUBER (l. c.) unter Anwendung eines CO_2 -Stromes hergestellt, kleine, anscheinend gut spaltbare Blättchen (aus PAe.), F. 129°, ll. in Ä., A., Chlf., CS_2 , Essigester, weniger l. in PAe. Die Lsgg. zeigen starke grünliche oder violette Fluorescenz. *HCl-Salz*, Bündel feiner Nadeln (bei Einw. von HCl auf die äth. Lsg. der Base) von starker Gelbfärbung, Dunkelfärbung 196°, F. gegen 200°. *Pikrat*, Nadeln oder wetzsteinförmige Krystalle, F. 216°, wl. in Chlf. — Bei Oxydation des vorigen mit CrO_3 in Eg. konnte kein *Methylanthrpyridinchinon* gewonnen werden, nur neben unveränderter Substanz *Anthrapyridinchinon*, vermutlich aus zunächst entstandener Chinoncarbonsäure bei der Vakuumdest. gebildet. (Monatshefte f. Chemie 46. 231—40. Innsbruck, Univ.) SPIEGEL.

Rudolf Andreasch, *Über Carbamid- und Guanidinderivate der Sulfosettsäuren*. III. Mitt. (II. vgl. Monatshefte f. Chemie 45. 1; C. 1924. II. 2642.) α -Brompropionylguanidin. Aus Guanidinhydrochlorid u. α -Brompropionylbromid (Rohr, 105—106°). Die alkoh. Lsg. liefert mit H_2PtCl_6 das *Bromoplatinat*, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3, \text{HBr}]_2\text{PtBr}_4$, rote körnige Krystalle, zl. in W. — *Guanido- α -sulfopropionsäure*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$ (I., R = H, R' = CH_3). Aus dem vorigen (nach Auspumpen des überschüssigen HBr u. Zusatz in 1 Mol. KOH) mit K_2SO_3 (Wasserbad). Tafeln aus W., F. 306° (Zers.) nach Sintern bei 295°, fast unl. in A. Die wss. Lsg. reagiert neutral wie die der Guanidosulfoessigsäure (I. Mitt.). — α -Brombutyrylguanidin. Aus α -Brombutyrylbromid. *Hydrobromid*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, HBr, Prismen aus A. *Bromchloroplatinat*, $(\text{C}_2\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{Br}_2)_2\text{PtCl}_4$, granatrote Prismen. — *Guanido- α -sulfobuttersäure*, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$ (I., R = H, R' = C_2H_5),

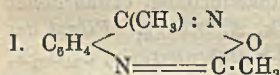


Nadeln aus W., F. 314° (Zers.) nach Sintern bei 300°, in wss. Lsg. neutral. — α -Brom-i-butyrylguanidin. Aus α -Brom-i-butyrylbromid. *Bromoplatinat*, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2, \text{HBr}]_2\text{PtBr}_4$, granatrote Prismen. — *Guanido- α -sulfo-*

i-buttersäure, $C_4H_8O_2$ (I., R u. R' = CH_3), Prismen aus W., F. 168°, in wss. Lsg. neutral. — *Propionamid- α -sulfonsaures* NH_4 , $CH_3 \cdot CH(SO_3NH_4) \cdot CONH_2$. Aus α -Brompropionamid u. $(NH_4)_2SO_4$ in sd. W. Rhomb. Tafeln aus W., sll. in W. (neutral), swl. in A. — *Butyramid- α -sulfonsaures* K, $C_2H_5 \cdot CH(SO_3K) \cdot CONH_2 + H_2O$. Aus α -Brombutyramid u. K_2SO_4 in sd. W., stark einengen, mit A. auskochen. Mkr. Nadeln aus verd. A., sll. in W., zl. in sd. A., Aceton. — *NH₄-Salz*, $C_4H_9O_4N_2S$. Ebenso mit $(NH_4)_2SO_4$. Prismen aus W. — *i*-Butyramid- α -sulfonsaures NH_4 , $(CH_3)_2C(SO_3NH_4) \cdot CONH_2$. Aus α -Brom-*i*-butyramid. Prismen oder Tafeln aus W. — *Bromdimethyldilitursäure* (II.) wird von K_2SO_4 reduziert zu *dimethyldilitursäurem* K, $C_6H_8O_5N_2K$ (III.), gelbe Krystalle. — Im Gegensatz zu BILTZ u. SEDLATSCHECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 339; C. 1924. I. 1202), welche ein *dimethyldilitursäures* Na mit 4H₂O beschreiben, erhielt Vf. ein Salz mit 1H₂O, dünne Plättchen. (Monatshfte f. Chemie 46. 23—30. 1925. Graz, Bundes-Handelsakademie.)

LINDENBAUM.

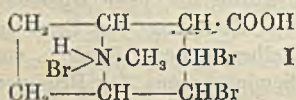
Jakob Meisenheimer und Otto Senn, Über Acylindazole. Wenn die von MEISENHEIMER u. DIEDRICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1715; C. 1924. II. 2472) für die Oxydation des 4,5-Benzo-7-methyl-[hept-1,2,6-oxdiazin] gegebene Erklärung (B. eines 3-Oxyderiv.) richtig war, so durfte sich das 4,5-Benzo-3,7-dimethyl-[hept-1,2,6-oxdiazin] (I., nach alter Auffassung „1-Acetyl-3-methylindazol“) nicht mit demselben Agens oxydieren lassen. I. wurde nach BISCHLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1902 [1893]) dargestellt; gleichzeitig gebildetes



o-Acetaminoacetophenonoxim wird von konz. H_2SO_4 leicht in I. übergeführt. I. ist tatsächlich gegen Benzopersäure sehr widerstandsfähig, da es nach tagelanger Einw. zum großen Teil noch unverändert ist. Dagegen wird es von $KMnO_4$ in verd. H_2SO_4 sehr leicht oxydiert, wobei als Hauptprod. *o*-Acetaminoacetophenon (II.) entsteht. Mit der Indazolformel ist der Oxydationsverlauf bei der Stabilität des Indazolringes nicht vereinbar. Gegen verd. H_2SO_4 allein ist I. recht beständig.

Es ist auffallend, daß v. AUWERS u. FRESE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1369; C. 1925. II. 1160) das Benzoylhydrazon des 2,6-Dinitrobenzaldehyds nicht unter Abspaltung von HNO_2 in 1-Benzoyl-4-nitroindazol überführen konnten, während der Ringschluß glatt gelingt, wenn an Stelle des Benzoyls ein Alkyl oder Aryl steht. Vf. versuchten das *o*-Chlorbenzaldehydbenzoylhydrazon in 1-Benzoylindazol überzuführen, doch erwies sich dasselbe gegen HCl-absplattendes Mittel als sehr beständig. Trägt dasselbe Hydrazon aber ein NO_2 in p zum Cl, wodurch letzteres beweglicher wird, so gelingt der Ringschluß, obwohl nicht sehr leicht. — *o*-Chlorbenzaldehydbenzoylhydrazon, $C_{14}H_{11}ON_2Cl$. Aus den Komponenten durch Schütteln in wss. Suspension. Nadeln aus A., F. 192°, zwl. H_2SO_4 -Lsg. dunkel, mit W. fällt 2,2'-Dichlorbenzalazin (aus A., F. 142°) aus. Mit K_2CO_3 , KJ u. Naturkupfer C in sd. Cumol wurden Cl-haltige rotbraune Nadeln, F. gegen 240° (Zers.), erhalten. — 2-Chlor-5-nitrobenzaldehydbenzoylhydrazon, $C_{14}H_{10}O_5N_2Cl$. Aus den Komponenten in A. Nadeln aus Aceton, F. 135—138°, wl. Beständig gegen Alkalien. — 1-Benzoyl-5-nitroindazol, $C_{14}H_9O_5N_2$. Aus dem vorigen mit K_2CO_3 , KJ u. Naturkupfer C in sd. Cumol. Blättchen aus Bzl., Eg., wieder Bzl., F. 192—193°. Ident. mit dem stabilen Benzoyl-5-nitroindazol von v. AUWERS u. SCHWEGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1221; C. 1920. III. 350). Daß die hohe Temp. bei der Darst. vielleicht eine Wanderung des Benzoyls verursacht haben könnte, ist nicht wahrscheinlich, da nach v. AUWERS (S. 665) die 1-Acylindazole die stabilen Isomeren darstellen. — Diese Synthese ist ein neuer Beweis gegen die frühere falsche Auffassung der 1-Acylindazole. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 199—202. 1925. Tübingen, Univ.) Lb.

Hans Lindemann und Hermann Heinemann, *Über das sogenannte Ekgonidin-dibromid Einhorns*. Durch Einw. von Br auf *Ekgonidinhydrochlorid* in sd. Eg. gewann EINHORN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2874 [1890] eine Verb., die er als Hydrobromid des Ekgonindibromids (I) auffaßte. Es zeigte sich indessen, daß diese Verb. nicht aus dem *Hydrobromid des Ekgonidins* erhalten werden kann, ferner, daß sie Cl-haltig ist u. zwar kommt auf 2 Br ein Cl. Es liegt das *Hydrobromid des Ekgonidinchlorobromids* vor. Seine B. ist so zu erklären, daß das Br aus der HCl Cl in Freiheit setzt, das mit weiterem Br zu Chlorbrom zusammentritt. Während sich Br nicht an die Doppelbindung des Ekgonidins anzulagern vermag, verläuft die Addition des BrCl glatt. Daher erhält man auch aus dem Perbromid des Ekgonidinhydrobromids in Ggw. von HCl die Einhornsche Verb.



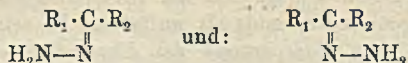
Versuche. Zur Reindarst. von *Ekgonidin* aus techn. Rohmaterial eignet sich am besten der Weg über das *Perbromid des Hydrobromids*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}_3$, aus Eg. oder Nitrobenzol umkrystallisierbar. Geht beim Behandeln mit W. oder A.,

am glattesten aber mit Aceton in *Ekgonidinhydrobromid* über. — *Perbromid des Ekgonidinhydrochlorids*. F. unscharf bei 122°. Verhält sich gegen Aceton wie das Hydrobromid, jedoch entsteht ein Gemisch von Ekgonidinhydrochlorid u. -bromid. Reines Hydrochlorid erhält man nur bei der Zerlegung des Perbromids mit Ag. Das Perbromid des Hydrochlorids liefert in sd. Eg. *3-Brom-4-chlortropan-2-carbonsäurehydrobromid*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NClBr}_2$, wobei die Anwesenheit eines 2. Mol. Br förderlich ist. Beim Eindunsten der Eg.-Lsg. scheidet sich dann das *Perbromid* in braunroten Krystalldrusen ab, das mit Aceton zerlegt wird. Sonnenlicht ist dabei zu vermeiden, da sonst stürmische Rk. unter tiefgreifender Zers. Aus W. nach Entfärbung mit SO_2 Säulen oder dicke Platten mit Krystallwasser, das aber schon beim Waschen mit Aceton abgegeben wird. F. 194°, wl. in absol. A. oder Eg. Beim längeren Kochen mit wasserhaltigem Eg. Halogenabspaltung. Beim Umlösen aus verd. HCl wird HBr teilweise verdrängt. — *3-Brom-4-chlortropan-2-carbonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NBrCl}$, durch Schütteln der k. wss. Lsg. des Salzes mit Ag_2CO_3 . F. 168°, wl. in A., unl. in Bzl., Bzn., ll. in Eg. — *Hydrochlorid*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}_2\text{Br}$, aus verd. HCl oder wasserhaltigem Eg. F. 214°, wl. in abs. A. — *Chloroplatinat*, $(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}_2\text{Br})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, aus verd. HCl gelbrote Krystalle vom F. 250° (Zers.). — *Chloraurat*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}_2\text{BrAuCl}_3$, aus verd. HCl gelbe Nadeln oder Schuppen vom F. 214°. — Durch Red. des 3-Brom-4-chlortropancarbonsäurehydrobromids mit SnCl_2 u. HCl bei 100° wird *Ekgonidin* regeneriert. (LIEBGS Ann. 447. 85–96. Braunschweig, Techn. Hochschule.)

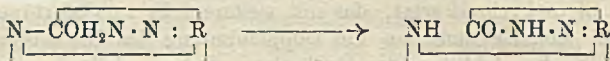
ONLE.

Hermann Leuchs und Wilhelm Schmieder, *Über den Abbau von Derivaten der Brucinonsäure. Über Strychnosalkaloide*. 46. (45. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1729; C. 1926. I. 405.) *Brucinonsäure* liefert leicht das *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{N}_4$, den-entsprechenden *Äthylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{N}_4$, u. das *Hydrazid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_6$, in krystallisierter Form; das *Azid* ist dagegen amorph u. gibt bei der Verkochnung ein amorphes Prod., das annähernd dem Hydrat $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_4$ entspricht, neben geringen Mengen gelblicher Nadeln, die nicht das erwartete Prod. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_4$ waren. — Das *Semicarbazon der Brucinonsäure* wurde in analoger Weise über den *Äthylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{N}_6$, u. das *Hydrazid*, $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_7\text{N}_7$, in das *Azid* übergeführt, die alle krystallisiert waren. Letzteres liefert bei der Verkochnung als Hauptprod. das *Semicarbazid* des früher beschriebenen *Ketonhydrats*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_2$. — Vom *Hydrazon der Brucinonsäure* sind 2 isomere Monoester bekannt: I, ll. in A., F. 182°, $[\alpha]_D^{18} = +295,8^\circ$; II, wl. in A., F. 250°, $[\alpha]_D^{25} = -171^\circ$. Das *Hydrazid* aus I zeigt F. 188 bis 210° u. $[\alpha]_D = +380^\circ$, das jetzt gewonnene aus II F. 220–230° u. $[\alpha]_D^{30} = -84,1^\circ$. Bei der Verkochnung des aus dem Hydrazid von II bereiteten *Azids* ent-

steht das gleiche *Ketonhydrat*, $C_{21}H_{20}O_6N_2$, wie aus Hydrazid I. Daraus folgt, daß die Isomerie der Reihen I u. II in der räumlichen Anordnung der Hydrazongruppe gemäß:



begründet ist u. die früher gleichfalls erörterte Möglichkeit einer Umlactamisierung nach dem Schema:



nicht zutrifft. Auch die beiden *Hydrazonester* I u. II liefern mit HNO_2 denselben *Brucinonsäureäthylester*. Aus dem Hydrazonester II wurde die neue *Hydrazonsäure* II mit $[\alpha]_D = -121^\circ$ erhalten. Die durch den Übergang von Ester zur Säure bedingte Drehungsänderung ist also in beiden Reihen nahezu gleich u. vom gleichen (+) Vorzeichen. — Auch die Derivv. des Semicarbazons der Brucinonsäure gehören auf Grund ihrer hohen Rechtsdrehung der gleichen Reihe an, wie die Hydrazonderivv. I. Auch hier dreht das Hydrazid um 108° stärker rechts als der Ester. Die hohen Drehungen werden also hier in der Hauptsache durch die Hydrazon- u. Semicarbazongruppe bedingt.

Versuche. *Phenylhydrazon der Brucinonsäure*, $C_{20}H_{30}O_7N_4$, aus Eg. feine Nadeln vom F. $225-228^\circ$ unter vorheriger Gelbfärbung u. Sintern von 215° ; fast unl. in W., Chlf., swl. in h. A., unl. in verd. HCl. Mit H_2SO_4 u. Ferrisalzern blaviolette Lsg. mit blauem Ablauf. — *Äthylester des Phenylhydrazons*, $C_{31}H_{52}O_7N_4 + H_2O$, aus gewöhnlichem A. Nadeln vom F. $186-188^\circ$, sl. in Chlf., l. in h. A., zl. in h. Aceton, unl. in $NaHCO_3$ -Lsg. u. verd. HCl. Farbkr. wie vorst. Verb. — *Phenylhydrazon des Brucinonsäurehydrazids*, $C_{25}H_{52}O_3N_6$, aus gewöhnlichem A. haarfeine Nadeln vom F. $195-204^\circ$, fast unl. in h. W., wl. in w. Chlf., l. in verd. HCl, mit NH_3 amorph fällbar. — *Semicarbazon des Brucinonsäureäthylesters*, $C_{20}H_{31}O_8N_5 + 3H_2O$, aus viel W. domat. Prismen u. Säulen vom F. $192-196^\circ$ (Aufschäumen), aus A. Nadeln vom F. $186-190^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +231^\circ$ (Eg.), wl. in Aceton, ll. in Eg., unl. in k. verd. Laugen, l. im großen Überschuß verd. HCl. — *Semicarbazon des Brucinonsäurehydrazids*, $C_{24}H_{29}O_7N_7 + 3H_2O$, aus viel W. feine, seidenglänzende Nadeln vom F. $250-260^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +339^\circ$ (Eg.), ll. in Eg., wl. in A., swl. in Aceton, Chlf., unl. in n. Lauge, ll. in verd. HCl unter nachheriger Abscheidung des Hydrochlorids in feinen Nadeln; klar l. in verd. HNO_3 . Das daraus erhaltene *Azid* bildet oktaederähnliche Kristalle oder Sterne vom F. $220-225^\circ$ (Aufschäumen). Das durch Abbau dieses Azids erhaltene *Semicarbazon*, $C_{22}H_{25}O_6N_5$, ist ident. mit dem aus dem Keton $C_{21}H_{22}O_6N_2$ erhältlichen Semicarbazon. Aus W. Prismen u. Oktaeder mit $3H_2O$ vom F. 235° (Aufschäumen), $[\alpha]_D^{20} = +322,7^\circ$ bzw. $[\alpha]_D^{30} = +304,5^\circ$ (Eg.), unl. in n. Laugen u. n. HCl, l. in 5-n. HCl, ll. in Eg., zl. in h. A., Chlf., CH_3OH . — *Hydrazon II der Brucinonsäure*, $C_{23}H_{26}O_7N_4$, aus gewöhnlichem A. flache Prismen u. Nadeln vom F. 236° (Aufschäumen), ll. in n. $NaHCO_3$ -Lsg., n. HCl, n. Acetatlg., zl. in Chlf., Eg., wl. in Essigester, W. $[\alpha]_D^{20} = -121^\circ$ (Eg.). — *Hydrazid aus Hydrazon II des Brucinonsäureesters*, $C_{25}H_{29}O_6N_6$, aus CH_3OH spitzige Blättchen vom F. $220-230^\circ$ (Aufschäumen), ll. in W. $[\alpha]_D^{30} = -84,1^\circ$ (W.), $[\alpha]_D^{20} = -56,3^\circ$ (Eg.). Beim Abbau des Hydrazids resultierte das Keton $C_{21}H_{22}O_6N_2$, aus Eg. kurze derbe Prismen von $[\alpha]_D^{26} = +3,1^\circ$ bzw. $+6,0^\circ$ (Eg.). *Oxim*, $C_{21}H_{23}O_6N_3$, aus W. Nadeln oder lange flache Prismen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 276-83. Berlin, Univ.)

OHLE.

H. Hérissey und J. Cheymol, *Über die aus Gein erhaltenen Zucker*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 384; C. 1925. I. 1749.) Die Gewinnung u. Charakterisierung von *d-Glucose* u. *l-Arabinose* durch Spaltung des Geins mit u.

verd. H_2SO_4 werden beschrieben. — Der bei der Spaltung mit Gease erhaltene Zucker ist in der Tat ident. mit *Vicianose*. F. 205—210° (bloc MAQUENNE), $[\alpha]_D = +38^\circ 98'$ nach vorhergehender Multirotation, Mol.-Gew. (jodometr.) 307,3. Nach Spaltung mit verd. Mineralsäure dreht die Fl. wie ein äquimolekulares Gemisch von d-Glucose u. l-Arabinose. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 565—66. 1925.) LB.

H. Munro Fox, *Chlorocruorin, ein mit Hämoglobin verwandtes Pigment*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 1. 204; C. 1925. II. 1289.) Das von RAY LANKESTER 1867 in Polychätenwürmern aufgefundene Blutpigment Chlorocruorin ist rot in konz., grün in verd. Lsgg. Es existiert in einer oxydierten u. einer reduzierten Form, deren Absorptionsspektren Analogien mit denen der entsprechenden Formen des Hämoglobins zeigen. Die oxydierte kann durch Vakuum oder durch lebendes Gewebe reduziert, dann durch Luft wieder oxydiert werden. Die Affinität zu O_2 ist geringer als bei Hämoglobin, steigt mit wachsendem pH-Werte. Verschiedene Chlorocruorine unterscheiden sich in dieser Affinität, die von Myxiola über Spirographis zu Sabella u. Branchiomma sinkt; nur das Pigment der ersten ist bei n. atmosphär. Druck mit O gesätt. Sowohl die Absorptionsbanden des Oxy- als des reduzierten Chlorocruorins sind im Vergleich zu denen der entsprechenden Hämoglobine gegen das rote Ende des Spektrums verschoben. Außerdem zeigt das Oxychlorocruorinspektrum höheren Wert des Absorptionsverhältnisses α/β u. niedrigeren von γ/γ' u. ein besonderes schmales Band im sichtbaren Teile zwischen β u. γ . Die verschiedenen Chlorocruorine unterscheiden sich in der Wellenlänge von α . Das Stokessche Band des mit Hydrosulfit reduzierten Chlorocruorins hat eine Spitze mit Nebenspitzen an jeder Seite. Die Affinität für CO ist größer als diejenige für O_2 . Die Spannen wechseln bei den einzelnen Chlorocruorinen, bleiben aber stets geringer als bei den Hämoglobinen; Licht wirkt auf die CO-Verbb. jener stärker als auf CO-Hämoglobin. *Metachlorocruorin* unterscheidet sich spektrograph. erheblich vom Methämoglobin, *Chlorocruorohämatin* in saurer u. in alkal. Lsg. ebenfalls von den Hämatinen, während in äth.-essigsaurer Lsg. die Banden lediglich nach Rot verschoben erscheinen. Nur der letzte Unterschied erscheint auch beim *Chlorocruorochromogen* gegenüber Hämochromogen; bei jenem nehmen die Banden nur allmählich ihre endgültige Lage ein. NH_3 -Chlorocruorochromogen hat seine α -Bande auf anderer Wellenlänge als die von ANSON u. MIRSKY (vgl. Journ. of Physiol. 60. 221; C. 1925. II. 1288) untersuchten NH_3 -Chromogene, woraus auf eine Verschiedenheit der Hämatin-Gruppe zu schließen ist. Diese enthält zwar Fe, aber an einem anderen *Porphyryn* als beim Hämoglobin. Auch in dem sonst ähnlichen Spektrum jenes Porphyrins sind die Banden gegenüber Hämatoporphyrin nach Rot verschoben. (Proc. Royal Soc. London Serie B 99. 199—220. 1 Tafel. Cambridge.) SP.

Hans Pringsheim, *Über die Chemie komplexer Naturstoffe*. Zusammenfassende Darst. der Fortschritte der Kohlenhydrat- u. Eiweißchemie vom Standpunkt des Vf. (Naturwissenschaften 13. 1084—90. 1925. Berlin.) OHLE.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

Ernst Waldschmidt-Leitz, *Strukturelle Fragen der Proteinchemie im Lichte enzymatischer Forschung*. (Naturwissenschaften 14. 129—33. — C. 1926. I. 1664.) HS.

Richard Willstätter, Wolfgang Grassmann und Otto Ambros, *Blausäure-Aktivierung und —Hemmung pflanzlicher Proteasen*. II. Abhdlg. über pflanzliche Proteasen. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 138. 184; C. 1924. II. 1802.) *Papain* vermag wohl Gelatine, nicht aber Peptone zu spalten; durch Behandlung mit HCN wird es für Spaltung der Peptone befähigt. Genuines Eialbumin wird nur durch Papaincyanhydrin angegriffen. Bei der Untersuchung weiterer pflanzlicher Proteasen ergab sich, daß die bisher untersuchten sämtlich durch HCN beeinflußt werden,

u. zwar teils aktiviert, teils aber gehemmt werden. Die Protease der Ananas, das *Bromelin*, entspricht dem Papain, während die *Protease der Kürbisfrucht* von ihm verschieden ist.

Bromelin spaltet Gelatine ohne Aktivator; durch Zusatz von HCN wird die Wrkg. gesteigert, jedoch ist die Steigerung geringer als bei Papain u. beträgt etwa 50%. Während Papain auf Albuminpeptone nicht einwirkt, werden diese Peptone von Bromelin angegriffen, allerdings nur schlecht; HCN steigert auch die Wrkg. von Bromelin gegen Peptone stark. Beide Enzyme werden auch durch H₂S aktiviert, wobei Gelatinespaltung nur gering, dagegen die Peptonspaltung stark gefördert wird.

Bromelin steht dem Papain nahe. — Abweichend von Papain verhält sich Kürbisprotease, die durch HCN und noch mehr durch H₂S gehemmt wird. Sie wirkt auf Gelatine am besten schwach alkal. Rk., während Papain u. Bromelin schwach saures (p_H = 5) Optimum zeigen; die Peptonspaltung durch Kürbisprotease erfolgt am besten bei p_H = 6,3. Kürbisprotease kann an Tonerde am besten bei schwach saurer Rk. adsorbiert werden, während Papain nur in schwach ammoniakal. Lsg. adsorbierbar ist. Fibrin wird durch nichtaktiviertes Papain nur unvollständig peptonisiert, während Kürbisprotease in verhältnismäßig kurzer Zeit das Fibrin fast quantitativ auflöst. Es scheinen also im Fibrin Bindungen vorhanden zu sein, die von Kürbisprotease, nicht aber von Papain gel. werden.

Versuche. *Protease aus Ananas sativus* (Bromelin) wurde durch Auspressen der Früchte in Lsgg. gewonnen, die neben viel Zucker wenig koagulierbares Eiweiß enthalten. 2 cem Saft spalten 0,4 g Gelatine + 1 cem m/5 Dinatriumcitrat in 10 cem Gesamtvolumen bei 40° so, daß z. B. in 1 Stde. eine Aciditätszunahme von 0,68 cem 1/5-n. KOH beobachtet wurde u. nach 4, 24 u. 41 Stdn. bzgl. 1,00, 1,80, 2,04 cem 1/5-n. KOH titriert wurden. Bei der Titration der *Aminosäuren* mit A. nach WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2988; C. 1922. II. 303) titriert man am besten zunächst in wss. Lsg. bis zur kräftigen Blaufärbung des Thymolphthaleins, fügt soviel auf 50° gebrachten A. hinzu, daß die Blaufärbung verschwindet, titriert wieder auf Blau, entfärbt durch Zusatz von weiterem A. u. fährt solange fort, bis bei einer Konz. an A. von 90% eine eben deutliche Blaufärbung bestehen bleibt. Man vermeidet so die klumpige Abscheidung der Gelatine bei Zusatz von A. — Trockenpräparate erhält man aus dem Saft durch 3/4-Sättigung mit (NH₄)₂SO₄, weniger gut bei Fällung mit A. oder Fällung mit NaCl. Der Nd. mit (NH₄)₂SO₄ enthält das Enzym ohne Verlust 10—20-fach reiner. — Die Aktivierung mit HCN erreicht in etwas weniger als 1 Stde. ein Maximum. Da das Enzym schon partiell aktiviert in den Säften vorkommt, ist die Wrkg. des Aktivators bei verschiedenen Präparaten verschieden. — 4 mg des mit (NH₄)₂SO₄ gewonnenen Präparates entsprechen der Wrkg. von 1 mg käuflichen Papains (also 1 Papaineinheit). — Peptone, welche durch langdauernde Papainverdauung (ohne HCN) aus Gelatine gewonnen waren, werden von Ananasenzym langsam weiter gespalten. Durch Papain + HCN nicht weiter spaltbare Peptone werden durch Ananasprotease + HCN gespalten. Endpeptone, die mit Ananasenzym + HCN erhalten wurden, werden durch Papain + HCN nicht angegriffen. Die Hydrolyse der Gelatine durch aktiviertes Ananasenzym führt zu Peptidgemischen von niedrigeren Äquivalentgewichten. Das Ananasenzym kann gewisse, gegen Papain + HCN beständige Bindungen lösen. (In den angewandten Trockenpräparaten war das im frischen Saft nachgewiesene ereptische Ferment nicht mehr vorhanden.)

Papain wird durch H₂S wie durch HCN aktiviert, jedoch ist diese Aktivierung nicht (wie die Wrkg. der HCN) von der Zeit abhängig. Bei Albuminpepton sind die beiden Aktivatoren gleichwertig; bei Spaltung von Eialbumin u. Gelatine wirkt HCN besser als H₂S. Genuines Eialbumin wird von Papain + HCN (oder weniger

gut + H₂S) gespalten, während es von Papain allein nicht angegriffen wird. Denaturiertes Eieralbumin wird auch ohne Aktivator gespalten.

Protease aus Cucurbita Pepo. Die Preßsäfte wurden im Hochvakuum eingeengt. Diese Lsg., welche man durch etwas Tonerde C entfärben kann, verlor in 5 Monaten unter Toluol nur 20% ihrer Wirksamkeit. Das Enzym ist sehr empfindlich gegen A. Eine Reinigung ist durch Fällern mit (NH₄)₂SO₄ und Dialyse nur unter großen Verlusten möglich. Einer Papaineinheit (1 mg Präparat) entsprechen in der Wrkg. auf Gelatine etwa 140 g Kürbisfrucht (entspr. 500 mg Kürbissaft-Trockensubstanz) bzw. 0,5—1,5 g Ananasfrucht (entspr. 33—100 mg Ananassaft-Trockenrückstand); in der Wrkg. auf Peptone entspricht 1 mg Papain 11 g Kürbis (41 mg Kürbissaft-Trockengewicht) oder 0,5—1,5 g Ananasfrucht. HCN u. noch mehr H₂S hemmen die Kürbisprotease in der Wrkg. auf Gelatine u. Pepton. (Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 286 bis 306.)

HESSE.

Richard Willstätter, Wolfgang Grassmann und Otto Ambros, Substrat und Aktivitätsoptimum bei einigen proteolytischen Reaktionen. III. Abhdlg. über pflanzliche Proteasen. (II. vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß beim Papain die Reaktionsoptima mit den isoelektr. Punkten der Substrate zusammenfallen; für Albuminpepton (isoelektr. Punkt p_H 4,8) ist das Optimum der Spaltung bei p_H 5,0—5,2; Blutfibrin (p_H 7,2) wird von Papain + HCN am besten bei p_H 7,1—7,3 gelöst. Bromelin spaltet Gelatine optimal bei p_H 4,0—5,0 und Albuminpepton bei p_H = 5,0. Der Abfall im alkal. Gebiet ist bei beiden Substraten steiler. — Kürbisprotease spaltet dagegen Gelatine optimal in schwach alkal. Gebiet, während Pepton am besten bei p_H 6,3 gespalten wird. Die Auflösung von Fibrin erfolgt wie bei Papain am besten bei p_H 7,2—7,4.

In Anlehnung an NORTHROP (Journ. Gen. Physiol. 5. 263; C. 1923. I. 782) wird im Gebiet von p_H 3,5—7,5 ein Phosphat-Citratpuffer benutzt: m/6 = 29,7 g Na₂HPO₄·2H₂O (nach SOERENSEN) + m/6 = 35,7 g C₆O₇H₈·H₂O (nach SOERENSEN) werden mit 175 cem 3-n. NaOH gel. u. auf 500 cem aufgefüllt. Diese Stammlsg. hat [H⁺] = 10⁻⁹. n cem Stammlsg. werden mit x cem n. HCl versetzt u. die Konz. an Cl⁻-Ion durch Zugabe (n - x) cem n. NaCl aufrecht erhalten. Zu 100 cem Stammlsg. werden gegeben:

cem 1-n. HCl	0	5	10	20	25	50	100
cem 1-n. NaCl	100	95	90	80	75	50	0
p _H =	8,5	7,5	7,3	6,9	6,6	5,6	3,75

Stark saure bzw. alkal. Lsgg. können durch Zugabe von HCl bzw. NH₃ erhalten werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 307—18. München, Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)

HESSE.

S. Hennichs, Aktivität und Eisengehalt hochaktiver Katalasepräparate. (Vgl. Biochem. Ztschr. 145. 286; C. 1924. II. 346.) Untersucht wird der Zusammenhang zwischen Wirksamkeit u. Gehalt an Fe. Die Wirksamkeit wird in Kat. f (l. c.) angegeben. Durch Extraktion von Pferdeleber mit W., zweimalige Fällung mit A. u. Lösen des Nd. in W. wurden aus 1/2 kg Leber klare, hochrote Lsgg. mit 2,5—3,5 g Trockensubstanz u. einer Aktivität von Kat. f = 4000—6600 erhalten, welche durch Adsorptionsverff. weiter gereinigt wurden. Die Präparate zeigten folgende analyt. Daten:

Kat. f	Asche %	Gehalt an Fe %	cmm O ₂ /(mg Fe × Stde.)
10113,2	12,76	3,67	19000000
11442	11,33	3,33	23280000
10872	11,68	3,89	62930000
25000	12,09	4,12	134400000

Die Zahlen der letzten Spalte wurden folgendermaßen erhalten. Es wurden die Endkonz. an H_2O_2 in der Lsg. auf Grund der bekannten Aktivität, Trockengewicht in der Reaktionsmischung u. Dauer des Vers. (60 Min.) berechnet. Aus der ursprünglichen u. der Endkonz. an $0,01$ -n. H_2O_2 erhält man die entwickelte Menge O_2 , die mit der Fe-Menge dividiert wurde. Zum Vergleich wurde die Einw. einiger Kohlesorten auf die Oxydation von *Alanin* untersucht. — Ferner wurde die Vergiftung der Katalasepräparate durch HCN untersucht. Ein Präparat, welches beim Stehen infolge Verringerung seiner Trockensubstanz durch B. eines Nd. von Kat. *f* 862,6 auf Kat. *f* 1137,8 gekommen war, wurde durch Reinigung auf Kat. *f* 8086,0 gebracht; die Aktivitätssteigerung beträgt also $1:7,107$, während der Fe-Gehalt sich im Verhältnis $1:1,55$ änderte. 40% ig. Vergiftung trat bei der ersten Lsg. bei $1,6 \cdot 10^{-6}$ -n. HCN, bei der letzten Lsg. bei $1,0 \cdot 10^{-9}$ -n. HCN ein; die Mengen HCN verhalten sich also wie $1:1,6$. In einem anderen Vers. waren bei Änderung der Fe-Mengen im Verhältnis $1:8,56$, die für 40% ig. Vergiftung erforderlichen Normalitäten der HCN $1,0 \cdot 10^{-6}$ u. $0,5 \cdot 10^{-6}$. Für eine hochakt. Lsg. mit Kat. *f* = 22250 wurde berechnet, daß für eine Präparatmenge, die $8,81 \cdot 10^{-8}$ g Fe enthielt, $1,351 \cdot 10^{-6}$ g HCN zur Vergiftung nötig war. „Die Größenordnung der Gewichtsmenge ist also bei Enzym u. HCN ungefähr die gleiche.“ Der Satz von WARBURG, daß die Wrkg. der HCN auf das Atmungs-(Oxydo-Reduktions-)System in der Bindung des katalyt. wirkenden Fe bestehe, wird durch die beschriebenen Verss. über Katalase nicht gestützt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 218—25. Stockholm, Univ.) HESSE.

Hans v. Euler und Karl Josephson, *Enzymatische Spaltung von Dipeptiden*. I. (Vgl. S. 2006.) Untersucht wird die Abhängigkeit der Wrkg. von *Darmerepsin* auf *Glycylglycin* von Acidität der Lsg. u. Konz. des Substrates. Die Aktivität des *Erepsins* wird charakterisiert durch die „Glycylglycin-Spaltungsfähigkeit“ Gl. $f = k/g$ Enzympräparat, worin *k* die Konstante der Formel für monomolekulare Rk. ist gemessen bei 37° , p_H (bei Beginn der Messung) = $7,9$ — $8,0$ u. bei $0,05$ n.-Konz. des *Glycylglycins* in 25 ccm Gesamtvoll. Das p_H ist nach den Verss. von DERNBY (Biochem. Ztschr. 81. 107; C. 1917. II. 111) optimal. Das angewandte Enzymmaterial war ein aus Glycerinextrakt aus abgeschabter Dünndarmschleimhaut des Schweines durch Fällen mit A., Waschen mit A. + Ä. u. Trocknen im Hochvakuum erhaltenes Trockenpräparat von Gl. $f = 0,12$. Dialyse des Glycerinextraktes führte zu weitgehender Enzymzerstörung. Die Spaltung von *Glycylglycin* wurde mittels der Formoltitration nach SOERENSEN verfolgt. — Es besteht Proportionalität zwischen Enzymmenge u. Reaktionskoeffizient erster Ordnung. — Die Angaben von DERNBY (l. c.) über das Aciditätsoptimum werden bestätigt. Aus der für Substratkonz. von $0,020$ n. bis $0,30$ n. erhaltenen Aktivitäts-[*S*]-Kurve ergibt sich, daß eine Konz. von $0,050$ n. optimal ist; bei höheren Konz. des Substrates nehmen die Reaktionskoeffizienten ab, so daß das Prod. Reaktionskoeffizient \times Substratkonz. nicht mehr proportional der Substratkonz., sondern langsamer anwächst. Aus den Zahlen findet man angenähert $K_M = 15$. — Aus dem oben angegebenen Reaktionsgemisch werden Proben von je 5 ccm zu 5 ccm Formolmischung gegeben u. mit $0,2$ -n.-NaOH titriert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 226—33. Stockholm, Univ.) HESSE.

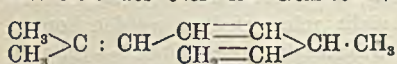
E₂. Pflanzenchemie.

R. Fosse, *Über die Bildung von Harnstoff und einer Substanz, welche die Hydrazinfarbreaktion des Formaldehyds gibt, beim Erhitzen von Pflanzensäften*. Alkoh. Extrakte grüner Blätter, die auf dem Wasserbad konz. werden, liefern zwar die von SCHRUYER für Formaldehyd angegebene Farbrk., aber diese ist nach FOSSE u. HIEULLE (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 637; C. 1925. I. 136) nicht typ. für HCHO. Zur Vermeidung von Fehlern hat Vf. Verss. mit nicht erwärmten, nur zentrifugierten Blattsäften ausgeführt u. folgendes gefunden: 1. Derartig hergestellte

Säfte von Ahorn u. grüner Bohne geben mit dem Reagens von SCHRYVER sehr schwache oder keine, nach 5 Min. langem Erhitzen (Wasserbad) dagegen intensive Färbung. — 2. Beim Erhitzen derselben Säfte bildet sich gleichzeitig *Harnstoff*, nach Reinigung der Säfte mit Bleiessig u. Entfernen des Pb mit H₂S durch Xanthhydrol fällbar. Quantitative Verss. an grüner Bohne werden beschrieben. Nicht erhitzte Säfte geben mit Xanthhydrol nur schwache Füllungen. — 3. Die gleichzeitige B. von Harnstoff u. der die HCHO-Rk. gebenden Substanz rührt von der Hydrolyse eines Ureids her u. unterscheidet sich von den zahlreichen anderen Bildungsweisen des Harnstoffs im Pflanzen- u. Tierkörper. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 175—77.)

LINDENBAUM.

P. van Romburgh, *Das ätherische Öl aus den Blättern von Caesalpinia Sappan L.* Vorläufige Mitteilung. Die bisherigen Unters. führen zu dem Schlusse, daß der KW-stoff des Öles ein Gemisch von *d-α-Phellandren* mit einem opt.-akt. *olefin*.



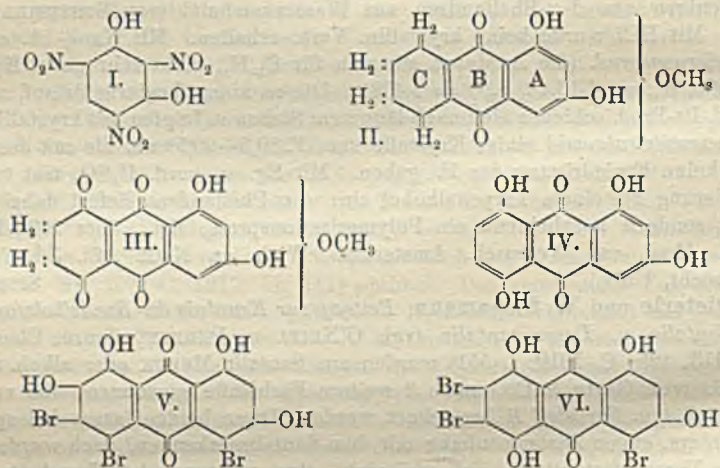
Terpen ist, für das mit allem Vorbehalt nebensteh. Konst. angenommen wird. Das Gemenge hatte Kp.₂₀ 65—70°, D.²² 0,813,

$\alpha_D = 59^\circ 59'$ (1 dm-Rohr), $n_D^{19} = 1,473$. Durch wiederholte Fraktionierung im Vakuum wurde Fl. vom D.¹⁷ 0,818 erhalten. Die mit N₂O₃ erhältliche Verb. stimmte mit derjenigen aus *d-α-Phellandren* aus Wasserfenchelöl (von SCHIMMEL & Co.) überein. Mit HCl wurde keine krystallin. Verb. erhalten. Mit Na + A. entstand ein *Hydrierungsprod.* (die Analysen stimmen für C₁₀H₁₈ nicht sehr gut), Kp.₁₅ 63°, D.²¹₁₅ 0,800, $\alpha_D = +15,48$, $n_D^{18} = 1,4581$. Dieses nimmt begierig Br auf, aus dem anfangs fl. Br-Prod. schieden sich nach längerem Stehen u. Impfen mit krystallisiertem *Dihydroocimentetrabromid* einige Krystalle vom F. 89,5—90,5° ab, die mit dem Impfmaterial keine Erniedrigung des F. gaben. Mit Eg. u. verd. H₂SO₄ trat teilweise Hydratisierung zu einem Terpenalkohol ein; *d-α-Phellandren* liefert dabei keinen Alkohol, sondern anscheinend ein Polymerisationsprod., Kp.₃₀ über 160°, D. 0,94. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 741—44. 1925. Utrecht, Univ.)

SPIEGEL.

H. Dieterle und **W. Stegemann**, *Beitrag zur Kenntnis der Sandelholzfarbstoffe*. Außer *Santalin* u. *Desoxysantalin* (vgl. O'NEILL u. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 113. 125; C. 1919. I. 551) wurden aus Santalin-MERCK oder alkoh. Sandelholzextrakt (von GEHE & Co.) noch 2 weitere Farbstoffe gewonnen, die vorläufig als *Farbstoff A* u. *Farbstoff B* bezeichnet werden. Diese beiden lassen bei spektralanalyt. Unters. engen Zusammenhang mit dem Santalin erkennen, doch wurde durch besondere Verss. festgestellt, daß sie nicht etwa während der Verarbeitung aus Santalin entstanden sein können. — Näher untersucht wurde das *Santalin*. Seine Formel wurde durch C- u. H-Best., CH₃O-Best. u. Mol.-Gew.-Best. am Acetylderiv. nach der Mikromethode von RAST übereinstimmend mit CAIN u. SIMONSEN (Journ. Chem. Soc. London 101. 1061; C. 1912. II. 1124) zu C₁₄H₁₄O₅ festgestellt mit 2 OH u. 1 OCH₃. Im reduzierten Acetylsantalin konnten nach erneuter Acetylierung 4 C₂H₅O-Gruppen ermittelt werden, wonach Santalin als Chinonabkömmling u. nunmehr die Rolle aller O-Atome geklärt erscheint. Dest. mit Zn-Staub u. Oxydation des durch Dest. mit W.-Dampf u. Ausschütteln mit Ä. nicht völlig rein erhaltenen Prod. mittels CrO₃ lieferte eine sehr geringe Menge einer Verb., die wahrscheinlich *Anthrachinon* war, zum gleichen Ergebnis führte Red. mit HJ u. P bei 220°. In Übereinstimmung mit der Annahme, daß Santalin ein Anthrachinonderiv. sei, steht, daß es bei katalyt. Red. bei gewöhnlicher Temp. keinen H₂ aufnimmt. Von verschiedenen direkten Oxydationsverss. am Santalin gab HNO₃ in Eg. die besten Ergebnisse; es resultierten *Oxalsäure* u. *Styphninsäure* neben einem stark sauren Prod., das vielleicht ein Nitroderiv. darstellt. Die B. von Styphninsäure (I.) läßt auf m-Stellung der 2 OH in einem Benzolkern (A) schließen. Die 4 noch nicht unter-

gebrachten H-Atome müßten dann, da Santalin Phenolcharakter zeigt, im Kern C (Formel II.) stehen, während die Stellung des OCH₃ vorläufig noch ungewiß bleibt. — Oxydation von Santalin mit H₂O₂ in alkal. Lsg. führte zu einem jenem in Aussehen u. Eigenschaften ähnlichen Farbstoff C₁₅H₁₀O₇, wahrscheinlich III. oder IV. entsprechend. — Daß verschiedene H-Atome aboxydiert werden können, zeigte auch die Bromierung (in Eg.), wobei 2 isomere Tribromprodd. sich ergaben, durch Zn-Staub in Eg. über Leukobasen in rote Farbstoffe, C₁₅H₁₀O₇, übergehend, untereinander u. wahrscheinlich mit dem aus Santalin durch H₂O₂ entstehenden isomer. Aller Wahrscheinlichkeit nach bewirkt Br zunächst eine Oxydation, in dem Sinne wie H₂O₂, dann die B. von Tribromderivv. der entstandenen Oxydationsprodd., die je nach der Stelle, an der die Oxydation stattfand, beispielsweise die Konst. V. u. VI. haben könnten. — Oxydation mit K₃Fe(CN)₆ lieferte in Ausbeuten bis zu 10% *Homopteroctepin*, ident. mit dem aus Sandelholz direkt erhältlichen, neben einem braunen, *phenolartigen Körper*, der bis jetzt nicht rein erhalten werden konnte. Derselbe oder ein ähnlicher Körper wurde durch Kalischmelze erhalten. — O₃ baut das Santalin grobenteils bis zur Oxalsäure ab. Außerdem entstand eine braune M., die durch Essigsäureester in einen l. u. einen unl. Teil, beide von Phenolcharakter, zerlegt werden konnte.



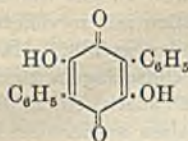
Experimenteller Teil. Die Trennung der Farbstoffe erfolgt am besten in folgender Weise: Farbstoff A. 10 g Extrakt werden mit 100 ccm k. A. behandelt, der Rückstand abfiltriert u. mit k. A. gewaschen, bis dieser farblos bleibt. Ausbeute 6%. — Santalin u. Desoxysantalin werden aus der k. alkoh. Lsg. nach dem Verf. von O'NEILL u. PERKIN (l. c.) mit 45 bzw. 15% Ausbeute isoliert, aus dem dabei mit Essigsäureester bis zu dessen völliger Farblosigkeit extrahierten Quarzsand wird Farbstoff B durch verd. KOH herausgel. u. mit HCl gefällt, Ausbeute ca. 4%. — Aus geraspelttem Sandelholz, dessen fettartige Stoffe zunächst mit Trichloräthylen extrahiert waren, wurde durch Ä. Desoxysantalin vollständig ausgezogen, dann durch A. ein Farbstoff, der zu 95% aus reinem Santalin besteht. — Zur Reinigung werden die einzelnen Farbstoffe in möglichst wenig verd. KOH gel., mit verd. HCl gefällt, mit stark verd. HCl behandelt, schließlich mit dest. W. bis zu neutraler Rk. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Zur spektralanalyt. Unters., die im Original ausführlich wiedergegeben, wurde diese Reinigung mehrfach wiederholt.

Santalin, C₁₅H₁₁O₅, rotes, mikrokristallin. Pulver, beginnendes Erweichen 268°

Verkohlung über 300°, l. in A., Eg., Aceton mit schön roter Farbe, so gut wie unl. in Chlf., Bzl., Ä., PAe., unl. in KHCO_3 -Lsg., l. in verd. Alkalien mit rotvioletter, in k. konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, aus dieser durch W. wieder gefällt. Alkoh. Lsg. 9 Monate im Lichte unverändert. FeCl_3 bewirkt darin Umschlag in Braun, alkoh. Borsäurelsg. keine Veränderung. Zusatz von NH_3 färbt violett, Alaun fällt dann violetten Al-, Fe-Salz braunen Fe-Lack. Lsg. des NH_4 -Salzes verliert bei Erhitzen NH_3 , die Alkalisalze werden als amorphe violette Massen erhalten, aus denen die Erdalkali- u. Schwermetallsalze als violette Pulver (nur das Ag-Salz braun) erhalten werden. Aus alkoh. Lsg. des Santalins u. alkoh. K-Acetatlg. wird rotviolettes K-Salz gewonnen. Die h. alkoh. Lsg. gibt mit bas. Pb-Acetat keinen Nd., mit neutralem violette Fällung. Ag-Lsg. wird sowohl durch die alkoh., wie durch die alkal. Lsg. unter Spiegelbildung reduziert, auch Fehlingsche Lsg. in Hitze. Mit Zn-Staub u. Eg. wird Santalin sofort unter H-Aufnahme entfärbt, durch Einw. der Luft dann aber wieder rot. Erwärmen mit 2%/ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade verändert nicht. — *Diacetylsantalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_7$, hellbraun, krystallin. (aus Lsg. in Bzl. bei Zutritt von PAe.-Dämpfen), ll. in Bzl., Eg., Pyridin, Campher, konz. H_2SO_4 , unl. in W., verd. KOH (bei längerer Berührung Lsg. unter Verseifung), A., Ä. u. PAe. [Für die Acetylbest. wurde der Mikro-N-Bestimmungsapp. von DIETERLE (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 262. 35; C. 1924. II. 1014) mit einer während der Verseifung aufzustehenden Schlifföhre benutzt.] — *Reduktionsprod. des vorigen*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_7$, gelblichbraun, krystallin. (aus Benzollsg. bei Zutritt von Ä.), F. 183°, l. in Bzl., Eg., Campher, h. A., konz. H_2SO_4 . — *Acetylierungsprod. des vorigen*, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_6$, braun, Verkohlung ohne F. 270—280°. — *Dibenzoylsantalin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$, schokoladenbraun, Verkohlung ohne F. 200°, l. in Bzl., unl. in A. u. Ä. — *Farbstoff* $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ durch H_2O_2 , entsteht als Na-Salz in bräunlichvioletten Krystallen vom F. 123°. Der daraus mit Säure erhaltene Farbstoff ist rot, durch Zn + Eg. entfärbt, dann an Luft wieder gefärbt. Acetylierungsvers. lieferte dunkleres Prod., über 300° verkohlend. — *Bromderiv.*, $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{O}_7\text{Br}_3$. a) *In Ä. l.*, hellrotbraun, bei 170° Schwärzung u. Zers., l. in Alkalien mit schwach roter Farbe. — b) *In Ä. unl.*, auch in CH_3O weniger l. als a, unl. in Chlf. u. Bzl., l. in Eg., Aceton u. konz. H_2SO_4 , l. in Alkalien mit roter Farbe. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 1—32. Marburg, Univ.)

SPIEGEL.

Fritz Kögl, *Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. V. Die Konstitution der Polyporsäure.* (IV. vgl. KÖGL u. VON TAEUFFENBACH, S. 698.) STAHLSCHMIDT (LIEBIGS Ann. 195. 365 [1879]) hat aus einem Pilz der Gattung der Polyporeen einen Farbstoff isoliert, der sich durch seine tiefviolette Lsg. in verd. NH_4OH u. sein prächtig krystallisierendes purpurfarbenes K-Salz auszeichnet. Er nannte ihn *Polyporsäure* u. erteilte ihm auf Grund seiner Unterss. die Formel $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$. Die Eigenschaften des Farbstoffes ließen eine nahe Verwandtschaft mit dem Atromentin (3. Mitt.) vermuten. Vf. hat seine Unterss. teils mit einem alten Herbariumsexemplar von *Polyporus nidulans* (Pers.), teils mit polyporsaurem K (Originalpräparat von STAHLSCHMIDT) ausgeführt. Der Pilz ist erstaunlich reich an Farbstoff. 1,5 g lieferten durch Extraktion mit verd. NH_4OH , Fälln mit HCl, Lösen des Nd. in verd. KOH, Fälln mit konz. KOH, Zerlegen des K-Salzes mit HCl u. Extraktion mit Aceton 0,27 g Polyporsäure, braunviolette Blättchen aus Aceton. Die Analysen der letzteren führen zu der von der obigen abweichenden Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$, die durch folgende, schon von STAHLSCHMIDT dargestellte Deriv. bestätigt wird: *Diacetylderiv.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6$, gelbe Blättchen aus Eg., F. 209°. *Dimethyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$, dargestellt mit CH_3N_2 in Chlf., mit Bzn. fällen, orangefelbes Krystallpulver, F. 192°. Bei der Zn-Staubdest. der Polyporsäure entsteht *Terphenyl*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$, F. 206—207°, bei ihrer Oxydation, ebenso bei der des Dimethyläthers, mit CrO_3 in Eg. nur *Benzoe-*



säure. Daraus folgt für die Polyporsäure die Formel eines 3,6-Dioxy-2,5-diphenylchinons (nebenst.), mit der ihre an Chloranilsäure erinnernden Eigenschaften gut übereinstimmen. Diese Verb. ist von FICHTER (LIEBIGS Ann. 361. 363 [1908]) bei der Kondensation von Oxalester u. Phenyl-essigester mittels Na in sehr geringer Menge als Nebenprod. erhalten worden. Ein nach diesem Verf. hergestelltes

Vergleichspräparat erwies sich in allen, auch den (von H. Steinmetz festgestellten) kristallograph. Eigenschaften als ident. mit Polyporsäure. — Die Synthese von FICHTER kann anders, als von diesem Autor angenommen, erklärt werden. (LIEBIGS Ann. 447. 78—85. 1925. München, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

J. L. Collins, *Vorkommen von Anthocyanin in Crepis*. In den Pflanzen der Spezies *Crepis* ist in wechselnden Mengen ein purpurrotes Pigment enthalten, von dem man annimmt, daß es *Anthocyanin* ist. Bemerkenswert ist, daß in einer Kultur eine Pflanze gefunden wurde, die grün war u. kein Anthocyanin enthielt. Vf. sucht dies vom botan. Standpunkt zu klären. (Science 63. 52. Univ. of California.) HANTKE.

H. Hérissey, *Über die chemische Zusammensetzung des Waldmeisters (Asperula odorata). Extraktion und Eigenschaften eines Glucosides, des Asperulosids*. Im Jahre 1920 hatte Vf. gemeinsam mit BOURGUELOT (Journ. Pharm. et Chem. [7] 22. 289; C. 1920. III. 387). Die Existenz von durch Milchsäure spaltbaren Glucosiden im Waldmeister bewiesen. In vorliegender Arbeit berichtet Vf. über die Isolierung eines dieser Glucoside, das er *Asperulosid* nennt. Er erhält aus 8—9 kg frischer Pflanze etwa 4,5 g des aus Essigester mit 1 Mol. W. in langen seidenglänzenden Nadeln kristallisierenden, in W. unl., in A. u. Essigester zwl., in Ä. unl., N-freien Glucosids. Mol.-Gew. 409, F. 126—127° (korr.), $[\alpha]_D$ der getrockneten Substanz — 204° 4'. Bei der Spaltung durch Säuren u. durch Milchsäure entsteht 1 Mol. α -Glucose u. *Asperuligenol*. Letzteres u. ein weiteres im Waldmeister vorhandenes, bei der Einw. von Milchsäure Cumarin lieferndes Glucosid konnten bisher nicht gefaßt werden. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 1009—16. 1925.) ROJAHN.

M. Bridel und C. Charaux, *Die Produkte der Fermenthydrolyse von Rhamnucosid: Primverose u. Rhamnucogenol. Die Verteilung des Rhamnucosids in der Gattung Rhamnus*. (Journ. Pharm. et Chim. [8.] 2. 427—36. 1925. — C. 1926. I. 1215.) OHLE.

M. Bridel und C. Béguin, *Anwendung der biochemischen Methode der Untersuchung hydrolysierbarer Glucoside mittels Rhamnodiastase auf die frischen Wurzeln von Polygonum cuspidatum Sieb. und Zucc. Gewinnung eines neuen Glucosids, des Polydatosids*. Die frische Rinde der Wurzeln von *Polygonum cuspidatum* wurde mit A. gekocht, die Lsg. im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit w. W. aufgenommen u. das Filtrat derartig verd., daß 1000 ccm Lsg. 1000 g Rinde entsprachen. Invertin veränderte die Drehung dieser Lsg. um 1° 20' nach links u. unter B. von 0,830 g reduzierenden Zuckers pro 100 ccm, was 0,788 g Rohrzucker in 100 g frischer Rinde entsprechen würde. Rhamnodiastase bewirkte eine Änderung der Drehung um 13' nach rechts u. eine Zunahme des reduzierenden Zuckers um 0,086 g, entsprechend einem Index von 397. Aus der Lsg. kristallisierte ein neues Glucosid aus, das Vf. *Polydatosid* nennen. Blättchen aus Aceton-Ä., dann W., F. 153—154° (bloc MAQUENNE), unl. in k. W., nicht reduzierend. Enthält 11,38% H₂O, die bei 100° abgegeben werden. $[\alpha]_D = -57^{\circ} 91'$ (in A., $p = 0,2187$, $v = 10$, $l = 2$) für das wasserhaltige, $-65^{\circ} 35'$ für das wasserfreie Prod. Hydrolyse mit sd. 5%ig. H₂SO₄ liefert ein in W. unl., ein in Ä. l. Prod. u. *Glucose* (50,25% des wasserfreien Glucosids). Hydrolyse mit Rhamnodiastase liefert außer einem reduzierenden Zucker (als *Glucose* berechnet 42,24% des wasserfreien Glucosids) ein in

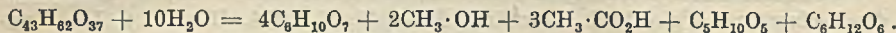
W. unl. Prod., *Polydatogenol* genannt, Blättchen aus Ä. Sublimiert, ohne zu schm., bei 245—250° unter teilweiser Verkohlung. Schüttelt man die äth. Lsg. mit verd. NH_4OH , so färbt sich letzteres gelb, nach einiger Zeit rot. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 157—58.)

LINDENBAUM.

Felix Ehrlich und **Robert v. Sommerfeld**, *Die Zusammensetzung der Pektinstoffe der Zuckerrübe*. (Vgl. Dtsch. Zuckerind. 49. 1046; C. 1924. II. 2797.) Die *Polygalakturonsäure* ist nach neueren, noch zu veröffentlichenden Unterss. von **EHRlich** eine *Digalakturonsäure*, entstanden durch Zusammenschluß von 2 Moll. d-Galakturonsäure unter Austritt von $2\text{H}_2\text{O}$, wobei die Aldehydgruppen mit OH-Gruppen wechselseitig in Bindung getreten sind, beide Carboxylgruppen aber frei auftreten, also $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8(\text{CO}_2\text{H})_2$. Neben der bisher beschriebenen Säure, die als *Digalakturonsäure a* bezeichnet wird, entsteht bei Behandlung von Hydropektin mit HCl, wegen größerer Löslichkeit in W. u. HCl in den Mutterlaugen verbleibend, die isomere *Digalakturonsäure b* von $[\alpha]_D = +240^\circ$, sonst sehr ähnlichen Eigenschaften, bei Säurehydrolyse gleichfalls kristallisierte d-Galakturonsäure liefernd. Die früher in der Pektinsäure vermutete *Galaktosegalakturonsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$, scheint nicht zu bestehen; es handelt sich offenbar um zufällige Gemische aus Digalakturonsäure b u. Galaktanresten. — Die vorliegenden Unterss. beschäftigen sich mit den Pektinstoffen der Zuckerrübe u. vorwiegend mit der Aufarbeitung des *Arabans* u. der *Pektinsäure*, sowie ihrer Spaltprod. Die Löslichmachung des Pektins kann durch Kochen mit W. unter Druck (1—2 at) wesentlich beschleunigt, die Lsg. dann bis auf ca. $\frac{1}{2}$ der Trockensubstanz gebracht werden, wobei aber schon infolge teilweiser Zers. ziemlich dunkle Extrakte u. entsprechend denaturierte Präparate erhalten werden. — Im *Hydropektin* sind die beiden Komponenten stets in annähernd gleichen Mengenverhältnissen vorhanden, ca. 25—35% *Araban* u. 65—75% *Ca-Mg-Salz der Pektinsäure*. — Das rohe *Araban*, $[\alpha]_D$ durchschnittlich = -105° , zeigt nach **TOLLENS** ca. 90% Pentose an, wird schon durch kurzes Kochen mit verd. H_2SO_4 vollständig hydrolysiert u. läßt so kristallisierte *l-Arabinose* bis zu 90% des Roharabans gewinnen, das noch geringe Mengen Pektinsäure u. Saponine enthält, ferner Salze der *Essigsäure*, die jetzt auch als Bestandteil der *Pektinsäure* nachgewiesen wurde. Es handelt sich bei dem *Araban* um Gemische von verschiedenen Arabinoseanhydriden, zumeist anscheinend $2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ u. $3\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 - 2\text{H}_2\text{O}$; es ließ sich aber auch ein *Araban* $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O})_x$, vielleicht $2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 - 2\text{H}_2\text{O}$, mit $[\alpha]_D = -173^\circ$ isolieren. Die hohe Temp. bei Herst. der Trockenschnitzel im Fabrikbetrieb dürfte im Verein mit dem verdampfenden W. schon hydrolysierend auf die Pektinsubstanz, besonders die Arabankomponente wirken. Andere Kohlenhydrate als Arabinose konnten in dem *Araban* nicht nachgewiesen werden, besonders nicht *Galaktose*. Die totale Aufspaltung scheint wesentlich leichter u. schneller als bei anderen Pflanzenpentosanen zu erfolgen, sie gelingt schon beim Kochen mit verd. organ. Säuren (1%ig. Oxalsäurelsg.). Die von **TOLLENS** (vgl. **BÖDDENER** u. **TOLLENS**, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1649; C. 1910. II. 146) erwähnte *Arabonsäure* war aus dem Hydropektin nicht zu erhalten. Benzoylierungsverss. am *Araban* gaben nur sirupöse oder gummiartige Prodd., Acetylierungsverss. feste, gelbbraune, amorphe Körper, deren Acetylgehalt auf $2\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ -Gruppen für je 1 Mol. Arabinose hinweist. Die *Melapektinsäure* **FREMYS** u. **SCHIEBLERS** *Arabinsäure* dürften Gemische des Arabans mit Essigsäure u. Resten von Pektinsäure gewesen sein.

Pektinsäure. Das *Ca-Mg-Salz* kann durch wiederholtes Umfällen aus wss. Lsg. durch A. rein weiß erhalten werden, ist prakt. neutral, $[\alpha]_D = +130^\circ$, ca. 6,3% OCH_3 -Gehalt. Die *freie Säure* hat $[\alpha]_D = +113^\circ$ bis $+164^\circ$ u. höher, je nach der Einw. der HCl beim Freimachen aus dem Salze. OCH_3 wurde darin höchstens zu 6,9% gefunden. Es sind ferner *Acetylgruppen* vorhanden, die durch Säuren u. Alkalien, teilweise auch schon durch h. W. abgespalten werden, durchschnittlich 12,8% Essigsäure entsprechend. Bei der Spaltung durch Mineralsäuren entsteht auch *Ameisensäure*

infolge Zers. der Kohlenhydrate durch die Säurewrkg. Vollkommene Aufspaltung lieferte auf 100 Teile völlig trockener Pektinsäure 64,8 Teile Galakturonsäure, 12,8 Teile Essigsäure, 13,1 Teile Galaktose, 11,7 Teile Arabinose, 6,7 Teile $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$. Es wird danach für die Rübenpektinsäure die Formel $\text{C}_{43}\text{H}_{62}\text{O}_{37}$ u. die folgende Gleichung der Hydrolyse erörtert:



— Im Anschlusse an die diesbezügliche Unters. des Arabans wurden auch diesem nahestehende Substanzen auf *Essigsäure* untersucht. *Gummi arabicum* gab solche nicht, *Tragantgummi* ca. 2,30%. (Biochem. Ztschr. 168. 263—323. Breslau, Univ.) SPIEGEL.

J. Zamaron, *Zusammensetzung des Saftes der Rübenblätter und -wurzeln in verschiedenen Zeiten*. Zusammenstellung der Analysenergebnisse. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 43. 152—56. 1925.) RÜHLE.

Julius Zellner, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie*. X. *Zur Chemie der Rinden*. II. Mitt. (I. vgl. Monatshefte f. Chemie 44. 261; C. 1924. II. 677.) Rinde von *Ulmus campestris* liefert im PAe.-Auszug eine Verb. $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, aus Essigester F. 134°, Phytosterinrk. positiv, *Acetylderiv.*, aus A. F. 117—118°. Die Verb. ist vielleicht mit dem Phytosterin von HESSE ident., doch ist sie opt. inakt. Ferner Verb. $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O})_n$ aus A. unvollkommen ausgebildete Krystalle vom F. 74—75°. Ein *Acetylderiv.* konnte nicht erhalten werden, es liegt somit kein Wachsalkohol vor. Der Ä.-Auszug liefert eine Verb. $(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O})_n$, Zers. bei 240°, Liebermannsche Rk. positiv. Phlobaphene sind in der Rinde reichlich vorhanden, ebenso Gerbstoffe, beide geben bei der Kalischmelze Brenzcatechin. Die Rinde von *Alnus glutinosa* liefert im PAe.-Auszug einen *Wachsalkohol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$, aus A. u. PAe., F. 83—84°, *Acetylderiv.*, aus A. u. PAe., F. 67—68°. Vielleicht liegt ein höheres Homologes des Glutinols von H. u. A. EULER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4760 [1907]) vor, für die Bruttoformel müßte dann allerdings $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$ angenommen werden. Ferner *Alnulin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ bezw. $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$ (nicht wie früher (l. c.) angenommen $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}$) aus PAe., F. 261°, ll. in Eg., wl. in Essigester; *Protalnulin*, $\text{C}_{28}\text{H}_{55}\text{O}$, aus PAe. F. 240°, ll. in Eg. u. Chlf., läßt sich nicht acetylieren oder benzoylieren, liefert ein *Bromadditionsprod.* aus A., F. 220—222°. Ferner wurden noch identifiziert: Palmitin-, Stearin- u. Phosphorsäure, sowie Glycerin. Der Ä.-Auszug liefert eine Verb. vom F. 254° (aus A.), *Acetylderiv.*, aus A. F. 216°, *Bromadditionsverb.*, F. 125—127°, u. eine Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$, aus A. F. 278°. Phlobaphene u. Gerbstoffe sind reichlich vorhanden.

Mit Regine Treister-Steinig. Die Rinde von *Juglans regia* liefert im PAe.-Auszug neben Palmitin- u. Stearinsäure ein *Paraffin* vom F. 63—64°, welches mit der von PÜRINGER (Monatshefte f. Chemie 44. 258; C. 1924. II. 677) aus anderen Pflanzen isolierten Verb. ident. ist; eine Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$, aus PAe. F. 171°, *Benzoylderiv.*, F. 142—143°, *Acetylderiv.*, F. 150—151°. Liebermannsche Rk. positiv, auf ein Phytosterin hindeutend; einen ungesättigten *KW-stoff* $\text{C}_{24}\text{H}_{42}$, F. 191—192°, *Bromadditionsprod.*, aus A. F. 156—158° u. eine Verb. $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}$, F. 220—221° (Zers.). Der Ä.-Auszug liefert eine Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2)$, aus Essigester, F. 232°. Mole-schottsche Rk. positiv; eine Verb. vom F. 278° (Zers.), *Acetylderiv.*, F. 260—261°, Liebermannsche Rk. positiv. Phlobaphene u. Gerbstoffe sind reichlich vorhanden.

Mit Dora Ziffer. Die Rinde von *Platanus orientalis* L. liefert im PAe.-Auszug neben Palmitinsäure eine Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$, aus PAe. u. A. F. 250° (Zers.) Liebermannsche Rk. positiv, *Bromadditionsprod.*, F. 125°, *Acetylderiv.*, F. 217° (die Verb. ist wahrscheinlich mit der Verb. vom F. 254° aus der Rinde von *Alnus glutinosa* (s. o.) ident.); einen *KW-stoff*, $\text{C}_{30}\text{H}_{74}$, aus A. F. 68°, einen *KW-stoff* vom F. 63° u. das Hessesche Phytosterin vom F. 134°. Der Ä.-Auszug liefert *Platanolsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3$, aus A. mit Zusatz einer Mineralsäure, F. 281° (Zers.). Liebermannsche Rk. positiv. Die Verb. ist nicht nitrierbar, *Bromadditionsprod.* vom F. 211°, *Acetyl*

deriv., F. 277° (Zers.), K-Verb., *Methoxyverb.*, $C_{24}H_{30}O_2 \cdot OCH_3$, aus A. F. 214—215°. Vf. schlägt für die Verb. den Namen *Platanolsäure* vor. Phlobaphene u. Gerbstoffe sind reichlich vorhanden. (Monatshefte f. Chemie 46. 309—31. 1925.) TAUBE.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

J. R. Neller, *Einfluß von Schwefel auf den Stickstoffgehalt von Hülsenfrüchten*. Prakt. Verss. bei Luzerne u. Klee lieferten den Nachweis, daß die N-Fixierung in Ggw. von l. Sulfaten oder Schwefel um 32,7—44,2% ansteigt, indem die Tätigkeit der N-fixierenden Bakterien äußerst günstig beeinflußt wird. (Ind. and Engin. Chem. 18. 72—73. Pullman [Wash.]) GRIMME.

E. G. Pringsheim und F. Mainx, *Über Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Reizwirkung*. Verss. über die Beziehungen zwischen chem. Konst. u. chemotakt. Reizwrkg. auf *Polytoma uvella*, einen zu den Volvocineen gehörigen Flagellaten, führten zu folgenden Ergebnissen. *Polytoma* wird durch viele arom. u. aliph. Verb. angelockt, auch wenn sie zur Ernährung ungeeignet sind. Innerhalb homologer Reihen läßt sich eine gewisse Gesetzmäßigkeit feststellen: Maximum der Reizwrkg. bei Fettsäuren, Alkoholen, Oxyssäuren, Aldehyden u. Ketonen der 4-C-Reihe. Verzweigung der C-Kette hat keinen Einfluß auf die Wirksamkeit. Substitution von H gegen Cl hat keinen oder nur geringen Einfluß, Ersatz von H durch OH setzt die Wirksamkeit stärker herab. — Unwirksam sind mehrbas. Säuren, auch die mehrbas. Aminosäuren u. die mehrwertigen Alkohole, insbesondere die Zucker. — Zusammenhänge zwischen physikal. Eigenschaften u. Reizwrkg. wurden nicht gefunden. Salze haben dieselbe Reizschwelle wie die Säuren. Die Stärke der Säuren ist belanglos, ebenso die Löslichkeit in W. (Naturwissenschaften 13. 1090. 1925. Prag.) OHLE.

Otto Warburg, *Versuche über die Assimilation der Kohlensäure*. (Biochem. Ztschr. 166. 386—406. 1925. — C. 1926. I. 1823.) SPIEGEL.

Th. Sabalitschka und C. Jungermann, *Über den Einfluß von Formaldehyd auf die Alkaloidsynthese von *Lupinus luteus* L.* (Vgl. Pharm. Zentralhalle 66. 474; C. 1925. II. 1470.) Positive Beeinflussung der Alkaloidproduktion fand sich durch dauernde Zufuhr geringer Mengen von gasförmigem CH_2O weder bei keimenden noch bei 3 Wochen alten Lupinenpflänzchen, im ersten Falle wurde der Alkaloidgehalt sogar gegenüber n. Pflanzen vermindert. Diese Ergebnisse berechtigten aber nicht dazu, die Hypothese von der Alkaloidsynthese mittels CH_2O oder CH_4O abzulehnen, besonders, da gerade bei der Lupine die Alkaloidsynthese erheblich durch die Ernährungsbedingungen beeinflußt wird. (Biochem. Ztschr. 168. 387—97.) SPIEGEL.

G. Pokrowski, *Über die Lichtabsorption von Blättern einiger Bäume*. Es wird eine Methode beschrieben, das Reflexions- u. Durchlässigkeitsvermögen von Laubblättern für Licht von verschiedener Wellenlänge zu messen. Alle untersuchten Blätter weisen ein deutliches Absorptionsminimum bei $\alpha = 550 m\mu$ auf. Die Verschiedenheit in den Reflexionsspektren wird durch verschiedene Oberflächenreflexion u. Zerstreuungsfähigkeit der Blätter erklärt. — Es wird die von Blättern von *Tilia parvifolia* u. *Fraxinus excelsior* absorbierte Energie berechnet. (Biochem. Ztschr. 165. 420—26. 1925. Moskau, PLECHANOFF-Inst. f. Volkswirtschaft.) LASCH.

Josef Schumacher, *Über den Nachweis des Bakterienkerns und seine chemische Zusammensetzung*. (Vgl. Chemie d. Zelle u. Gewebe 12. 175; C. 1925. II. 1177.) Die Sichtbarmachung des Kernes durch Färbung mit Methyleneblau oder Methyleneazur oder Fuchsin usw. gelingt, wenn nach Fixierung die Nucleinsäure des Zellleibes durch Behandlung mit 5% ig. H_2SO_4 oder HCl 1:4 beseitigt wurde. Dies gilt für den Fall lipoproteidhaltiger Kerne, nicht aber, wenn sie selbst aus Nucleoproteiden bestehen. In diesem Falle werden die hitzefixierten Präparate mit HNO_3

1:50 vorbehandelt. Das färber. Verb. der Nucleo-, Karyo- u. Lipoproteide u. ihr Abbau werden eingehend geschildert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., Abt. I 97. 81—104. 2 Tafeln. Berlin.)
SPIEGEL.

J. v. Darányi und Des. Buzna, *Über die Verwendung von Staphylokokken bei Desinfektionsversuchen*. Die Resistenz von Staphylokokken verschiedener Herkunft zeigte erhebliche Unterschiede, besonders bei nichtpathogenen Stämmen, aber auch bei alten pathogenen Laboratoriumsstämmen, während verschiedene frisch gezüchtete pathogene Stämme gleichmäßigere u. höhere Widerstandsfähigkeit aufwiesen. Es muß daher bei Prüfung der Wrkg. von Desinfektionsmitteln mit virulenten, aus größeren Eiterungsprozessen frisch gezüchteten Staphylokokken gearbeitet werden, um annähernd absol. Werte zu erhalten. Dann ist die vorherige Prüfung mit $HgCl_2$ nach HEIM u. die Forderung BECHOLDS, mit 3—4 Staphylokokkenstämmen zu arbeiten, überflüssig. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 105. 560—63. Budapest, Staatl. bakteriolog. Inst.)
SPIEGEL.

Friedrich Schilf, *Die Bildung von Bakteriolysinen in künstlichen Gewebeskulturen*. In Kulturen von Kaninchen- oder Meerschweinchenmilzstückchen in mit Hühnerembryonenextrakt versetztem Kaninchenplasma ließ sich nach Impfung mit geringen Mengen abgetöter Cholera vibriionen die B. von spezif. Vibriolysinen nachweisen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., Abt. I 97. 219—24. Greifswald, Univ.) Sp.

Fritz Kauffmann, *Das d'Herellesche Lysin als reduktionssteigerndes Mittel. Zugleich eine erweiterte Reduktionsmethode*. Colilysin wirkt auf den homologen Colistamm, nicht auf andere Coli- oder auf Staphylokokkenstämmen stark reduktionsfördernd. Bei Verwendung von Nitroanthrachinon als reduzierbarer Substanz äußert sich dies in schnellerem Verlauf der Red. u. in Erreichung eines weiter reduzierten Endprod., eines gelben Farbstoffes, wahrscheinlich 2-Aminoanthranol, aus dem zunächst entstandenen roten Aminoanthrachinon. Diese weitergehende Red. kann man auch sonst bei kräftig reduzierenden Bakterien beobachten. Bedingungen dafür sind absol. Luftabschluß (durch eine Schicht aus gleichen Teilen Vaseline u. fl. Paraffin), Verwendung von 1%ig. Lactosebouillon von $pH = 7,4$ zur Aufschwemmung, geeignete Konz. des Nitroanthrachinons (1 Tropfen Lsg. 1:100 auf 1 ccm Aufschwemmung) u. bei geeigneter Bakterienart, z. B. Bact. coli in 24 std. Agarkultur, ein stark reduktionsfördernder Reiz. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 105. 594—600. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.)
SPIEGEL.

Karl Schlirf, *Zur Kenntnis der „acidophilen“ Bakterien*. Bzgl. der aus Mund, Caries, Darminhalt, Scheide, Milch usw. gezüchteten, nicht sporenbildenden, unbeweglichen, grampositiven Stäbchen herrscht in Verschiedenheit oder Zusammengehörigkeit u. in der Namengebung eine Verwirrung, die Vf. zu bebenen sucht. Er schlägt für die ganze Gruppe die Bezeichnung *Acidobacterium* vor u. benennt die einzelnen Arten, deren Kriterien im einzelnen gegeben werden, als *A. lactis*, *aerogenes*, *Moroi*, *Doederleinii* u. *bulgaricum*. Für richtige Auseinanderhaltung ist sorgfältige Keimtrennung Grundbedingung, Anwendung der Mikrophotographie zur Festhaltung der Typen kaum entbehrlich. Die Bezeichnung „acidophil“ ist nicht gut, „acidotolerant“ besser. Zur Züchtung erwies sich saure Rk. des Nährbodens nicht notwendig u. nicht einmal besonders vorteilhaft. Zur Anreicherung wird mehrtägige Bebrütung des Ausgangsmaterials in Leber-Leberbrühe empfohlen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., Abt. I 97. 104—18. 1 Tafel. Erlangen, Univ.) Sp.

Richard Prigge, *Experimentelle Untersuchungen über das Gift des Flexnerschen Ruhrbacillus*. Der vom Vf. untersuchte Stamm eignete sich nicht zur Herst. von „Bouillongift“, ließ aber ein wirksames „Trockengift“ u. „Waschwassergift“ gewinnen. Die Behandlung von Kaninchen mit diesen Giften führte nicht zur Gewinnung von sie neutralisierenden Seren. Auch der Schutz, den das Serum eines gegen

lebende Flexnerbacillen immunisierten Tieres gegenüber der Giftwrkg. des Trocken- giftes gewährt, ist sehr gering. Danach ist das Gift wahrscheinlich kein echtes Toxin, sondern ein Endotoxin. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 105. 488—94. Frankfurt a. M., Staatl. Inst. f. exp. Therapie.) SPIEGEL.

O. Hartoch, H. Schloßberger und W. Joffe, Über xylosevergärende und -nicht- vergärende Typhusstämme. Die von STERN (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 82. 49; C. 1919. I. 105) zur Differentialdiagnose in der Typhus-Paratyphusgruppe empfohlenen, Xylose enthaltenden Nährböden zeigten gegenüber einer größeren Reihe frisch isolierter Typhusstämme keineswegs gleichartiges Verh. Von 66 solchen Stämmen u. 11 Museumskulturen griffen 22 auch bei wiederholter Prüfung die Xylose nicht an. Bei einer späteren Unters. von 7 Stämmen aus der gleichen Epidemie waren diese sämtlich positiv. Das verschiedene Verh. gegen Xylose steht in keinem Zusammen- hange mit dem serolog., noch auch mit dem klin. Verlauf der Erkrankungen. Bei dem- selben Patienten war das Verh. zu verschiedenen Zeiten gleichartig. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 105. 564—70. Frankfurt a. M., Staatl. Inst. f. exp. Therapie. Leningrad, Inst. f. exp. Med.) SPIEGEL.

Josef Csontos, Die Indolbildung des Bacillus bipolaris avisepticus. Die vom Vf. aus Kadavern von an Geflügelcholera verendeten Tieren gezüchteten Stämme bildeten in Traubenzucker kein Gas, zers. Arabinose, Xylose u. Lactose nicht u. brachten Milch nicht zur Gerinnung, erzeugten aber Indol (? D. Ref.), das bei der Salkowskischen Probe statt der mit *B. coli* auftretenden roten Färbung eine lebhaft violette gab. Von den nach PLASAJ, PRIBRAM u. BUSSON in die Gruppe der hämorrhag. Septikämie gehörenden Geflügelkrankheitserregern stimmt nur der Pfaffsche Kanariencoccus in seinen Eigenschaften mit *B. bipolaris avisepticus* überein. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., Abt. I 97. 178—81. K. Ungar. Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

L. Rubentschik, Über einige neue Urobakterienarten. Nähere Beschreibung der bereits früher (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., Abt. II 65. 1; C. 1925. II. 1687) summar. geschilderten 6 neuen Arten u. ihres Verh. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., Abt. II 66. 161—80. Odessa [Ukraine], Wissenschaftl. Forschungsinst.) SPIEGEL.

Artturi I. Virtanen, H. Karström und R. Bäck, Über die Milchsäuregärung. II. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 71; C. 1925. II. 48.) Um Anhaltspunkte für den Mechanismus der bei der Milchsäuregärung eintretenden Spaltung der Hexose in 3-C-Verbb. zu haben, wird die Vergärbarkeit von *Glycerinaldehyd*, *Dioxyaceton*, *Methylglyoxal* u. *Brenztraubensäure* durch *Milchsäurebakterien* untersucht. Es ergab sich, daß diese vier Verbb. von lebenden Milchsäurebakterien weder vergoren werden, noch als C-Quelle von *Streptococcus lactis* u. *Bacterium casei* ϵ ausgenutzt werden können. Auch Trockenpräparate der Milchsäurebakterien verursachen keine B. von Milchsäure aus den angegebenen Verbb. Dioxyaceton u. Glycerinaldehyd verlieren in Ggw. der Trockenpräparate schneller ihre Fähigkeit, Fehlingsche Lsg. zu reduzieren als sie dies sonst tun. — *B. casei* ϵ enthält keine Carboxylase. — Die Milchsäuregärung wird durch Zusatz von Calciumsulfit nicht beeinflusst. — In einer Nachschrift weisen die Vff. darauf hin, daß die Befunde von NEUBERG u. GORR (S. 1824) zu keinen Schlußfolgerungen über den Mechanismus der Milchsäuregärung berechtigten, da nach unveröffentlichten Verss. verschiedene Stämme von *B. coli* 1—20% Milchsäure aus Glucose erzeugen; die Milchsäure ist als Nebenprod. einer komplizierten Gärung anzusehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 232—41. Helsinki [Finnland], Lab. d. Butterexport-Gesellsch. Valio m. b. H.) HESSE.

A. Lebedew, Über die Bildung der Phosphorsäureester bei alkoholischer Zucker- gärung. (Vorl. Mitt.) (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 132. 275; C. 1924. I. 2610.) Es

wurden aus Phenylhydrazin u. der bei Ggw. von Na_2HPO_4 u. NaH_2PO_4 gärenden Saccharose folgende Osazone erhalten: 1. orangefarbene lange Nadeln, F. 142° , 2,96% P, 2. F. $142-144^\circ$, 4,42% P, 3. 3,96% P, 20,54% N, 4. 4,21% P, 5. gelbe Tafeln, F. $141-142^\circ$, 1,89% P, 6. $54,70^\circ$ C, 5,63% H, 15,96—16,28% N, 4,47% P. — Mit *p*-Bromphenylhydrazin wurde ein Hydrazon vom F. $112-114^\circ$ u. ein Osazon vom F. $143-145^\circ$ (lange, gelbe Nadeln) erhalten. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1918. 733—39.)

BIKEMAN.

E₅. Tierphysiologie.

Frank Dickens, Edward Charles Dodds und Samson Wright, *Beobachtungen über Herstellung und Eichung von Ovarialhormon*. Schweineovarien werden mit dem doppelten Gewicht an A. extrahiert, abgepreßt u. 6—9 Stdn. in Soxhlet mit A. weiter extrahiert. Die Extrakte werden in vacuo fest zur Trockne gedampft, von dem sich abscheidenden Fett u. Cholesterin mehrfach durch Aufnehmen in A. u. Filtration getrennt, in Ae. gel., das doppelte Volumen Aceton zugesetzt, filtriert. Die Acetonfällung wird mehrmals wiederholt u. nach Aufnehmen in A. ein Rest Cholesterin durch Ausfrieren entfernt. — Das Prod. ist ölig, l. in A., Ac., Aceton. Einnahme per os ist ohne Wrkg. Die Wrkg. des Insulins auf den Blutzucker wird aufgehoben. Nach intravenöser Injektion erfolgt steile, kurzdauernde Blutdrucksenkung. — Es wird die Minimalmenge ermittelt, die bei erwachsenen ovariektomierten Ratten künstl. „Oestrus“ erzeugt. Man injiziert den in Olivenöl gel. u. mit NaHCO_3 -Lsg. emulsierten Extrakt. (Biochemical Journ. 19. 853—59. 1925. London.)

MÜLLER.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 85. **Yukujiro Abe**, *Der Einfluß der inneren Sekretion auf das phagocytäre Vermögen der Leukocyten, geprüft mit der Methode von Fenn*. (Vgl. ASHER u. KICHIKAWA, S. 708.) Die früheren Ergebnisse (vgl. ASHER u. ABE, Biochem. Ztschr. 157. 103), die unter Benutzung der Hamburgersehen Methode ausgeführt waren, werden unter Ausarbeitung der Methodik von FENN (vgl. Journ. Gen. Physiol. 3. 575; C. 1921. III. 1486) nachgeprüft. Es ergab sich auch jetzt bei Entfernung der *Schilddrüse* bedeutende Verminderung des phagocytären Vermögens, ferner in absteigender Reihe auch bei Entfernung von *Milz*, *Ovarium* u. *Hoden*. (Biochem. Ztschr. 166. 295—316. 1925. Bern, Univ.)

SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 86. **Willy Richardet**, *Fortgesetzte Prüfung der chemischen Regulation des Herzschlages durch die Leber*. (85. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung der Unters. von ASHER u. TAKAHASHI (Biochem. Ztschr. 149. 468; C. 1924. II. 1821) wurde eine Schlagvolumenregistrierung des Froschherzens vorgenommen u. gefunden, daß eine durch die Leber gegangene Ringerlsg. im Vergleich zur Kontrollsg. das Schlagvol. erhöht u. die Schlagzahl vermehrt; gleiches war der Fall mit Legg., die, um Änderungen der $[\text{H}^+]$ auszuschließen, stark gepuffert waren. Eine Lsg. mit geringem Zuckergehalt förderte nach Leberpassage Vol. u. Schlagzahl viel mehr als n. Kontrollsg. mit höherem Zuckergehalt ohne solche Passage, u. ähnliches gilt auch für bluthaltige Lsgg. (Biochem. Ztschr. 166. 317—36. 1925. Bern, Univ.)

SP.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 87. **Hideo Nakao**, *Fortgesetzte Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Schilddrüse, Thymus, Milz und Knochenmark*. (86. vgl. vorst. Ref. Vgl. ferner Biochem. Ztschr. 163. 161; C. 1926. I. 708.) FÖRSTER u. LÖWY (Biochem. Ztschr. 145. 309 [1924]) haben gefunden, daß im Blute von Kaninchen, die einige Zeit unter vermindertem Drucke gehalten wurden, Stoffe (*Hämopoetine*) auftreten, welche die Regenerationsfähigkeit des Blutes fördern, also ein neues Reizmittel für das Knochenmark vorstellen. Diese von Vif. bestätigte Entdeckung wurde bei den neuen Verss. benutzt. Es ergab sich, daß nach Entfernung von *Schilddrüse* u. *Thymus* der Einfluß der *Hämopoetine* verschwindet, aber teilweise wiederkehrt, wenn nun auch noch die *Milz* entfernt wird. Unter *Hämopoetine*einfluß

ist die Regeneration der roten Blutkörperchen, unter Einfluß des Milzmangels die Regeneration des Hämoglobins relativ stärker ausgesprochen. (Biochem. Ztschr. 166. 337—49. 1925. Bern, Univ.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 88. **Hideo Nakao**, *Fortgesetzte Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Thymus, Milz und Knochenmark*. (87. vgl. vorst. Ref.) Die Ergebnisse der früheren Unterss. werden durch histolog. Unterss. des Knochenmarks bestätigt. (Biochem. Ztschr. 166. 350—61. 1925. Bern, Univ.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 89. **W. Kichikawa**, *Fortgesetzte Untersuchungen über den Einfluß der Nierenerven auf die Zusammensetzung des Harns*. (88. vgl. vorst. Ref.) Bei Hunden u. Kaninchen unter möglichst physiol. Bedingungen wurden charakterist. Unterschiede in der Zus. des Harns je nach der aufgenommenen Nahrung festgestellt. Blasenfisteln am Hunde können nach gewisser Zeit zu Veränderungen in der Niere führen, die bei einschlägigen Unterss. zu berücksichtigen sind. Totale Entnervung der Nieren bedingt bei Hunden u. Kaninchen gleichsinnige Veränderungen des Harns bzgl. Menge u. Zus. Jene vergrößert sich auffallend. PO_4 u. Sulfate waren prozentual vermindert, ihre Gesamtmenge im Tagesharn aber vermehrt, Kreatinin auch hierin vermindert. Die $[H^+]$ war eher etwas vermindert. Diese Veränderungen können unter nicht beweisbaren Voraussetzungen durch mechan. Veränderungen des Kreislaufs erklärt werden, ebenso gut aber durch die Annahme, daß die Nerven der Niere teilweise die Permeabilität der Nierenzellen regeln. (Biochem. Ztschr. 166. 362—85. 1925. Bern, Univ.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 90. **W. Kichikawa**, *Stoffwechseluntersuchung bei Tieren in parabolischem Zustand*. (89. vgl. vorst. Ref.) Parabiot. vereinigte Ratten zeigen, wenn beide Tiere sich in gutem Zustande befinden, entweder n. respirator. Stoffwechsel oder eine leichte Steigerung desselben. Die zweite Erscheinung kann auf Anregung des Umsatzes durch individuell verschiedenes Blut bezogen werden. (Biochem. Ztschr. 167. 265—74. Bern, Univ.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 91. **George M. Curtis**, *Fortgesetzte Untersuchungen über den respiratorischen Stoffwechsel bei Arbeit in seiner Beziehung zu den Drüsen mit innerer Sekretion*. (90. vgl. vorst. Ref.) 2. *Der Arbeitsgaswechsel nach Schilddrüsenfütterung*. (1. vgl. Biochem. Ztschr. 164. 109.) Unter dem Einflusse von Schilddrüsenfütterung vermehrte sich der Gaswechsel von Ratten bei Laufarbeit von durchschnittlich 1 km in der Stde. um $>50\%$ über denjenigen bei Arbeit in n. Zustande. Dabei war die Kohlenhydratverbrennung eher gesteigert. (Biochem. Ztschr. 167. 321—28. Bern, Univ.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 92. **Adolf Hartwich**, *Über die Beziehungen des Blutkochsalzspiegels zur Diurese*. (91. vgl. vorst. Ref.) Im Anschlusse an die Unterss. von ASHER u. CURTIS (vgl. Biochem. Ztschr. 163. 109. 165. 245; C. 1926. I. 708) über die Wirkungsweise der spezif. Diuretica wurde untersucht, ob eine Diurese auch ohne Diureticum zustande kommt, wenn ein Anstieg der Blutchloride herbeigeführt wird. Dies gelang durch intraperitoneale Infusion von hyperten. NaCl-Lsg., führte aber nicht zu gesteigerter Diurese, auch nicht, wenn gleichzeitig mit der Infusion per Klysm. W. beigebracht wurde. Die infundierte hyperten. Lsg. wird durch Einströmung von W. aus dem Blute isoton. gemacht u. resorbiert. Wird aber gleichzeitig mit der Infusion *Euphyllin* injiziert, so tritt starke Diurese bei hohem NaCl-Spiegel ein. Der durch Ausstrom in die Peritonealh. entstehende Entzug von W. spielt hierbei entweder keine Rolle oder wird durch Einstrom von W. aus dem Gewebe überwunden. — Nach intraperitonealer Infusion von Zuckerlsgg. tritt Diurese auf, wesentlich stärker, wenn die infundierte Lsg. etwas NaCl enthält; dann war stets der NaCl-Spiegel hoch. (Biochem. Ztschr. 167. 329—42. Bern, Univ.) SPIEGEL.

L. Garrelon, D. Santenose und A. Le Grand, *Wirkung des Pankreas auf den Tonus und die Erregbarkeit des Vagus*. *Vorl. Mitt.* Insulin reizt den Vagus stark. Nach Pankreasexstirpation findet man immer Abnahme des Vagustonus u. der Vaguserregbarkeit. (Zunahme der Pulsfrequenz, Abnahme der Herzsystemhöhe, Schwinden der respirator. Herzrhythmie, langsame Atmung, Abnahme oder Verschwinden des Reflexes vom Bulbus auf den Vagus.) Ursache ist nicht Hemmung parasymph. Zentren, sondern Abnahme der Funktion des Vagus. (*Physostigmin* hebt die Tonusabnahme u. die anderen Erscheinungen auf.) — Auch Injektion von 30 ccm arteriellem Blut eines Tieres mit gutem Vagustonus steigert beim Tier ohne Pankreas den Tonus u. die Erregbarkeit des Vagus. Serum enthält diesen vagotonisierenden Stoff noch nach länger als 1 Stde. nach der Blutentnahme. (*C. r. soc. de biologie* **93**. 1233—35. 1925. Paris.) MÜ.

Vladimir Korenchevsky und Marjorie Carr, *Sexualdrüsen und Stoffwechsel*. IV. *Der Einfluß von Injektionen von Emulsionen von Hoden, Prostata und insulinartigen Hoden-Extrakten auf den Stickstoffstoffwechsel normaler, kastrierter und thyreoidektomierter Kaninchen*. (I—III. vgl. KORENCHEVSKY, *Brit. Journ. of exp. Pathol.* **6**. 21. 158; *Quarterly Journ. of exper. Physiol.* **15**.) Aus Hodensubstanz kann eine insulinartige Substanz isoliert werden, die eine Minderung des Eiweißstoffwechsels beim Kaninchen herbeiführt u. zwar stärker nach Schilddrüsenexstirpation. Die Harnabsonderung nimmt auch ab. — Thyreoidhormon u. Hodensubstanzen wirken antagonistisch. — Die Wrkg. von Hodenextraktinjektion dürfte auf Ggw. dieser insulinartigen Stoffe beruhen. — Das gleiche gilt für Nierenzellenemulsion. — Prostatagewebe ist ohne Wrkg. auf den Eiweißstoffwechsel bei Kaninchen ohne Schilddrüse u. bewirkt bei Tieren mit Schilddrüse Zunahme der Eiweißverbrennungsprozesse. Die Prostatasubstanz steigert die Tätigkeit der Schilddrüse. Gleichzeitig nimmt die Harnsekretion ab. Nach Schilddrüsenexstirpation steigt sie dagegen durch Injektion von Prostataemulsion. (*Biochemical Journ.* **19**. 773—82. 1925. LISTER Inst. London.) MÜLLER.

Carlo Costanzi und Severino Antonucci, *Wirkung des Sekrets der chlorhydroptischen Drüsen auf das Monobutyryn*. Mittels der stalagmometer. Methode mit Monobutyryn als Substrat ließ sich in Magensaft aus einem nach PAWLOW im Fundus angelegten kleinen Magen eine Lipase bald nachweisen, bald nicht. Ihr V. ist mit gewissen Eigenschaften des Saftes eng verknüpft, sie fehlt stets, wenn er im Zustande vollkommener Reinheit ist, u. tritt auf, sobald er durch Ggw. kleiner Mengen Blut oder Zellen von der Magenschleimhaut verunreinigt ist. Damit werden die Ergebnisse früherer Verss. von CLEMENTI bestätigt, daß die Lipase nicht n. von den chlorhydropt. Drüsen des Magenfundus sezerniert wird, sondern Blut- oder Zelllipase darstellt. (*Arch. Farmacologia sperim.* **40**. 220—24. 225—34. 1925. Roma, R. Univ.) SPIEGEL.

H. Gongerot und Ed. Peyre, „*Hypo-Epinephrie*“ und „*Dysinsulinismus*“. *Neues pluriglanduläres Syndrom*. Bei 4 Fällen wurde Unterfunktion der Nebenniere (starke Ermüdbarkeit, Hautpigmentierung, zu niedriger Blutdruck) mit sogen. Hyperinsulinismus (starke Erschöpfung vor den Mahlzeiten, starke Wrkg. von Zuckergenuß, Blutzuckerstand von nur 60—67 mg %) kombiniert gefunden. 3 der 4 Personen hatten Syphilis gehabt. — Man soll bei Nebennierenstörungen nach Zeichen tiefen Blutzuckerstandes, bei Pankreasstörungen nach Erscheinungen von Nebennierenstörung suchen. (*C. r. soc. de biologie* **93**. 1202—03. Paris.) MÜLLER.

Hans Meyer, *Über Insulinwirkung auf den respiratorischen Gaswechsel des Basedowikers*. Unter Insulin (5—10 Einheiten) tritt bisweilen vorübergehend eine Abnahme des Grundumsatzes bei Basedowkranken ein. (Von 287 auf 250 in 3 Stdn., von 284 auf 242 ccm in 1 Stde. (*Ztschr. f. klin. Med.* **102**. 250—57. 1925. Berlin.) MÜLLER.

O. Klein, *Insulin und Lebererkrankungen*. Leberkranke haben häufig Störungen im W.-Haushalt, starke Blutverdünnung, verzögerte W.-Ausscheidung. Nach Insulin sieht man deutlich Blutverdünnung, tiefe Blutzuckersenkung, leicht Hypoglykämie. Alles wird noch intensiver, wenn mit Insulin gleichzeitig 1500 W. gegeben werden. Ist die untere Grenze erreicht u. sind deutliche Störungen hypoglykäm. Art vorhanden, so steigt die Konz. des Blutes sprunghaft ohne Schweißausbruch u. ohne extrarenalen Verlust von W. — Einige Tage fortgesetzte Behandlung mit Insulin bewirkte Nachlassen, auch Schwinden des Ikterus u. subjektive Besserung. — Abgabe von W. u. Abbau des Glykogens in der kranken Leber erfahren auf der Höhe der Insulinwrkg. plötzlich eine starke Hemmung. (Ztschr. f. klin. Med. **102**. 229—49. 1925. Prag.) MÜLLER.

I. I. Lemann und **B. T. Liles**, *Glykolyse bei wechselnden Blutzuckerhöhen*. Die Glykolyse geht mit verminderter Geschwindigkeit vor sich, wenn der Blutzuckerspiegel durch Einführung von Glucose oder anderer Nahrung oder auch durch intravenöse Infusion von Glucose erhöht ist. Es dürfte auch das charakterist. Verh. der Glykolyse in Proben von Diabetikerblut eher durch die Menge des Blutzuckers als durch irgendeine besondere Eigenschaft des Blutes bedingt sein. *Insulin* übt auf dieses Verh. weder in n. noch in Diabetikerblut einen Einfluß. Dem Vorhandensein von *Oxalat* ist bei Best. der Hemmung der Glykolyse keine wesentliche Rolle zuzuschreiben. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 339—49. New Orleans [La.], Tulane School of med.; TOURO Infirm.) SPIEGEL.

E. Bernheim und **C. R. Schlayer**, *Histo-hämorenale Verteilungsstudien*. 2. Mitt. (Physiologischer Teil.): *Milchzucker*. Das Verschwinden des Milchzuckers aus der Blutbahn u. die Ausscheidung durch die Niere wird nach Injektion einer bestimmten Menge verfolgt. (Ztschr. f. klin. Med. **102**. 369—81. 1925. Berlin, Augustahospital.) MEIER.

Georg Scheff, *Über die Zusammensetzung des aus normalem Menschenharn mit p-Dimethylaminobenzaldehyd darstellbaren, kristallisierbaren Farbstoffs*. I. Der Farbstoff wurde nach HÁRI (Biochem. Ztschr. **117**. 41; C. **1921**. III. 357) aus ca. 100 l Harn hergestellt. Die früher angegebenen Eigenschaften werden bestätigt, nur wurde der F. etwas höher, 228°, gefunden. Der Farbstoff ist frei von S, Cl u. wohl auch von Fe. (Biochem. Ztschr. **168**. 451—52. Budapest, K. Ungar. Univ.) SPIEGEL.

Paul Hári, *Über die Zusammensetzung des aus normalem Menschenharn mit p-Dimethylaminobenzaldehyd darstellbaren, kristallisierbaren Farbstoffs*. II. (I. vgl. SCHEFF, vorst. Ref.) Analysen des Farbstoffs, in 3 verschiedenen Laboratorien ausgeführt, ergaben als Mittelwerte C 76, 30; 76,23; 76,65%, H 6,10; 6,29; 6,44%, N 10,57; 10,57; 10,79%. Der Farbstoff ist möglicherweise ein Kondensationsprod. von 2 Moll. *Skatoxyl* mit 1 Mol. p-Dimethylaminobenzaldehyd, von der Formel $C_{27}H_{27}O_2N_3$. Ob das Skatoxyl im Harn vorgebildet ist oder erst bei der Rk. aus einem Paarling abgespalten oder aus einem anderen pyrrolhaltigen Harnbestandteil gebildet wird, muß noch dahingestellt bleiben. (Biochem. Ztschr. **168**. 453—55. Budapest, K. Ungar. Univ.) SPIEGEL.

Andor de Bosanyi, *Untersuchungen über gewisse bisher unbeschriebene anti-rachitische Substanzen*. Vf. hatte gefunden, daß Extrakte von entfettetem Knochenmark rachit. Tiere zu heilen vermögen. Die bekannten Bestandteile des Marks wurden nun auf derartige Wrkg. geprüft, u. es wurden wirksam befunden *Hämoglobin* in Mengen von 5—6% der Nahrung, auch bei Ausschluß von Licht, u. *Adrenalin*. Vom Hämoglobin ist die Hämingruppe in Form von *Hämatin* unwirksam, die Wrkg. muß also dem Globinteil zukommen. Das darin reichlich vorhandene *Histidin* wirkt auch für sich, *Cystin* ebenfalls. Da auch *Histamin* wirkt, wurde das gleichfalls vom Imidazol abzuleitende *Pilocarpin* mit positivem Erfolge geprüft. Bei dessen Anwendung, wie bei der von Adrenalin, fand gegenüber den rachit. Kontrolltieren keine Steigerung des anorgan. P im Blutserum statt. Mit 5% der Nahrung an *Chlorophyll* wurden rachit. Ratten auch von der Rachitis ge-

heilt, verloren aber infolge einer tox. Wrkg. des ungereinigten Präparates an Gewicht u. starben in ca. 2 Wochen. — Starke Säuerung oder Alkalisierung der Nahrung vermochte die Rachitis nicht zu verhindern. (Bull. Johns Hopkins Hospital 38. 72—74.) SPIEGEL.

Werner Kollath und Bruno Leichtentritt, *Über die fragliche Bildung von Vitamin durch Bakterien*. (Vgl. S. 1589.) Durch Verfütterung von frischen oder bei 56° getöteten Bakterien (*B. coli*, Friedländerbacillus, Darmbakteriengemisch) konnte das Auftreten von Skorbut bei Meerschweinchen nicht verhindert werden, es ließ sich auf diesem Wege weder eine B. von Vitamin noch eine Aufnahme von diesem aus dem Nährboden durch die Bakterien nachweisen. Die für den Influenzabacillus wachstumsfördernden Substanzen sind auch hiernach von echten, im Tiervers. wirksamen Vitaminen verschieden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., Abt. I, 97. 119—25. Breslau, Univ.) SPIEGEL.

Arthur D. Holmes, *Verdaulichkeit von Fetten tierischen Ursprungs*. Zusammenfassender Bericht über frühere eigene u. fremde Unterss. Brustfett, Butter, Sahne u. Ochseneschwanzfett werden zu 97%, Gaumen-, Nieren u. Markfett zu 94% verdaut, wobei ausschließlich n. physiolog. Rkk. zu beobachten sind. Mehr als 59 g Ochsenmarkfett täglich bewirkt Unzuträglichkeiten. (Journ. Oil Fat. Ind. 3. 11—17.) HELLER.

Theodor Brugsch und Hans Horsters, *Studien über intermediären Kohlenhydratumsatz*. X. Mitt. *Beiträge zur Frage der Glykolyse*. (IX. vgl. BRUGSCH, HORSTERS u. VORSCHÜTZ, Biochem. Ztschr. 158. 144; C. 1925. II. 1293.) Im getrockneten Kaninchenmuskel (nach v. EULER) u. in getrockneter Kaninchenleber wurde in Suspensionen weder nach Auswaschung, noch ungewaschen, ein glykolyt. Ferment gefunden. Die Muskel- u. Leberglykogenase wird im Trockenpräparat durch Insulin nicht gehemmt. (Biochem. Ztschr. 164. 191—98. 1925. Berlin.) MÜLLER.

Theodor Brugsch, Melanie Cahen und Hans Horsters, *Studien über intermediären Kohlenhydratumsatz*. XI. Mitt. *Über die Hexosediphosphatase der Muskulatur und Leber und ihr Spaltprodukt, die Monohexosephosphorsäure*. (X. vgl. vorst. Ref.) Im Trockenpräparat von Muskulatur u. Leber von Hund u. Kaninchen ist ein Ferment enthalten, das Hexosediphosphorsäure in rechtsdrehende Hexosemonophosphorsäure spaltet, die starke Seliwanoff-Rk. gibt, u. mit den Hexosemonophosphorsäuren von NEUBERG oder von ROBISON nicht ident. ist. — Der frische Muskel zerlegt, anders als der getrocknete, die Hexosediphosphorsäure in H_2PO_4 u. *d-Fructose*, in Monohexosephosphorsäure u. weiter in Hexose oder Milchsäure. — Die sogenannten „Zwischenzucker“ sind zum Teil Gemenge von Hexose-Di- u. Mono-Phosphorsäure. (Biochem. Ztg. 164. 199—206. 1925. Berlin.) MÜLLER.

Theodor Brugsch, Hans Horsters und Joseph Vorschütz, *Studien über intermediären Kohlenhydratumsatz*. XII. Mitt. *Über den Einfluß des Insulins auf die Atmung der Muskulatur und der Leber*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Nur in extremen Mengen steigert Insulin den O_2 -Verbrauch ungewaschener wie gewaschener Muskulatur. In kleinerer Menge wirkt es entweder gar nicht oder steigend oder hemmend. — Im Hungerzustand, besonders im hypoglykäm. Stadium, hemmt Insulin die Muskelatmung. — Insulin ist nicht ident. mit dem Coferment des Muskels oder der Hefe. (Biochem. Ztschr. 164. 207—46. 1925. Berlin.) MÜLLER.

Th. Brugsch und H. Horsters, *Studien über intermediären Kohlenhydratumsatz*. XIII. Mitt. **S. Narita**, *Versuche über Bildung von Milchsäure in der Leber aus Essigsäure, Weinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Bei Durchströmung n. Hundeleber mit Ringerslg. mit 0,1% Traubenzucker bei 40° (1 l in 20 Min.) bildet sich durch Essigsäurezusatz keine Milchsäure. Das gleiche Resultat wurde beim Pankreasdiabetes gefunden. — *Malonsäure, l-Weinsäure* u. *Bernsteinsäure* bilden in beiden Fällen Milchsäure. (Biochem. Ztschr. 164. 247—56. 1925. Berlin.) MÜLLER.

Th. Brugsch und **H. Horsters**, *Studien über intermediären Kohlenhydratumsatz*. XIV. Mitt. **S. Narita**, *Über die Einwirkung des Insulins auf die Dehydrasen des Muskels*. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Der nach Auswaschung nicht mehr atmende Muskel dehydriert noch Milchsäure, oxydiert Bernsteinsäure u. p-Phenylendiamin bei Ggw. von Methylenblau. *Insulin* ist beim gewaschenen Meerschweinchenmuskel ein Aktivator der Milchsäuredehydrase. — Alle untersuchten Insulinpräparate wirkten gleich. — Am ungewaschenen Muskel hemmt es dagegen die Milchsäuredehydrierung. — Nach 48 Stdn. Hunger fehlt auch ohne Auswaschen das Ferment. (Biochem. Ztschr. 164. 257—70. 1925. Berlin.) MÜLLER.

Th. Brugsch und **H. Horsters**, *Studien über intermediären Kohlenhydratumsatz* XV. Mitt. **Yataka Harada**, *Über Muskeldehydrasen*. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Der Muskel führt Bernsteinsäure über Fumarsäure über in Äpfelsäure, die unter CO₂-Abspaltung in Milchsäure umgewandelt u. dehydriert wird. Bei Ggw. von Methylenblau hat die Milchsäuredehydrase am frischen Muskel ihr Optimum bei 1/20-m. bis 1/2-m. Laktat. Durch 1—2 Moll. wird die ausgewaschene Muskulatur aktiviert. — Die Bernsteinsäuredehydrase hat bei 1—1/10 Mol. ihr Optimum, wird aber durch höhere Konz. oder Auswaschen wenig beeinflusst. — Äpfelsäure hemmt die Milchsäuredehydrase. — Im Trockenmuskel sind diese Fermente noch vorhanden u. wirken ebenso wie im frischen Muskel. (Biochem. Ztschr. 164. 271—78. 1925. Berlin.) MÜLLER.

Eric Gordon Holmes und **Barbara Elizabeth Holmes**, *Beiträge zum Studium des Gehirnstoffwechsels*. II. *Kohlenhydratstoffwechsel*. (I. vgl. Biochemical Journ. 19. 492; C. 1925. II. 1540.) Der Milchsäuregehalt der Gehirnssubstanz nimmt stark ab kurz vor u. während der Insulinkrämpfe, sobald der Blutzucker tief gesunken ist. Nach Erhöhung durch Traubenzuckerinjektion ist der Milchsäuregehalt des Gehirns wieder höher. — Insulin bewirkt weder Steigerung der Milchsäureverbrennung noch vermindert die B. von Milchsäure im Gehirn, sondern die Milchsäurezunahme ist die Folge der starken Zuckerverarmung im Gehirn. (Biochemical Journ. 19. 836—39. 1925. Cambridge.) MÜLLER.

E. Bissinger und **E. J. Lesser**, *Der Kohlenhydratstoffwechsel der Maus nach Injektion von Zuckerslösungen und von Insulin*. III. (Vgl. LESSER, Biochem. Ztschr. 153. 39; C. 1925. I. 546.) Nachdem durch BURN u. DALE (Journ of Physiol. 59. 164; C. 1925. I. 706) festgestellt ist, daß Insulin auch den Kohlenhydratstoffwechsel der Muskeln beeinflusst, können bindende Schlüsse über Beeinflussung der Glykogensynthese durch jenes nicht aus der Analyse der Leber allein, sondern nur aus der Analyse des ganzen Tieres gezogen werden. Aus prakt. Gründen wurden deshalb die Verss. an weißen Mäusen angestellt. Die Ergebnisse bestätigen die Hypothese, daß die Wrkg. des Insulins zum größten Teile in einer Beschleunigung des gekoppelten Prozesses von Traubenzuckerverbrennung u. Glykogensynthese beruhe. (Biochem. Ztschr. 168. 398—420. Mannheim, Städt. Krankenanst.) SPIEGEL.

Y. Azuma und **Leonard Hill**, *Wirkungen ultravioletter Strahlung auf den unfreiwilligen Muskel und die vermutete physiologische Interferenz sichtbarer Strahlen*. Die Unterss. am Magen u. Dickdarm des Frosches, Dickdarm des Kaninchens u. n. Uterus u. Dickdarm des Meerschweinchens bestätigten die erregende Wrkg. der ultravioletten Strahlen (vgl. ADLER, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85. 152; C. 1920. I. 270). Dunkle Hitze u. unsichtbare Strahlen geben damit keine Interferenz. Die Wrkg. der ultravioletten Strahlen auf den glatten Muskel ist derjenigen des *Adrenalins* antagonist., nicht aber derjenigen des *Emetins*. Ggw. von Ca in der Nährfl. ist für die Tonussteigerung durch jene erforderlich. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 99. 221—29.) SPIEGEL.

Charles M. Gruber, *Die Pharmakologie des Benzylalkohols und seiner Ester*. V. *Eine pharmakologische Untersuchung der Wirkung von Natriumbenzylsuccinat*

„Benzeycin“ und Natriumdibenzylphosphat „Benzylphos“ auf das Atmungs- und das Herz- und Gefäßsystem. (IV. vgl. Journ. Lab. Clin. Medicine 10. 284; C. 1925. II. 1541.) Beide Salze sind in dest. W. l., das Benzylsuccinat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot CO_2Na$, (I) zu 1 g in 2 ccm, das Dibenzylphosphat, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O)_2PO \cdot ONa$, (II) zu 1 g in 6 ccm bei 24,6°. I löst sich ebenso in Ringerscher Lsg., während II bei Ggw. eines Ca-Salzes einen flockigen Nd. gibt. Auch die Versuchsergebnisse mit diesen l. Derivv. bestätigen die Unzuverlässigkeit der Benzylester bezgl. Erniedrigung des Blutdrucks. Mehr als 67% der Verss. mit I u. 35% derjenigen mit II führten zu einer Erhöhung. Mit MASON u. PIECK (Journ. Lab. Clin. Medicine 6. 62; C. 1921. III. 495) glauben Vff., daß in den Fällen, in denen eine Erniedrigung eintritt, nicht nur die Gefäßwand, sondern auch der Herzmuskel einen Angriffspunkt bildet. Wenn dieser auch durch diese Präparate erregt werden kann, ist die Hauptwrkg. wahrscheinlich depressor. Art. Genügt die Gabe, um einen Abfall des Blutdrucks herbeizuführen, so scheint die erste Wrkg. auf das Herz- u. Gefäßsystem in Verlangsamung der Geschwindigkeit u. Erweiterung des Herzens mit geschwächter Kontraktion zu bestehen. Das Atmungszentrum wird stets zuerst angegriffen, gewöhnlich mit Beschleunigung vor Lähmung; es unterliegt schnell verhältnismäßig geringen Gaben, lange bevor das Herz in Mitleidenschaft gezogen wird, das häufig noch minutenlang nach Aufhörung der Atmung schlägt. Das vasomotor. Zentrum wird nicht zugleich mit dem Atmungszentrum gelähmt. II ist stärker tox. als I. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 318—39. St. Louis, WASHINGTON Univ. school of med.) SPIEGEL.

Adolf Wolff, Zur Wirkungsweise des Atophans. Vf. stellt an zahlreichen Fällen fest, daß der Wirkungsmechanismus des Atophans bei intravenöser Injektion am nüchternen Menschen in einer Anschwellung der Harnsäure durch Konz.-Steigerung im Urin besteht. Fraglich bleibt, ob diese Konz.-Steigerung durch Angriffe in der Niere selbst oder an dem ihr übergeordneten Nervensystem erreicht wird. — Die Harnsäurekurve des Blutes zeigt nach Atophan keine unmittelbare Veränderung. (Biochem. Ztschr. 165. 342—51. 1925. Städt. Krankenhaus Altona.) LASCH.

R. W. French, Therapeutische Farbstoffe. I. Mercurochrom-220-löslich. Spektrophotometr. Daten über das mit obigem Namen belegte Dinatriumsalz des Dibromoxyquecksilberfluoresceins. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 349—51. Washington [D. C.], WALTER REED Gen. Hosp.) SPIEGEL.

Jean Régnier und Robert David, Über die Rolle der Oberflächenspannung bei der Vermehrung der durch Alkalisierung der Lösungen von Cocainhydrochlorid hervorgebrachten anästhetischen Wirkung. (Vgl. RÉGNIER, Bull. Sciences Pharmacol. 32. 271; C. 1925. II. 669.) Die größere Wirksamkeit der Cocainbase genügt nicht, um die Größe der Wirkungssteigerung zu erklären. Erniedrigung der Oberflächenspannung führt für sich zu keiner Verstärkung der Wrkg. Vff. sehen die Hauptursache in der Wrkg. des Alkalis auf die empfängliche Zelle. (Bull. Sciences Pharmacol. 32. 513—23. 1925.) SPIEGEL.

Nagel, Über die Erhöhung der antiseptischen Wirkung des Sublimats in sauren Lösungen. Es wird festgestellt, daß die antisept. Wrkg. des $HgCl_2$ u. auch anderer Hg-Salze durch Zusatz von Säuren oder sauren Salzen je nach dem Dissoziationsgrade erhöht wird. Dabei zeigen sich sowohl die $[Hg^{++}]$ als auch die $[H^+]$ als wirksam, sich gegenseitig unterstützend, u. das Hg wirkt als Kation, nicht im Anion einer komplexen Verb. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 105. 495—503. Frankfurt a. M., Städt. Hyg. Univ.-Inst.) SPIEGEL.

Max Müller, Besteht ein Zusammenhang zwischen der Blutvergiftung der Schlachttiere und der Fleischvergiftung des Menschen? Septikämie u. Pyämie der Schlachttiere sind infektionstechn. der Folgezustand der durch Fleischgenuß auf den Menschen nicht übertragbaren nichtspezif. Wundinfektion. Nur gewisse spezif. Infektionen der Schlacht-

tiere sind auf den Menschen in Form der gleichen spezif. Infektion übertragbar. Der alte Satz, daß die Fleischvergiftung des Menschen aus Blutvergiftung der Schlacht-tiere entstehe, ist also nicht haltbar. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 105. 524—37. München, Univ.; Sanitätsanst. des Schlachthofes.) SPIEGEL.

S. S. Sabolotny, *Zur Frage nach der diagnostischen Bedeutung der biologischen Reaktionen und Chemotherapie beim Menschenrotz.* Es werden beim rotzkranken Menschen streng spezif. Agglutinine, Präzipitine, komplementbindende u. anaphylakt. Substanzen ausgearbeitet. Der Agglutinationstiter unterliegt, wenigstens bei chron. Erkrankung, bei demselben Kranken starken Schwankungen bis zu völligem Verschwinden, so daß negatives Ergebnis einer einmaligen Prüfung die Infektion nicht ausschließen läßt. — *Salvarsan* u. *Bayer 205* zeigten sich völlig wirkungslos. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. 97. 168—73. Simferopol, Univ.) SP.

F. Pharmazie. Desinfektion.

P. A. W. Self und **C. E. Corfield**, *Über die Beständigkeit von Ammoniumcarbonat in der Apothekenpraxis.* Vf. bestimmen den NH_3 -Verlust von Ammoniumcarbonatlsg. (1) u. -pulver (2) beim Aufbewahren in geschlossenem, zweimal täglich geöffnetem (a) u. offenem (b) Gefäß. Verlust nach 35 Tagen 1a: 0%, 1b nicht mehr als 2%, 2a: 11%, 2b: ca. 30%, durch B. von Ammonbicarbonat. Bei Ggw. von KJ, citronensaurem -Fe u. -Ammonium trat bei 1-monatlicher Aufbewahrung kein Verlust ein. (Pharmaceutical Journ. 116. 132—34.) ROJAHN.

E. Ubrig, *Die Verwendung des Propylalkohols im Apothekenlaboratorium.* Vf. findet bei einem von der Firma „Chemischer Industriebedarf, Berlin“ angebotenen *i*-Propylalkohol, der einen Gehalt von 85—90% haben soll: D_{12} 0,833, Kp. 83—84°. Der Verwendung als Desinfektionsmittel (in 40—50%iger Lsg.), zu Präparaten für den kosmet., äußerlichen Gebrauch u. als Lösungsm. für Harze u. Lacke steht nichts im Wege. Zu Präparaten des D. A. B. u. zu innerlichen Zwecken darf er jedoch nicht verwendet werden. (Apoth.-Ztg. 41. 156—57.) ROJAHN.

Norman Evers, *Über die Wertverminderung von Arzneimitteln in der Apotheke.* Vf. bespricht an Beispielen die beim längeren Aufbewahren von Arzneistoffen durch folgende Faktoren eintretende Wertverminderung: 1. Oxydation, 2. W.-Verlust, 3. W. u. CO_2 -Absorption, 4. Spaltung, 5. Veränderung von p_{H} , 6. Licht- u. Wärme-einw., 7. Katalytische Zers. Vf. empfiehlt die Aufbewahrung der Arzneimittel in gut verschlossenen Flaschen bei niedriger Temp. unter Lichtschutz. (Pharmaceutical Journ. 116. 166—69.) ROJAHN.

C. Stich, *Die Viscosität in der Pharmacopoeia X der United States of America.* (Pharm. Zentralhalle 67. 3—4. Leipzig.) GROSZFELD.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften.* Besprochen werden: *Apyronkerne* (Acetylsalicylsäure + CaCO_3) von JOHANN A. WÜLFING, Berlin SW 48. — *Cholegnostyl „L“* (Lsg. von 7% Tetrachlorphenolphthalein-Na), Diagnosticum von GEHE & Co., Dresden. — *Chronatseife* enthält Na_2CrO_4 , von „Chronat“-Seifen-Vertrieb G. m. b. H., Düsseldorf, Wagnerstr. 24. — *Corydalon* (jede Tablette: 0,3 g Phenacetin + 0,2 g Coffein-Natriumbenzoat + 0,01 g Extr. Bellad.), von GÖDECKE & Co., Berlin-Charlottenburg. — *Lipolysin sine Thyreoidea* (pluriglanduläres Organpräparat, hauptsächlich aus Hypophysenvorderlappen u. Thymusdrüse), von Dr. GEORG HENNING, Berlin W 35, Kurfürstenstr. 146/147. — *Loberenan „Silbe“* (haltbare Lsg. 1:1000 von Purenan aus Nebenniere mit Lobelia inflata), von Dr. ERNST SILTEN, Berlin NW 6, Karlstr. 20a. — *Olminal* (20% älsaueres Al in Öl), von Chem. Fabrik „Norgine“ Dr. VICTOR STEIN, Prag u. Aussig a. E. — *Pituigan* (Hypophysenhinterlappenpräparat, standardisiert), von Dr. GEORG HENNING, Berlin W. 35. — *Permeatin*, eine Salbe, enthält Campher, Guajacolvalerianat u. Wollfettsalbe, von CARL

W. KLEEMANN, Hannover-Döhren. — *Rheila-Feigen* aus Mark der Feigen mit 0,1 g Phenolphthalein, von A. DIEDENHOFEN, Ürdingen a. Rh. — *Rheila-Perlen* enthalten reinen Lakriz u. Menthol. — *Septamid-Streupulver* (Gemisch von Bolus. Talcum, MgO u. 10% Septamid), Chem. Fabrik von HEYDEN A.-G., Radebeul. — *Tubertoxyl-Kapseln* „Silbe“ enthalten je 0,004 g Misch tuberkulin u. 0,02 g Atoxyl u. Kreosot-Guajacolverbb., im Darm l. Gelatine kapseln, von Dr. ERNST SILTEN, Berlin NW 6. — *Valeriana-Digitalysatum Bürger* (Dialysat aus Rad. Valerian. u. Fol. Digit. purp.), von JOHANNES BÜRGER, Ysatisfabrik, G. m. b. H., Wernigerode a. H. — *Venotonic-Salbe* (eine verbesserte Hamamelis-Salbe), von M. E. G. GOTTLIEB, G. m. b. H., Heidelberg, Handschuhshheimer Landstr. 41. (Pharm. Zentralhalle 67. 6—7.)

GROSZFELD.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften.* *Bamsan* (Chem. Fabrik „Bavaria“, Würzburg), laut Angabe: Glycerinphosphate, Hypophosphite des Fe, Ca u. Na u. Extr. Ivarancusae c. sacch. liq. Gegen Rachitis, Skrofulose u. Anämie. — *Caprokol* (SHARP u. DOHME, Baltimore), Bezeichnung für Hexylresorcinol. — *Ichthyol-Isapogen* (J. SCHÜRHOFF, Chem. Fabrik, Köln-Zollstock, Gottesweg 58), enthält 6% Jod u. Kampfer, 10% Ichthyol. Gegen Ekzem, Favus, Acne, Psoriasis, Geschwüre, Frost, zur Scheidentamponade bei Uteruserkrankungen. — *Ketobase* (Methylaminobrenzcatechin), (Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS u. BRÜNING, Höchst a. M.), vermag subconjunctival eingespritzt den Augendruck beim spontanen Glaukom 2—3 Tage zu erniedrigen. — *Rhodankalium-Harnstofflösung.* Lsg. mit 50% Harnstoff u. 1,5% KSCN. Als Narbenerweichungsmittel. — *Sulfartan* (Chem. Fabrik MERZ u. Co., Frankfurt a. M., Eckenheimer-Landstraße 100—104), 0,2% starke S-Suspension mit Zusatz von NaNO₂ u. Atropinmethylnitrat, blutdrucksenkendes Mittel. — *Theocalcin*, gleichbedeutend mit Theobromin-Calciumsalicylat. — *Vanasan* (Farbenfabrik vorm. FR. BAYER u. Co., Leverkusen b. Köln), Natriumsalz einer N-haltigen Säure. Gegen Syphilis. — *Vitam R.* (RÜCKFORTH A.-G., Stettin), Hefeextrakt, ist seines hohen Preises, wie seiner minderwertigen Zus. wegen abzulehnen (Dtsch. med. Wchschr. 1925. Nr. 52). — *Yohimvetol*, (Chem. Fabrik Güstron, Dr. HILLBRINGHAUS u. Dr. HEILMANN A.-G., Güstron i. M.) ist „Yohimbin Spiegel ad usum veterin.“ In verschiedenen Stärken. Gegen Unfruchtbarkeit männlicher u. weiblicher Haustiere. (Pharm. Zentralhalle 67. 37—38.)

ROJAHN.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften.* *Anämosan*, genannt Pflanzenblut (Dr. E. UHLHORN u. Co., G. m. b. H., Chem. Fabrik, Biebrich a. Rh.), laut Angabe: Chlorophyll 3, Polysilicate 0,2, Spiritus vini 15, Sacch. alb. 25, Extr. Polyg. aquos. ad 150 g. Gegen Blutarmut, Bleichsucht, Schwächezustände, Appetitlosigkeit. — *Aperisan* (Dr. E. UHLHORN u. Co., G. m. b. H., Biebrich a. Rh.), enthält Bestandteile von Frangula, Dactylis u. Herniaria. Bei chron. Verstopfung zur Darmregulierung bei Arteriosklerose. — *Bacteriton* (Tutogen-Laboratorium, Dresden-Zschachwitz), laut Angabe: farb- u. geruchlose Lsg. eines Oxychinolinu. Phenolderiv. in hochmolekularem Alkohol. Als adstringierendes Desinfiziens. — *Bariomyl* (Chem. Werke Berlin-Lichterfelde), Lsg. organes Bariumsalze. Einspritzung gegen Pferdekolik. — *Dilandid* „Knoll“ (KNOLL A.-G., Chem. Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.), salzsaures Dihydromorphinon, C₁₇H₁₉O₃N·HCl, dreimal wirksamer als Morphin. In Kombination mit Skopolamin als Dämmerschlafmittel, Narcoticum. — *Mutosan* (Dr. E. UHLHORN u. Co., G. m. b. H., Chem. Fabrik, Biebrich a. Rh.), laut Angabe: Equiset., Plantago, Polygon., Chenopod., Dactylis, Herniaria, Chlorophyllin 2%, Natr. benzoic. 1%, Spiritus 10 g, Sacch. 25 g (150 g-Flasche). Gegen alle Formen der Tuberkulose. (Pharm. Zentralhalle 67. 73—74.)

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften.* *Amynin* (Dr. FREUND u. Dr. REDLICH, Berlin-Adlershof) besteht aus Neutralon Kahlbaum u. Antipepsin. —

Digitaletten-Zyma (Chemische Fabrik Zyma, Erlangen), Tabletten (Grundlage: Hefepulver u. Hefeextrakt) mit je 0,05 g Fol. Digital. titr., Herzmittel. — *Hormo-Vesculan* (Chem. pharmazeut. Fabrik Dr. R. u. Dr. O. Weil, Frankfurt a. M.), Kombination des Vesculans mit den geeigneten Stoffwechselformen beider Geschlechter, also ohne Schilddrüsensubstanz. Bei endogener konstitutioneller Fettsucht. — *Jodalcet* (Dr. RUDOLF REIS, Rheumasan u. Lenicet-Fabrik, Berlin NW 87, Erasmusstr. 20), hochkonzentriertes Jodpräparat, mit J in elementarer, leicht wasserl. Form. In der zahnärztlichen Praxis nach Extraktionen, schmerzstillend, granulationsanregend. — *Mixtura somnifera*, Natr. diäthylbarbitur. 5 g, Pyramidon 2 g, Mixtura nervina ad 100 g. Schlafmittel. — *Mutosil* (Dr. E. UHLHORN & Co., G. m. b. H., Chem. Fabrik, Biebrich a. Rh.), zähe, gelbliche, süßschmeckende Masse, nach Dr. ZICKGRAF ein Extrakt aus kieselsäurehaltigen Pflanzen (wie bei Mutosan). Bei Arteriosklerose, Hypertonie, Stenocardie. — *Nekrolysin* (Chem. Fabrik Güstrow, A.-G., Güstrow i. M.), soll apathogene, proteolyt. Keime, die nekrot. Gewebe abbauen, gesundes aber nicht angreifen, enthalten. Zur Behandlung chron. Fisteln. — *Pertudoron* (Internationale Laboratorien Arlesheim, A.-G., Zweigniederlassung Stuttgart, Gänsheidestr. 84), hat gegen früher (Pharm. Zentralhalle 65. 44; C. 1924. I. 804) folgende Zus. in %: Nr. 1 Veratr. alb. 0,02, Cinchona Calisaya 0,02, Drosera rotundifol., Belladonna 0,1, Cocc. Cacti, Mephitis putorius, Uragoga Ipecacuanh. 0,1. Nr. 2 wie 1, dazu Kupfersalz 0,1. Gegen Keuchhusten. — *Sinflavin* (LEOPOLD CASELLA & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M.), 3,6-Dimethoxy-10-methylakridiniumchlorid. Als Substanz, Streupulver, 10–20%ig. Salbe u. Lsg. 1:300 im Handel. In der Chirurgie u. Zahnheilkunde zur Desinfektion von Knochenhöhlen usw. — *Thyrephorin* (Dr. FREUND u. Dr. REDLICH, Berlin-Adlershof), klin. ausgewertetes Schilddrüsenpräparat, Tabletten mit je 0,15–0,3 Thyreoid. sicca. — *Tonomalare* (C. F. BOEHRINGER & Söhne, G. m. b. H., Mannheim-Waldhof), Kombination von Arsenferratin mit Chinin. Bei Anämie. — *Vaginosan* (Dr. E. UHLHORN & Co., G. m. b. H., Chem. Fabrik, Biebrich a. Rh.), enthält laut Angabe einen Komplex mehrerer Glykoside, darunter das Quillayasaponin. Bei nicht spezif. Fluor. — *Viviferrin* (Chem. pharm. Fabrik Neopon, Berlin O 122), enthält laut Angabe Lezithineisen. Gegen Anämie, Bleichsucht. (Pharm. Zentralhalle 67. 88–90.)

ROJAHN.

Karl Krafft, *Ergebnisse der Untersuchung von Arzneimitteln, Geheimmitteln und dergleichen*. *Tiroler Alpenblütencreme* (OTTO CLEMENT, Innsbruck), CaCO₃, Talkum, ZnO, weiße Vaseline mit geringer Menge phenolsulfosaures Zn u. Rosenöl. Zus. weicht ab von früheren Angaben. — *Alpenblütencreme* (OTTO CLEMENT, Firma Clement & Späth, Ravensberg u. Romanshorn), weiße, nach Rosenöl riechende Salbe, mit Bi- u. Zn-Salzen, ohne Hg. Packung ähnlich der des vorigen Präparates. — *Antisepticum*, Fl. mit Extr. Chamonillae, Glycerin, Ichthyol, Acid. lactic., Borax, A. u. W. — *Asthmatee*, vermutlich Kardobenediktenkraut. — „*Noas destillierte Asthmotropfen*“ (MAX NOA, G. b. m. H., Fabrik medizin. Präparate, Berlin-Niederschönhausen), Menthaöl, Citronenmelissenöl, Baldrianöl, Eukalyptusöl, A. — *Balsamin* enthielt äther. Öle, insbesondere Latschenkieferöl. — *Dr. med. Ilios Benediktineressenz* (MAX NOA, G. m. b. H., Fabrik medizin. Präparate, Berlin-Niederschönhausen), klare, gelbbraune, aromatisch riechende u. süß schmeckende Fl. (ca. 1/4 l). In 100 ccm 28,36 g A. u. 22,78 Extrakt. — *Nährkraftzucker* „*Biovita*“ (DOBELMANN, Degerloch), enthält Milchzucker, Stärke, Kakao, SiO₂, Al-, Fe-, Ca-, Mg-, K- u. Na-Verbb., teils als phosphorsaure, teils als Kohlensäure Salze. — *Omega Bismutpulver* (Drogenhaus Omega, Rheinsberg [Mark]), Bism. subnitricum. — *Universal-Bleibemixtur*, 255 g Baldrianauszug mit 51 g KBr u. 25,25 g Chloralhydrat. — *Blutreinigungstee* (Schutzmarke Weißes Kreuz mit Strahlenkranz), Cortex Frangulae conc. — *Dr. Busfels Blutreinigungstee* (Schutzmarke Debuco), laut An-

gabe: Walnußblätter, Hagebutten, Senneschoten, Stiefmütterchen, Sennesblätter, Coriander, Kamillen, Fenchel, Erdbeerblätter, Heublumen, Flores Rhocados. — *Waldmanns Blutreinigungstee* (WALDMANN-Metzingen, Württemberg), Fructus Juniperi, Fol. Farfarac, Herb. Millef., Fruct. Rhamni cathart., Herba Equiseti u. Cort. Frangulae. Gegen Stoffwechselkrankheiten. — *Brunstpulver*, Sporen der Hirschrüffel, *Elamphomyces cervinus*. — *Mirops Brustelixir*, Succus liquiritiae, Oleum anisi, Liquor ammon. caust. — *Waldmanns Brust- u. Lungenkräuter* (WALDMANN, Metzingen, Württemberg), Bestandteile wie WALDMANN'S Blutreinigungstee, nur ohne Cortex Frangulae. — *Dr. Buschs Thüringer Brusttee mit Blüten u. Früchten* (Schutzmarke Debuco), Altheae-, Flieder-, Schafgarben-, Schlehenblüten, Rosenblätter, Wollblumen, Ebereschfrüchte, Hagebutten, Hufattich, Spitzwegerich, Fenchel, Anis u. Leinsamen. — *Carmoltee* (Carmolfabrik, Rheinsberg-Mark), Schoten, Blüten u. Samen von Cassia angustifolia (Sennesstrauch). — *Noas Cholertropfen* (MAX NOA, G. m. b. H., Berlin-Niederschönhausen), äther. Baldriantinktur. — *Coca-Colatabletten*, Fol. Coca, Sem. Colac, Calc. phosph., Saccharum. — *Cucurbiturmpasta* (EBERSPACHER, Altbach), präparierter Samen einer Kürbisart. Enthält 55,76% Fett, das zum Teil zugesetzt ist. — *Desinfekta* (Deutsche Newotol-Werke, Berlin u. Gehren), Teeröl mit 13,36% freier H_2SO_4 , gibt mit W. Emulsion. — *Distol* (Chinoin, Fabrik chem.-pharmazeut. Produkte, G. m. b. H., für Deutschland: BENDER & Co., Hannover), acht große u. vier kleine Gelatine kapseln mit Benzollsg. von Rohflicin. Gegen Leberegelkrankheit. — *Mirops Entfettungstabletten*, Natr. sulfuric., Magnes. sulfur., Rhizoma Rhei u. Folia Sennae. — *Esbri Fluid*, hellrote Fl. mit wss. Schicht. Rot gefärbte Lsg. einer Salicylsäureverb. in Ä.-P.Ac. — *Eucalyptuswasser Eucalin* (Omega Versandhaus, Rheinsberg), W., kleine Mengen Eucalyptusöl u. Zinc. sulfuric. — *Warondo Flechtensalbe*, bräunlich-graue, teerartig riechende Salbe aus Vaseline, 30% ZnO u. etwas Teer. — *Noas Flechtenseife Relichnon* (MAX NOA, Berlin-Niederschönhausen), A., Seife u. wahrscheinlich Salicylsäure. — *Waldmanns Frauentee* (WALDMANN, Metzingen-Wrttbg.) wie WALDMANN'S Blutreinigungstee, außerdem darin Flores Chamomillae u. Fol. Salviae. — *Flüssige Frostbalsamseife* (MAX NOA, G. m. b. H., Berlin-Niederschönhausen), Lsg. von Seife u. Salicylsäure in A. — *Russische Frostschutzseife* (flüssig) (Dr. SOLDAU, Nürnberg), grün gefärbte Lsg. von Leim u. wenig Seife in ca. 49% igem A. — *Riels Mittel gegen Haarausfall*, etwas Seife enthaltende alkoh., künstlich gefärbte Fl. — *Haarregenerator Gloria* (KURT RIEL, Stuttgart, Adlerstr. 48), zur Hauptsache verd. A., Citronenöl, Bleiacetat oder Bleinitrat, unl. Schwefel. — *G. Bunks Hämorrhoidenpulver* (G. BUNK, Ulm a. D., Münsterplatz 2), enthielt S, Weinstein, Süßholzwurzel. — *Grötzingers Hautfunktionsöl* (Kosmet. Laboratorium, Siegen i. W.), grünes, durch Ausziehen von Vegetabilien mit Pflanzenöl hergestelltes Produkt. — *Dr. Heyds Universalmittel* (Generalvertreter: F. LORCH, Lorch i. R.), 130 g eines Gemisches von Ultramarin, Gips, Naphthalin u. Maisbestandteilen. Ungeziefermittel. — *Echte Hienfong-Essenz extra stark*, angeblich Destillat aus: Foenic. 0,4, Anisi 0,4, Rosmarin 0,5, Menth. pip. 1,2, Begam. 0,2, Tinct. Val. 5,0, Aqu. Chamom. vulg. 20,0, Spir. 66,0, Äther sulfur. 10,0, Spir. camph. 4,5, Aqu. dest. 42,0. Inhalt 89 cem. Nach Unters. kein Destillat, sondern Gemisch. — *Noas Hühneraugenkollodium* (MAX NOA, Berlin-Niederschönhausen) mit Chlorophyll grün gefärbtes Kollodium mit Salicylsäure. — *Schwarzwälder Hustentropfen* (Hersteller unbekannt, mit Abb. eines sitzenden Pelikans), laut Angabe Flor. Arnicae, Fruct. Anisi stellat., Fruct. Anisi, Rad. Pimpin., A., Aqu. dest. — *Omega Hustentropfen* (Versandhaus Omega, Rheinsberg-Mark), laut Angabe dest. aus Pfefferminz, Fenchel, Anis, A. — *Noas Hustentropfen* (MAX NOA, Berlin-Niederschönhausen), 10 russ. Anis, 10 Fenchel, 10 Wolverleibblüten, 5 Salbei dest. mit 50 A. — *Jekorheuma* (MAX NOA usw.), laut Angabe: Äth. Öle 10, Heparöl 90, nachgewiesen wurden

Lebertran u. äther. Öle. — *Kreistierarzt Jenischs Jenischol Kolikpulver für Pferde*, Aufblähen bei Rindern, Schafen u. Schweinen. Enthielt im Gegensatz zu früher PbO, neben Zucker, Cl, PO₄, Fe, Ca, CO₂, dagegen keine Essigsäure. — *Dr. med. Ihlos Ilogallol*, laut Angabe: Heparöl 6,0, Ätheröle 4,0. Enthielt Lebertran u. Pfefferminzöl. Gegen Gallenleiden. — *Ilovern*, Dr. med. IHLOS Mittel gegen Faden- u. Madenwürmer. (MAX NOA, G. m. b. H., Berlin-Niederschönhausen), 2 Sorten Pulver, I. Alumin. acetic., II. Alumin. sulfur. u. 10 ccm. Flasche mit Mischung von Lebertran u. äther. Ölen. — *Josorpol*, etwa 9%ige Lsg. von J in Ammoniak-Ölseife. (Pharm. Ztg. 71. 199—202. 1925. Stuttgart.) ROJAHN.

Karl Krafft, *Ergebnisse der Untersuchung von Arzneimitteln, Geheimmitteln und dergleichen*. *Irisan*, aromatisierte wss. Lsg. von Ferr. oxydat. sacchar. Als blutbildendes Stärkungsmittel. — *Karmelütropfen Marke Arche Noa* (MAX NOA, G. m. b. H., Berlin-Niederschönhausen), farblose, arom. riechende, schwach sauer reagierende Fl., D. 0,9333, 38,6 Gewichts-% A., 0,0672% Extrakt, 0,0144% Asche. — *Noa's Keuchhustensaft, Ahlbeersaft* (MAX NOA, G. m. b. H., Berlin-Niederschönhausen), dünnfl., mit Zucker eingekochter Saft von schwarzen Johannisbeeren. — *Ili*, Dr. med. *Ihlo's Kopfläusemittel* (MAX NOA, G. m. b. H., Berlin-Niederschönhausen), stark saure Fl., in der Sabadille, Sassafras, A. u. Essigäther nachweisbar sind. — *Kräuterbalsam* (EBERSPÄCHER in Altbach), offenbar Lsg. von Peru- oder Tolubalsam in A. — *Mivrops Kräutertabletten*, enthielten Fol. Sennae u. Phenolphthalein. — *Kraftin*, *Kraftfuttermittel* (Gebrüder HRDINA, Kommanditgesellschaft für pharmaz. Präparate, Balingen [Württemberg], Offenbach a. Main), eine Art Lebertranemulsion ohne P. — *Meyers Lebenstropfen* (GUSTAV MEYER, Lemgo [Lippe], vormals S. F. ERNST MEYER), D. 0,9564, in 100 ccm: 32,8 g A., 2,67 g Extrakt, 0,047 g Asche. Alkoh. Auszug von Vegetabilien (Pomeranzen u. Gewürznelken). — *Legepulver kak-kak* Firma KRONMÜLLER in Fichtenberg), Hauptbestandteil Fleischmehl, daneben Hafermehl, Muskatnuß u. Pfeffer. — *Noa's Magentropfen, Benediktinertropfen* (MAX NOA, G. m. b. H., Berlin-Niederschönhausen), alkoh. Pflanzenauszug ohne Zucker. — *Milch-Süß* (Firma G. F. GROSS, Tabakfabrik in Kirchheim u. T.), zum Frischhalten von Milch. Wss. Zuckerlsg. mit Formaldehyd. Anpreisung, Vertrieb u. Verwendung verboten! — *Mirocyst*, hauptsächlich Milchzucker u. Hexamethylentetramin. — *Mirofelin I*, homöopath. Verreibung mit Atropin sulfuric. — *Miroidalzäpfchen*, nachweisbar: Anästhesin, Rosmarin, Bi u. Zn. — *Mirospasmin*, Pulver mit Milchzucker u. Zincum valerianic. — *Mirostyp*, alkoh. Fl. mit Extract. Capsellae burs. pastoris, vielleicht auch mit Extr. Hamamelidis. — *Scheelsches Mundfäulemittel* (MAX NOA, G. m. b. H., Berlin-Niederschönhausen), Glycerin. — *Myalgol-Salbe*, enthielt Salicylsäuremethylester. — *Myalgol-Tabletten*, nachweisbar war: Li benzoic., Salicylsäure, Phosphorsäure, Mg, Fe, neben Milchzucker. — *Nierenheil*, in Pulverform enthielt viel Zucker, Pflanzenbestandteile, Fructus Juniperi, Na₂SO₄. — *Pain Expeller* (Destillat) Marke Arche Noa Äußerlich (MAX NOA, G. m. b. H., Berlin-Niederschönhausen), laut Angabe: Pfefferminzw. 15, Melissenw. 15, Kamillenw. 10, Ammoniak (0,910) 9, Äther. Öle (Rosmarin, Thymian, Lavendel usw.) 2,5, Campher 1,5, Span. Pfeffer 3, A. 44. — *Physiolan I*, weißes Pulver mit Calc. phosphor., Na₂SO₄, MgO₂, kleine Mengen S, Lith. benzoic., KJ, Carbo u. Phenolphthalein. — *Polyvalin*, anscheinend homöopath. Tropfen, enthielten K₂Cr₂O₇. — *Pulmonal*, rotbraune, schwach nach Menthol riechende u. nach Süßholzsafte schmeckende Fl. (81 ccm). Pflanzenauszug mit 2% A., 8,26% Extrakt, 0,434% Asche in 100 ccm. — *Radium-Nährsalz Thorraduran* (Thorraduranwerk Hüls bei Crefeld), I für Männer, II für Frauen u. Kinder. I war Gemisch von CaCO₃, CaSO₄, NaCl u. wenig rotem Bolus, II ebenso, nur fehlte Bolus. Ra- u. Th-Emanation war nicht nachweisbar. Gegen Zuckerkrankheit, Lungen-, Blasen- u. Nierenerkrankung, Blutarmut, Bleichsucht u. als Vorbeugungsmittel gegen Krebs. —

Dr. Bufleb's Rheuma-Tee Debuco, laut Angabe unzerschnittene Teile von Flieder, Birkenblättern, Preiselbeeren, Brennesselblättern, Wacholderbeeren, Ebereschenebeeren, Schlehen, Zinnkraut u. Hagebuttenkernen. — *Ibis-Rheumatinktur* (Ibis Pharmaziegesellschaft m. b. H., Weißer Hirsch b. Dresden), gelbe, klare, nach Fichtennadeln u. A. riechende Fl. D. 0,8830. In 100 ccm: 57,88 g A., 0,091 g Extrakt, 0,0098 g Asche. Wahrscheinlich Lsg. von äther. Öl in A. — *Seuchenheil*, Maul- u. Klauenseuche. (Pharmaka in Karlsruhe i. Baden), zwei Flaschen. I. laut Aufschrift: Pulsat. Variolum, Syzygium, Apocynum, A. Echin. 2,6 bis 15 P. II.: Pulsat. Variolum, Syzygium, Apocynum, A. Mam. am. 2,6 bis 15 P. Wahrscheinlich homöopath. Mittel. — *Tinctura Spongiae comp. titr.*, enthielt in 100 ccm: 0,062 g anorgan. J u. 0,023 g organ. J, also 0,085 g Gesamt-J. — *Warondo-Ulcussalbe*, Warondo Ulkusin, bestand aus ranzigem Fett u. 57% ZnO. — *Ulmer Geist* (Laboratorium ALBERT WOLF, Ulm a. D.), Lsg. von äther. Ölen (Bergamott- u. Lavendelöl) in etwa 60 gewichts-%ig. A. Gegen nervöse Migräne, Gicht, Ischias, Rheumatismus. — *Visipan-Tabletten*, nachweisbar: Zucker, Calc. phosphor., Ferr. lactic., cort. Chinae. — *Noa's Warzenzerstörer* (MAX NOA, G. m. b. H., Berlin-Niederschönhausen), konz. Milchsäure. — *G. Bunks Spezialtee gegen Wassersucht* (G. BUNK, Ulm a. D., Münsterplatz 2), stark zerkleinerte Blatt- u. Stengelteile ein u. derselben nicht feststellbaren Pflanze. — *Feine Wurmbonbons Marke Engel*, enthielten Zucker u. gepulverte ArekanuB. — *Hiddigegeis Wurmlinsen* (Laboratorium Hiddigegei, Wiesenbach O/A., Gerabronn [Württemberg]), enthielten Phenolphthalein, Herba Tanaceti, Stärke, kein Santonin. — *M. Schneiders Wurmpulver I* (Chem. Fabrik M. SCHNEIDER, G. m. b. H., Hedecke-Ruhr, Abt. Tierarzneimittel), enthielt Samen Arecae pulv. Gegen Spul- u. Bandwürmer für Welpen aller Rassen. — *Zahntropfen* (MAX NOA G. m. b. H., Berlin-Niederschönhausen), künstliches Oleum Gaultheriae. (Pharm. Ztg. 71. 217—19. Stuttgart.)

ROJAHN.

—, *Kollargol oder Argentum colloidal*? Vf. warnt nachdrücklich vor der Verwendung von Argentum colloidal an Stelle des Kollargols-HEYDEN, wegen der Gefahr der Embolie. Die Ersatzpräparate sind weit gröber dispers. Die Prüfungsvorschriften des D. A. B. V. genügen nicht, um ein dem Kollargol therapeutisch auch nur annähernd gleichwertiges Präparat zu garantieren. (Pharm. Zentralhalle 67. 69—71.)

ROJAHN.

Rapp, *Medizinische Hefe und deren Herstellung*. Vf. beschreibt ein von ihm früher ausgearbeitetes Verf. zur Herst. von Trockenhefe. Gewaschene Hefe wird durch Verrühren mit 10% Rohrzucker plasmolysiert u. die dickfl. M. auf Zinkbleche aufgestrichen u. so in einem Wärmeschrank (40°) mit Abzug aufbewahrt; während der eintretenden Gärung findet ein völliges Trocknen des Prod. statt. Vf. empfiehlt auf Grund von Verss. die Verwendung von *Cenomassa* der Firma ZYMA in Erlangen im Gemisch mit 10% Laminariapulver als Pillenmasse. Ein der *Cenomassa* ähnliches Prod. wird erhalten, wenn 100 Teile der beschriebenen Trockenhefe mit 50 Teilen W. + 5 Teilen HCl bei 40—50° autolysiert werden. Nach 12 Stdn. wird auf 100° erhitzt u. die Fl. abgeseiht. Nachdem der Rückstand nochmals mit 50 Teilen seines Gewichtes an W. bei 100° behandelt wurde, dampft man nach Zusatz von 25% getrocknetem Hefepulver im Vakuum zur Trockne ein. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 66. 93—94. München.)

HESSE.

C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof, *Darstellung von Doppelverbindungen aus aliphatischen Aminosäuren und anorganischen Alkalisalzen*, darin bestehend, daß man aliphat. Aminosäuren u. Alkaliphosphate in stöchiometr. Verhältnissen in wäss. Lsg. aufeinander einwirken läßt u. gegebenenfalls die so entstandenen Doppelverb. nach den üblichen Methoden aus den Lsgg. in fester Form abscheidet. — Letzteres kann z. B. durch Einengen der Lsgg., durch Aussalzen

oder durch Ausfällen mit A. erfolgen. Beispiele sind angegeben für die Herst. der Doppelverb. aus: *Glykokoll* u. Na_2HPO_4 , Krystalle, ll. in W. Die wss. Lsg. ist sterilisierbar, eine $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. hat die $p_{\text{H}} = 8,0-8,2$, — *Leucin* u. Na_2HPO_4 , — *Alanin* u. Na_2HPO_4 , — *Glykokoll* u. K_2HPO_4 , —, sowie *Glykokoll* u. Na_3PO_4 ; diese krystallin. Doppelverb. sind ebenfalls in W. ll., die letzterwähnte mit schwach alkal. Rk. Die sterilisierten Lsgg. finden in Form von Injektionen therapeut. Verwendung, zur Unterstützung der Verknöcherung des Callus bei Knochenfrakturen, u. zwar an Stelle des Na_2HPO_4 , das hierbei häufig unangenehme Nebenwrkgg., wie Temperatursteigerung, Kopfschmerz u. Erbrechen, aufweist. (D. R. P. 420910 Kl. 12q vom 24/4. 1924, ausg. 3/11. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Knoll & Co. und Heinrich Boie, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines Derivates des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolonyliminopyrins*, dad. gek., daß man molekulare Mengen des Iminopyrins u. Salicylsäure in Lsg. oder durch Zusammenschmelzen aufeinander einwirken läßt. — Z. B. werden das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolonyliminopyrin, F. 208° (Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. 1909. 39), u. Salicylsäure mit A. bis zur Lsg. erhitzt u. nach dem Erkalten das *Salicylat*, F. 70–71°, krystallisiert mit 3 Moll. H_2O , durch Ä. gefällt. Das in w. W. mit neutraler Rk. sl. Salz wird durch Na_2CO_3 , also auch durch das alkal. Blut nicht in seine Komponenten gespalten. Durch Zusatz von Harnstoff, Urethan, Na-Salicylat oder Glycerin lassen sich auch in der Kälte konz. Lsgg. darstellen, die bei Arthritis deformans u. periarthrit. Prozessen in Form von intravenösen Injektionen therapeut. verwendet werden. (D. R. P. 420446 Kl. 12p vom 28/12. 1923, ausg. 24/10. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Auguste Boidin, Seclin, Frankreich, und **Jean Effront**, Brüssel, *Diastase*. Man benutzt hierzu nährende u. filtrierte Stoffe alkal. Rk., die Fe- u. Mn-Salze in Lsg. halten u. reich an organ. N_3 -Verb. sein können. (E. P. 221860 vom 18/6. 1923, ausg. 16/10. 1924.) KAUSCH.

Julius R. Prochnow, San Antonio, Texas, V. St. A., *Herstellung eines innerlichen Antiseptikums*. *Copaivabalsam* wird mit Akaziengummi emulgiert, die Emulsion mit einer wss. Lsg. von *Hexamethylentetramin* u. *Zucker* versetzt, worauf man einen *Fluidextrakt* von *Buccoblättern* (wirkt diuret. u. stimulierend, der Ref.), einen solchen von *Colchicum* u. eine alkoh. Lsg. von *Äthylnitrit* hinzugibt, das Ganze gründlich durchmischt u. 1 Woche stehen läßt. — Das Prod. findet innerliche Anwendung, wobei es CH_2O abspaltet u. auf Blase u. Harnleiter baktericid wirkt. (A. P. 1569202 vom 10/11. 1923, ausg. 12/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

Eugen Schilow, *Ein neues Verfahren zur Handhabung von Pipetten und hahnlosen Büretten*. Wenn man eine Röhre mit capillarer Spitze mit einem Niveauapp. dicht verbindet, so existiert, durch die capillaren Kräfte verursacht, eine „tote Strecke“, wo die Bewegung des einen Niveaufäßes auf die Flüssigkeitssäule in der Röhre noch keinen Einfluß hat. Eine solche *Pipette* eignet sich besonders für giftige u. ätzende Fl. Vermittelst des Prinzips läßt sich die hahnlose *Bürette* verwirklichen. Der App. wird von der Firma C. GERHARDT, Bonn a. Rh., geliefert. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 232 bis 33. Iwanowo-Woznessensk.) JUNG.

G. D. Elsdon, *Jenaer Tiegel aus gesintertem Glase*. Vf. hat die Tiegel hauptsächlich zur Best. des Cu_2O bei der Zuckerbest. mit Erfolg gebraucht. Es zeigen sich noch Mängel hinsichtlich der Gleichmäßigkeit der Porosität, die noch überwunden werden müssen. (Analyst 51. 30–31.) RÜHLE.

—, *Nicht brennbare Flüssigkeiten für Kryostaten*. Das Bureau of Standards

empfeht als Füllung vom Kryostaten Halogenderivate von KW-stoffen allein oder in Mischungen mehrerer u. zwar:

% - Gehalt Temp. - Grenze		% - Gehalt Temp. - Grenze		
CCl ₄	100	-23°	CHCl ₃	14,5
CHCl ₃	100	-63°	Methylenchlorid	25,3
CCl ₄	49,4	-81°	Äthylbromid	33,4
CHCl ₃	50,6		trans-Dichlor- äthylen	10,4
Äthylbromid	100	-119°	Trichloräthylen	16,4
CHCl ₃	19,7	-139°	CHCl ₃	18,1
Äthylbromid	44,9		Äthylchlorid	8,0
trans-Dichlor- äthylen	13,8		Äthylbromid	41,3
Trichloräthylen	21,6		trans-Dichlor- äthylen	12,7
			Trichloräthylen	19,9

(Ind. and Engin. Chem. 18. 68.)

GRIMME.

J. Duclaux und **J. Ererra**, *Der Mechanismus der Ultrafiltration*. Vff. untersuchen Ultrafiltrationsmembranen aus verschiedenen Celluloseprodd. Es wurde der Einfluß der Zeit, des Druckes, der Temp. u. der Viscosität der filtrierenden Fl. untersucht, für Filter aus Nitrocellulose, denitrierter Cellulose u. Acetatcellulose. Als Filtrationsmaterial wurden sowohl wss. Salzlgg. als auch organ. Fl. angewendet. — Die Membranen verhalten sich gegenüber wss. Lsgg. wie eine Vereinigung capillarer Röhren, die in ihren Ausmessungen u. Eigenschaften unabhängig von der Natur dieser Lsgg. sind. Dies gilt für Fl., die keine lösende oder aufweichende Wrkg. auf die Membranen haben. Die Struktur der Membranen ist faserig u. starr u. unabhängig von der Natur der Fl., die sie durchdringt. Die irreversiblen Sole, die diese Membranen bilden, sind nicht nennenswert solvatisiert. (Kolloid-Ztschr. 38. 54—57.) LASCH.

H. ter Meulen, *Ein einfacher Erhitzungsapparat*. Aus Asbestpapier von ca. 5 mm Stärke wird ein Kasten gebogen, dessen Ecken durch gebogene Kupferbleche verstärkt werden. In der Mitte des Bodens befindet sich eine Öffnung von 2 cm Durchmesser, unter die ein Brenner gestellt wird u. über die ein Dach aus Asbestpapier kommt. Als Deckel dient ein rechtwinkliges Stück Asbestpapier mit Öffnungen zum Einsetzen von Tiegeln oder Schalen u. einer kleineren Öffnung dazwischen für den Abzug der Verbrennungsgase. (Chem. Weekblad 23. 113. Delft, Techn. Hoogesch.) SPIEGEL.

W. A. Peters jr. und **Theodore Baker**, *Sehr genaue fraktionierte Destillation im Laboratorium*. Vff. beschreiben 2 prakt. App. zur genauen fraktionierten Dest. im Laboratorium, die sich durch sehr geeignete Fraktionieraufsätze auszeichnen. Die Einrichtung der App. (für niedrige bezw. hohe Kpp.) zeigen zwanglos die Figg. des Originals. (Ind. and Engin. Chem. 18. 69—72. Wilmington [Del.]) GRIMME.

A. Stirnus und **W. Ekhard**, *Der Zähigkeitsmesser (Viscosimeter) nach Lawaczeck als Kontrollinstrument in der Dextrinindustrie*. Der App. beruht, ähnlich dem nach VALENTA, auf der Messung der Zeit, die ein Metallzylinder zum Hinabsinken innerhalb einer Flüssigkeitssäule von bestimmter Höhe benötigt. Die zu prüfende Fl. (etwa 20 ccm) befindet sich in einem genau ausgeschliffenen, mit zwei Marken versehenen Glasrohr, das von einem elektr. heizbaren Wassermantel umgeben ist. Als Fallkörper dienen genau geschliffene Vollzylinder aus verschiedenen Metallen, die durch Nasen zentr. geführt u. so bemessen werden, daß keine Wirbelbildung in der Fl. auftritt. Der durch eine Stativklammer gehaltene App. ist durch einfaches Umkehren sogleich wieder für einen neuen Vers. bereit. Abb. im Original. Bezugsquelle: W. HEROLD, Berlin W. 30, Maaßenstr. 11. (Vgl. auch Ztschr. Ver.

Dtsch. Ing. 1919. 677 u. HEINZE, Diss. Charlottenburg 1925.) — Mit diesem App. (Al-Fallkörper, Fallhöhe 12 cm) wurde der bei Zimmerwärme lösliche Anteil von löslicher Stärke sowie von weißem, blondem, hell- u. dunkelgelbem Dextrin des Handels in 20%ig. Lsg. (auf 20% absol. Trockensubstanz bezogen) jeweils bei 20° geprüft. Aus den Fallzeiten wurden mittels Formeln bezw. graph. Tabellen die absol. Zähigkeit (Viscosität) in Zentipoisen zu 1,15—6,57, der Zähigkeitsmodul zu 0,64—3,35 u. die Engler-Grade zu 1,0—1,45 berechnet. Letztere stimmen gut mit den durch das Englische Viscosimeter direkt erhaltenen Werten 1,01—1,58 überein. Alle diese Daten steigen von der l. Stärke bis zum hellgelben Dextrin, also mit zunehmender Dextrinierung der Stärke, an, während sie bei dem dunkelgelben Dextrin, also mit dem Abbau zur Glucose, etwas fallen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 49. 40—41. Berlin N 65, Forschungsinst. f. Stärkefabr. u. Kartoffeltrockn.) HAHN.

W. Gäde und W. Straub, Ein Laboratoriumsapparat zur schonenden Schnell-trocknung leicht zersetzlicher Lösungen. Es wird ein Laboratoriumsapp. zur schnellen Trocknung empfindlicher Lsgg. beschrieben. Er beruht auf dem Prinzip eines Vakuum-exsiccators, bei dem aber der Verdampfraum in einem Wasserbad erwärmt u. die H₂SO₄ gekühlt wird. Die zu trocknende Lsg. zerstäubt beim Zufließen in feinste Tröpfchen, die an der Wand sofort verdampfen. 1 Liter Lsg. wird in 5—10 Min. verdampft. (Biochem. Ztschr. 165. 247—49. 1925. München.) LASCH.

Ernst A. Hauser, Über die Anwendung des mikrurgischen Verfahrens in der Kolloidchemie. Das mikrurg. Verf. gestattet unter Anwendung äußerst feiner Instrumente u. Mk. Eingriffe in Zellverbände oder Einzelzellen auszuführen. Der von PETERFI ausgearbeitete Zeißsche Mikromanipulator gestattet die Übertragung dieser Arbeitsweise auf kolloidchem. Probleme (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 209. 454. 467 [1925]). PETERFI u. SZEGVARI haben dieses Verf. auf Unterss. von Kolloiden im Dunkelfeld ausgedehnt. Die Methodik wird beschrieben. Es ist mit Hilfe feiner Nadelspitzen von 1—2 μ möglich, Stäbchensole zu beeinflussen u. die hervorgerufenen Änderungen zu studieren oder mit winzigen Pipetten Elektrolyte einzupfropfen u. die Fällung der Sole zu verfolgen. — Ferner wird die Konsistenz u. Struktur der Kautschuk-KW-stoffe im Kautschukmilchsafte weitgehend geklärt. Gemeinsam mit DANNENBERG werden die Vorgänge der Dehnung bei durch Verdampfung von Latex hergestellten Filmen studiert. Es konnte eine deutliche Parallellrichtung der einzelnen zu länglichen Gebilden ausgezogenen Partikelchen festgestellt werden. Besonders deutlich unter Anwendung der Szegvarischen Azimutblende. (Kolloid-Ztschr. 38. 76—80. Frankfurt a. M.) LASCH.

H. Bechhold und L. Villa, Die Sichtbarmachung von Albumin-Molekelaggregaten und anderen subvisiblen Gebilden. Es wird eine Methode beschrieben, welche es ermöglicht, subvisibile Gebilde dem Auge sichtbar zu machen. Sie besteht darin, daß die betreffende Aufschwemmung oder Lsg. mit Goldchlorid behandelt wird, wodurch ein Teil durch Adsorption oder Bindung fixiert wird. Das überschüssige Goldchlorid wird durch Ultrafiltration entfernt. Das fixierte Au bleibt beim Verbrennen als Keim oder Keimgerüst auf dem Objektträger zurück. Behandelt man nun diese Goldkeime mit einer Au-Lsg. u. einem Reduktionsmittel in Ggw. eines Stoffes, der die Spontankeimbildung verhindert, so tritt eine Verstärkung der Goldkeime ein, so daß sie im Ultramikroskop sichtbar werden. — Das Verf. wurde erprobt an mkr. sichtbaren Organismen, wie *Bacterium coli*, *Paratyphus* u. *Staphylococcen*, ferner an reiner Eieralbuminlsg. Man gelangt dabei für das Albumin zu einem Minimal-Mol.-Gew. von 640. Durch Auszählung wurde berechnet, daß jeder Lichtpunkt aus etwa 5 physikal. Molekülaggregaten besteht. Der Minimaldurchmesser eines Teilchens errechnet sich als > 4 u. $< 10 \mu\mu$. (Biochem. Ztschr. 165. 250—60. 1925. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforsch.) LASCH.

Boehm. *Über Fehlerquellen in der Elektroanalyse.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß bei elektrolyt. Bestst. durch Wechselströme, vielleicht auch durch häufig unterbrochenen Gleichstrom, wie er durch schlechten Kontakt am Umformerapp. bedingt ist, eine Ablösung des Pt von der Anode u. Abscheidung auf der Kathode erfolgt; ebenso tritt in ammoniakal. Lsg. eine Abscheidung von Mn ein. (Chem.-Ztg. 50. 109.) JU.

H. Pfeiffer, *Eine Methode zur colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in pflanzlichen Gewebeschnitten ohne Anwendung von Moderatoren.* Um die Unters. von Preßsäften aus pflanzlichen Geweben, die leicht zu Fehlern Anlaß gibt, zu umgehen, hat Vf. eine Reihe einfarbiger und eine Reihe mehrfarbiger Indikatoren zum direkten Anfärben der Schnitte untersucht. Empfohlen wird folgende Zusammenstellung: *Metanilgelb, Tropäolin 00 (Orange IV), Methylorange, Alizarinsulfonsaures Na, Methylrot, p-Nitrophenol, Neutralrot, Rosolsäure, α -Naphthalphthalein u. evt. Thymolsulfonphthalein.* (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 396—413. 1925.) TRÉNEL.

G. C. van Walsem, *Praktische Notizen aus dem mikroskopischen Laboratorium.* XIII. *Arbeitstisch und Fenster.* XIV. *Zeitmessung.* XV. *Reinigung der Objektträger.* XVI. *Zur Bewertung und Verwertung des Acetons in der pathologischen Anatomie.* (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 435—40. 1925.) TRÉNEL.

N. Tschernow, *Über die Möglichkeit fortdauernder Kontrolle der Nachdifferenzierung bei der Eisenhämatoxylin-Färbungsmethode.* Das mit Hämatoxylin gefärbte Präparat wird rasch in eine wss. Lsg. aus 2,5% Ferricyankali u. 2% Borax getaucht, sofort gründlich mit W. abgespült u. dann in einer Petrischale mit der genannten Lsg., die zur Hälfte mit Glycerin verd. wird, weiter behandelt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 434—35. 1925. Zool. Lab. Univ. Leningrad.) TRÉNEL.

A. Tschernjachiwsky, *Eine Modifikation des Paraffin-Celloidin-Verfahrens.* Arbeitsvorschrift für die Mikrotechnik. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 443—44. 1925.) TRÉNEL.

R. Ed. Liesegang, *Zur Theorie der Einbettung in Celloidin.* Wird der Zucker eines in Celloidin eingebetteten Stücks Würfelzucker herausgelöst, so hinterbleibt eine vollkommene Ausguß-Pseudomorphose des Kristallaggregats mit gleichen opt. Eigenschaften. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 442—43. 1925.) TRÉNEL.

A. Frey, *Die Technik der dichroitischen Metallfärbungen.* Vf. empfiehlt zur diebroit. Anfärbung von pflanzlichen Fasern in der Mikrotechnik die farbenprächtigsten Au- u. Ag-, ferner Te- u. Bi-Ndd., die durch Red.-Mittel wie Licht u. besonders schön durch *Hydrazinhydrat* in der Faser erzeugt werden. Diese Metallanfärbungen haben vor den Farbstoffen größere Prägnanz u. unbegrenzte Haltbarkeit voraus. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 421—33. 1925.) TRÉNEL.

Frederic Proescher und Albert S. Arkush, *Eine Methode zum Färben von Nervenzellen im Block mit basischen Anilinfarben.* Zur Durchfärbung eingebetteten Materials wurden von verschiedenen bas. Anilinfarbstoffen nur Methylenzur u. Toluidinblau geeignet gefunden. Vf. empfehlen *Methylenzur*, wenigstens 3 mal aus A. umkristallisiert, dann in reinem A. oder CH_2O , auf $p_{\text{H}} = 7,4-12$ alkalisiert, gel. Bei 58—60° werden die Blöcke (4—8 mm) in 3—5 Stdn. gut durchgefärbt, bei niedrigeren Temp. in 2—5 mal so langer Zeit. Ausführliche Beschreibung der Technik im Original. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 382—86. Agnew [Cal.], Agnew Hosp.) SPIEGEL.

R. W. French, *Polychrome Farben. I. Ein Ersatz für die Giemsa'sche Färbung.* Im Anschlusse an Unterss. von MAC NEAL wird folgendes Gemisch empfohlen, dessen Bestandteile in stets gleicher Beschaffenheit erhältlich sind u. das beständig ist: Eosin 1,25 g, Methylenzur 1,25 g, Methylenzur A (MAC NEAL) 0,75 g, Methylviolett (BERNTSEN) 0,25 g, absol. Methylalkohol 375 ccm u. wasserfreies Glycerin 125 ccm. Die spektrophotometr. Daten über diese Lsg. (4 Absorptions-

maxima) wurden festgestellt. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 352—54. Washington [D. C.], WALTER REED Gen. Hosp.) SPIEGEL.

N. Schoorl, *Ein Lichtfilter für die Polarimetrie*. Die frühere Mitteilung (vgl. S. 1455) hat übertriebene Erwartungen erweckt, woran Vf. sich schuldlos erklärt. Besonders hat er die so erhaltene Lichtquelle nicht als monochromat. bezeichnet. Nur der opt. Schwerpunkt des durchgelassenen Lichtes fällt mit Na-Licht zusammen, u. die verschiedene Färbung der Gesichtshälften stört bei Drehungen von nicht mehr als 10—15° nicht erheblich. Es wird noch über Verwendung bei Sandelöl u. Chininlg. berichtet. Bei Polarimetern mit einer Dichromatküvette zur Reinigung des Na-Lichtes muß diese für Benutzung des Lichtfilters entfernt oder durch Weglassen einer entsprechenden Menge Dichromat im Filter selbst oder auf anderem Wege kompensiert werden. (Chem. Weekblad 23. 113—14. Utrecht, Univ.) SPIEGEL.

A. Gyemant, *Ein neues Intensimeter für ultraviolette Strahlen*. Vf. beschreibt eine neue Methode zur Messung der Intensität der ultravioletten Strahlung, durch photograph. Messung der Intensität der in gewissen Substanzen durch ultraviolettes Licht erzeugten sichtbaren *Fluoreszenzstrahlung*. (Journ. Opt. Soc. America 12. 65—68. Charlottenburg.) K. WOLF.

Warren M. Nicholas, *Ein X-Strahlenspektrometer, mit dem Wellenlängen sich direkt an einer gewöhnlichen Mikrometerschraube ablesen lassen*. Vf. beschreibt an Hand einer Skizze eine Abänderung des von DAVIS u. STEMPEL (Physical Review 17. 608 [1921]) herrührenden X-Strahlenspektrometers. (Journ. Opt. Soc. America 12. 45—46. California, Stanford Univ.) K. WOLF.

John T. Norton, *Eine Vorrichtung zur Schnellherstellung von Lanephotos*. (Journ. Opt. Soc. America 12. 27—29. Cambridge Mass.) K. WOLF.

H. Schulz, *Ein neues Refraktometer*. Es hat einen beschränkten Meßbereich und umfaßt die Brechungszahlen 1,330—1,376, die für die Unters. schwach konz. wss. u. alkoh. Lsgg. in Frage kommen. Die Genauigkeit ist eine Einheit der 4. Dezimale, kann aber auf 3—4 Einheiten der 5. Dezimale gesteigert werden. Die opt. Einrichtung des Refraktometers wird an Hand einer Skizze erläutert. Als Meßvorrichtung dienen zwei gegeneinander drehbare Keile, die vor dem Objektiv angebracht sind. Das Meßprisma u. die Drehkeile sind aus solchem Glase hergestellt, daß für wss. Lsgg. geringer Konz. u. einige andere Fll. mit der Aufhebung der Winkelablenkung auch die Dispersion beseitigt wird. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1926. 25—29. Berlin-Lichterfelde.) RHLE.

—, *Selenzellen*. Es wird mitgeteilt, daß die Firma ADAM HILGER, Ltd., London, eine Selenzelle in den Handel bringt, die $\frac{1}{1000}$ der für eine Thermo säule u. $\frac{1}{100}$ der für eine photoelektr. Zelle erforderlichen Lichtenergie zu entdecken gestattet. Einige Ratschläge für den Gebrauch der nicht näher beschriebenen Zelle werden angegeben. (Journ. Scient. Instruments 3. 118.) BÖTTGER.

—, *Das „Pyro“-Strahlungs pyrometer*. Es werden mehrere für den techn. Gebrauch bestimmte „Pyro“-Instrumente beschrieben, bei denen die gesamte strahlende Energie d. h. diejenige der Wärme- u. der Lichtstrahlen, dadurch gemessen wird, daß man sie in einer Sammellinse aus Quarz vereinigt u. sie auf ein sehr kleines in einer luftleeren Glaskugel befindliches Thermo element besonderer Konstruktion einwirken läßt. Die so erzeugte EK. wird durch ein Millivoltmeter gemessen. Eine nähere Beschreibung ist ohne die beigegebenen Zeichnungen nicht möglich. (Journ. Scient. Instruments 3. 118—21.) BÖTTGER.

Joseph W. Ellis, *Ein neuer selbstregistrierender Spektrothermograph*. Vf. beschreibt einen Spektrothermographen, bei dem mittels entsprechender Anordnung drehbarer Linsenaggregate kleine Abschnitte des infraroten Spektrums einer Lichtquelle über einen großen Wellenlängenbereich hin 0,589 μ bis 2,70 μ fortschreitend auf eine Thermo säule geworfen wird; die dabei entstehenden Thermoströme betätigen

ein Spiegelgalvanometer, dessen Ausschläge auf einem fortlaufenden Film registriert werden. Je nach der Dispersionsfähigkeit des verwendeten Linsenmaterials für das infrarote Gebiet erhält man verschiedene Intensitäts-Wellenlängenkurven. Durch Einschalten von Küvetten mit absorbierenden Fll., z. B. *Toluol*, gelingt es so, exakte Absorptionskurven im Infrarot für die betreffenden Fll. mit diesem selbstregistrierenden App. zu erhalten. (Journ. Opt. Soc. America 11. 647—52. 1925. Los Angeles, California, Univ.)

FRANKENBURGER.

Jean Barbaudy, *Über Wasserstoffionenkonzentration. II. Anwendungen.* (I. vgl. Rev. gén. des Sciences pures et appl. 36. 5; C. 1925. I. 1637.) Vf. beschreibt die Anwendung der Best. der $[H^+]$ in der Biologie, Medizin, Technik u. Bodenkunde unter besonderer Hervorhebung des einfachen „Acidimeters“ von TRÉNEL mit der Chinydron-Elektrode von BILMANN (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 36. 694 bis 704. 1925.)

TRÉNEL.

Michael Bálint, *Wasserstoffionenkonzentration und „Elektropie“.* KARCZAG (Biochem. Ztschr. 138. 344; C. 1923. III. 1280ff.) hat beobachtet, daß manche *Triphenylmethanfarbstoffe* durch eine Reihe negativ geladener, in W. unl. Körper, wie *Kohle, Schwefel, Kaolin* entfärbt werden, die Färbung im Filtrat durch Säure aber wieder regenerierbar ist. KARCZAG glaubt, daß diese Entfärbung durch elektrostat. Wrkg. der zugesetzten Substanzen hervorgerufen wird u. nennt diesen Vorgang *Elektropie*. — Es wurde nun vom Vf. der Indicatorbereich der elektropen Farbstoffe: *Rotviolett, Säurefuchsin, Wasserblau, Baumwollblau, Anilinblau, Lichtgrün, Pyrrolblau, Säureviolett, Methylblau* festgelegt u. gefunden, daß die unmittelbare Ursache der „elektropen“ Farbänderung immer eine Verschiebung der $[H^+]$ ist. Werden die Farbstoffe gepuffert, so bleibt trotz Ggw. von „Ladungsstoffen“ jede „elektrope“ Umwandlung aus. — Die regenerierenden „Ladungsstoffe“ sind entweder Säuren oder saure Puffer, die entfärbenden entweder H^+ -Ionen adsorbierende Körper oder Basen oder bas. Puffer. Die einzelnen Farbstoffe werden mit dem der aktuellen $[H^+]$ entsprechenden Farbenton adsorbiert. Sie können auf dem Adsorbens durch Verschiebung der $[H^+]$ eine Farbänderung erleiden. Es liegt demnach kein Grund vor, eine besondere „elektrope Adsorption“ anzunehmen. Alle Indicatoren, deren Umschlag zwischen $pH = 4-8$ liegt, verhalten sich wie Säurefuchsin, Wasserblau usw. (Biochem. Ztschr. 165. 465—72. 1925. Budapest.)

LASCH.

Fritz G. Hoffmann, *Gasanalytische Sperrflüssigkeiten.* (Feuerungstechnik 14. 98—101. — C. 1926. I. 1857.)

NEIDHARDT.

J. S. Owens, *Das Messen der Verunreinigung der Stadluft durch Rauch.* Vf. beschreibt die Verf. zur Best. des Grades der Verunreinigung der Luft durch Rauch aus allen den Schornsteinen u. anderen Quellen für Rauch der Städte. (Analyt 51. 2—18.)

RÜHLE.

Elemente und anorganische Verbindungen.

P. L. Hibbard, *Die Chromsäuremethode zur Bestimmung von kleinen Brommengen.* Zur Ausführung der Best. muß das Material zunächst durch Behandlung mit Na_2O_2 frei von organ. Substanz, durch Erhitzen mit $Fe_2(SO_4)_3$ frei von J_2 gemacht werden u. soll nicht mehr als 10 mg Cl_2 in 15 ccm enthalten. Alsdann versetzt man in geeignetem App. (Fig. im Original) mit der gleichen Menge CrO_3 u. wenig freier H_2SO_4 u. treibt das ausgeschiedene Br_2 in einem Luftstrome über in vorgelegte KJ-Lsg. Ausgeschiedenes J_2 mit Thiosulfat titrieren. Höchstgehalt der in Arbeit genommenen Probe 10 mg Br_2 . (Ind. and Engin. Chem. 18. 57—60. Berkeley [Calif.]

GRIMME.

John H. Yoe, *Anwendung der Perchlorsäure als analytisches Reagens. Bemerkung über das Verfahren von Smith-Ross zur Bestimmung des Kaliums.* Die Angaben Vf. über die Best. des K als Perchlorat (S. 446) müssen nach der Arbeit von SMITH u.

ROSS (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 774; C. 1925. I. 2456) in Einzelheiten abgeändert werden, was geschieht. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 8. 1—3. Univ. von Virginia.) RÜHLE.

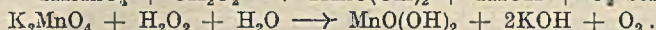
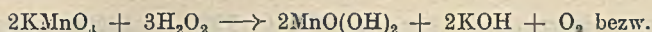
E. Isnard, *Untersuchung von Natriumdicarbonat*. Das Verf. des französ. Arzneibuches zur Erkennung von Soda im Dicarbonat ist wertlos u. wird zweckmäßigerweise durch zwei neue Rkk. ersetzt: 1. Das Verf. von MOREAU (Traité de pharmacie chimique) ermöglicht es, durch Ermittlung der Dicarbonatkohlensäure u. des Gesamtalkalis nebeneinander den in Form von Soda vorhandenen Überschuß an Alkali zu berechnen. 2. Bestimmt man den W.-Gehalt des Präparats u. ferner das Gesamtalkali auf titrimetr. Wege in Ggw. von Methylorange, so läßt sich die Menge der vorhandenen Soda berechnen unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich die während des Lagerns aus dem Dicarbonat gebildete Soda stets in Form des mit $3\text{H}_2\text{O}$ kristallisierenden Salzes vorfindet. (Ann. des Falsifications 18. 595—97. 1925.) SPLITTGERBER.

D. Raquet, *Empfindlichkeit gewisser Reagenzien auf die Ionen von Strontium und Calcium*. Vf. hat die Reagenzien, die bereits früher (CARON u. RAQUET, Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 483; C. 1908. I. 1964) auf ihre Empfindlichkeit gegen Ba geprüft worden waren, unter Hinzufügung des Na-Hyposulfits (POLONOWSKI, Bull. Soc. Chim. de France 31. 806; C. 1923. II. 158) auch auf ihre Empfindlichkeit gegen Sr geprüft. Die Anstellung der Verss. u. die Ergebnisse werden besprochen; letztere sind auch in Tabellen zusammengefaßt. (Ann. chim. analyt. appl. [2] 8. 3—10. Lille.) RÜHLE.

G. E. F. Lundell und **H. B. Knowles**, *Schneller Nachweis von kleinen Mengen Aluminium in gewissen nicht eisenhaltigen Materialien*. 1 g Legierung löst man in 250 ccm Erlenmeyer in 5 ccm konz. HNO_3 , versetzt mit 30 ccm 8%ig. NaOH u. kocht unter Umschwenken 1 Minute lang, gibt 20 ccm 8%ig. Na_2S -Lsg. hinzu, schüttelt um u. filtriert. Filtrat mit verd. HCl (1 : 1) ansäuern (2 ccm Überschuß) u. bei 40—60° stehen lassen bis zur Klärung. Nd. abfiltrieren, Filtrat H_2S -frei kochen, eventuell durch Zusatz von wenig HNO_3 klären, abdampfen auf 20 bis 30 ccm, zugeben von 10 ccm 36%ig. Essigsäure, 5 ccm 2%ig. Aurintricarboxylsäure u. endlich in geringem Überschuß 10%ig. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. in verd. NH_3 (1 : 2) unter beständigem Schütteln. Colorimetr. vergleichen mit gleich behandeltem Material von bekanntem Al-Gehalt. Wegen der Modifikationen der Methode unter Belassung des Nd. in der Lsg. sei auf das Original verwiesen, da diese nur in bestimmten Fällen gleich gute Werte wie die oben angeführte geben. (Ind. and Engin. Chem. 18. 60—61. Washington [D. C.]) GRIMME.

Walter D. Bonner und **Don M. Yost**, *Prüfung einiger Methoden zur Bestimmung von Sulfiten und von Ferroeisen*. Die exakten Nachprüfungen der bekannteren Methoden ergaben, daß sich zur volumetr. Best. von SO_2 oder Sulfiten am besten Lsgg. von J_2 , Br_2 u. Jodat eignen, wobei letzterer der Vorzug gehört. KMnO_4 eignet sich nicht zur Best. von Sulfiten, bessere Werte ergaben Hypochlorit-, Dichromat- u. Bromatlsgg. — Unterchlorige Säure ist ein gutes Oxydationsmittel für Fe^{II} in volumetr. Bestimmungsmethoden, es übertrifft bei weitem die Tribromidmethode. (Ind. and Engin. Chem. 18. 55—56. Salt Lake City [Utah.]) GRIMME.

Hermann Walde und **Karl August Schuch**, *Beiträge zur analytischen Betriebskontrolle bei der Permanganatdarstellung*. Bei der titrimetr. Best. des KMnO_4 mit Oxalsäure gestattet der Zusatz von wenigen ccm Phosphorsäure eine bessere Endpunktsbest. Weiterhin teilt Vf. Ausarbeitung einer potentiometr. Endpunktsbest. mit. Hierbei kann mit Vorteil von den Methoden des entgegengeschalteten Umschlagspotentials, sowie der Umschlagselektrode nach TREADWELL u. PINKOFF Gebrauch gemacht werden. Die Best. des freien Alkalis in den Manganatlsgg. geschieht nach Fällung des Mn mit H_2O_2 nach den Gleichungen:



Das Filtrat wird acidimetr. titriert; unter Berücksichtigung des nach obigen Gleichungen zusätzlich frei gewordenen Alkalis, sowie eines konstanten Fehlers durch Adsorption von KOH am $\text{MnO}(\text{OH})_2$ -Nd. (1,00—1,04 g KOH/g Mn) ergibt sich der gewünschte Wert. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 4. 188—99. 1925.) HEIM.

K. Agte, H. Becker-Rose und G. Heyne, Zur analytischen Bestimmung geringer Mengen anderer Elemente in Wolfram. Die Vff. modifizieren teils die bekannten Analysenmethoden speziell zum Nachweis geringer Mengen von anderen Elementen in Wolfram u. arbeiten neue Verff. zu ihrem Nachweis aus, möglichst nach dem Gesichtspunkt, daß das W bei der Trennung in Lsg. gehalten oder in gasförmigen Zustand übergeführt wird. Alle im Scheelit gefundenen Elemente wurden im Wolframmetall und der Säure gesucht. Die Trennung von SiO_2 , Na, K, Ca, Mg u. W erfolgte im $\text{Cl}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2$ -Strom bei 400° (Dauer der Trennung 5—20 Std.). SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , ThO_2 , ZrO_2 , CeO_2 lassen sich im Chlf.- O_2 -Strom bei 800° von Wolfram trennen. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei beiden Methoden bei 0,002% bei Einwägen bis 50 g. Beim Fe-Nachweis wurde das Fe aus der ammoniakal. Lsg. gefällt u. das Fe jodometr. mit Thiosulfat bestimmt. Die Empfindlichkeit des Nachweises ist bei 10 g Einwage 0,001%. Zum Zink-Nachweis wird ebenfalls H_2S benutzt, das in die alkal. Wolframatlsg., die mit Na-Acetat versetzt sein muß, eingeleitet wird. Zur quantitativen Best. dient die Fällung mit Ammoniumphosphat. Bei großer Einwage Grenze des Nachweises 0,008% Zn. P u. As werden aus der ammoniakal. Wolframatlsg. mit Magnesiummischung gefällt u. gemeinsam gravimetr. als Mg-Pyrophosphat bzw. -arseniat bestimmt. Das As wird außerdem für sich nach MOSER u. EHRlich mittels Methylalkohol, Pyrogallol u. HCl vom W durch Dest. getrennt u. nach GYÖRY mit $\frac{1}{100}$ -n. KBrO_3 titriert oder colorimetr. als Sulfid bestimmt. Genauigkeit bei 10 g Einwage 0,001%. — Der Sn-Nachweis erfolgte elektrolyt. aus alkalisulfidhaltigen Wolframatlsgg. Die quantitative Best. geschieht am besten jodometr. Für ganz kleine Mengen von Sn ist die Anwendung von $\frac{1}{1000}$ -n. Jodlsg. noch möglich. Empfindlichkeit bei 10 g Einwage 0,001% Sn. — Bi wurde als Wismutwasserstoff im Marshschen App. entwickelt, ein Bi-Spiegel erzeugt u. mittels der Panethschen Rk. identifiziert. Empfindlichkeit bei 10 g Einwage 0,002%. — Cu wurde als Sulfid mit H_2S aus der weinsäuren Wolframatlsg. gefällt, mit Ferrocyanium colorimetr. bestimmt. Genauigkeit bei 10 g Einwage 0,001%. — Mo wurde mittels Kaliumxanthogenat in H_3PO_4 -saurer Lsg. colorimetr. nachgewiesen. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,002% Mo. — Mn wurde aus der alkal. Lsg. mit H_2S als Sulfid gefällt u. colorimetr. als Permanganat bestimmt. Bei 10 g Einwage Empfindlichkeitsgrenze bei 0,002%. — Ni wird als Dimethylglyoxim gefällt, bei ganz geringen Spuren erfolgt nachher noch Einleiten von H_2S . Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 10 g Einwage bei 0,01% Ni. (Fe wird durch Weinsäurezusatz am Ausfallen gehindert.) — Sb läßt sich quantitativ nur im üblichen Analysengang abscheiden u. wurde dann quantitativ elektrolyt. aus KCN-Lsg. abgeschieden. (Empfindlichkeitsgrenze bei 10 g Einwage 0,001% Sb.) — Pb wurde als Sulfid mit H_2S aus der weinsäuren Wolframatlsg. gefällt u. elektrolyt. als PbO_2 oder colorimetr. als Sulfid bestimmt. Empfindlichkeitsgrenze 0,001% Pb. — Co wurde als Sulfid im üblichen Analysengang von W getrennt u. entweder gravimetr. elektrolyt. oder colorimetr. nach VOGEL mit NH_4CNS u. Amylalkohol bestimmt. Empfindlichkeitsgrenze bei 10 g Einwage für die gravimetr., von 1 g für die colorimetr. Messung bei 0,01% Co. — Zur V-Best. wurden W u. V gemeinsam mit HgNO_3 gefällt, der Nd. nach dem Glühen mit Alkalicarbonat aufgeschlossenen u. die Lsg. dieses Aufschlusses in die sd. H_2SO_4 gegossen. V bleibt in Lsg. u. kann colorimetr. mit H_2O_2 bestimmt werden. Genauigkeit bei 10 g Einwage 0,001% V. — Zum C-Nachweis in W-Metallen werden diese im Strom von ganz reinem O_2 verbrannt u. das CO_2 in

Natronkalkröhrchen absorbiert u. gewogen. Drähte u. Spiralen werden vor der Analyse mit KMnO_4 u. HNO_3 von der anhaftenden Graphitschicht befreit. Die Einwägen sollen möglichst 8—10 g betragen. Zur Verfeinerung der Methode kann auch eine Einwäge von 50—75 g erst im Cl_2 -Strom verflüchtigt werden u. der C-haltige Rest dann im O_2 -Strom verbrannt werden. — Der O_2 -Gehalt von W-Metallen wurde rechner. ermittelt aus der Menge des bei der Oxydation des Metalls wirklich aufgenommenen Menge u. der theoret. notwendigen Menge. Empfindlichkeitsgrenze 0,05% O_2 . Oder das W-Metall wurde im sorgfältig gereinigten H_2 -Strom vollständig ausreduziert u. die gebildete H_2O -Menge in Dubskeyschen Phosphorpenoxydröhrchen gewogen. Empfindlichkeitsgrenze 0,01% bei Berücksichtigung der Blindwerte. — Zur H_2 -Best. des W wird hohes Glühen im Hochvakuum empfohlen oder die langsame Verbrennung im O_2 -Strom. — Zur S-Best. wird das W im O_2 -Strom erhitzt u. die schwefelhaltigen Gase in 3% H_2O_2 absorbiert. Nach Verkochen des H_2O_2 wird die Säure nach der Jodid-Jodatmethode titriert. Die Verwendung von $\frac{1}{1000}$ -n. Thiosulfat ist möglich. Empfindlichkeit 0,0001% (Ztschr. f. angew. Ch. 38, 1121—29, 1925. Berlin O 17, Studiengesellschaft für elektr. Beleuchtung, Osram-Konzern.) BECKER-ROSE.

L. Vanino und O. Guyot, *Über das Citarin als quantitatives Reagens.* (Vgl. VANINO, Kolloid-Ztschr. 20, 122; C. 1917. I. 941.) Wie Formaldehyd läßt sich auch das als „Citarin“ in den Handel gebrachte Na-Salz der Anhydromethylencitronensäure, das durch Aufnahme von W. CH_2O abspaltet, in Ggw. von Alkali zur Abscheidung von Ag u. Au aus Lsgg. ihrer Salze behufs quantitativer Best. verwenden. Die Reaktionsgemische werden nach $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen über Nacht stehen gelassen, dann durch Goochtiiegel filtriert, ausgewaschen, bei 110—120° getrocknet. Vers. mit Bi-Salzen ergaben bisher keine befriedigenden Ergebnisse, werden aber fortgesetzt. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264, 98—99.) SPIEGEL.

C. C. D., *Die vollständige Messinganalyse. V. Silicium, Sauerstoff, Chrom und Bemerkungen über einige seltenere Bestandteile.* (IV. vgl. S. 1863.) Die zu untersuchenden Späne werden zuerst mit KOH-Lsg. behandelt, um vorhandenen Sand zu entfernen, u. getrocknet. 5 g von diesen gereinigten Spänen werden in 50 ccm einer Lsg. gelöst, die kein Si als Hydrid entweichen läßt. Diese Mischung wird hergestellt aus 10% HNO_3 , 30% HCl u. 60% H_2SO_4 . Es wird schließlich bis zur B. von H_2SO_4 -Dämpfen eingedampft, die abgekühlte Lsg. verd. u. in Ammoniumacetat gegossen, das das PbSO_4 wieder auflöst. Der unl. Rückstand, der aus SiO_2 u. wahrscheinlich wenig SnO_2 besteht, wird abfiltriert, in HCl gekocht, verd., abfiltriert, gewaschen, getrocknet u. als SiO_2 gewogen. — Zur Gesamtsauerstoffbest. werden 10 g der feinen, gereinigten Späne im reinen H_2 -Strom 1 Stde. auf Rotglut erhitzt. Etwa gebildete H_2S wird aufgefangen u. bestimmt. Der Gewichtsverlust der Probe, abzüglich des gefundenen S, ergibt den O_2 -Gehalt. Messing enthält durchschnittlich 0,05—0,2% O_2 . — Bei der Cr-Best. werden 10 g Späne in 50 ccm Königsw. gelöst, rund 10 ccm Ferrichlorid-Lsg. zugefügt, gut gemischt, verd., NH_4Cl u. ein kleiner Überschuß an NH_3 zugegeben u. stark gekocht. Der entstandene Nd. enthält Sn, Pb, Fe, etwas eingeschlossenes Cu u. vielleicht Mn u. Cr. Nach dem Abfiltrieren u. Waschen wird er wieder gel., PbSO_4 entfernt u. dasselbe Verf. wiederholt; der Nd. ist nun frei von Pb u. Cu. Nach dem Trocknen wird im Pt-Tiegel vorsichtig entwässert, abgekühlt u. mit Na_2O_2 geschmolzen. Die M. wird mit h. W. gelöst u. wenn nötig mit einigen Tropfen A., der aber wieder zerstört wird, Mn gefällt. Dann wird SO_2 eingeleitet u. mit geringem Überschuß an NH_3 das Cr gefällt u. schließlich gewogen. Bei sehr geringen Mengen Cr führt man die Best. am besten colorimetr. aus. — B, Se, Te, Va, W, C u. Kalk sind Bestandteile, die selten vorkommen. (Metal Ind. [London] 28, 125—26.)

WILKE.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

I. M. Kolthoff, *Die Dissoziationskonstante, das Löslichkeitsprodukt und die Titrierbarkeit von Alkaloiden.* (Vgl. S. 1465.) Die Kenntnis der physikal.-chem. Eigenschaften der Alkaloide ist erforderlich bei der Trennung derselben voneinander mittels fraktionierter Fällung u. zur Identifikation eines Alkaloids. Um die Dissoziationskonstante der Alkaloide zu bestimmen, wurde die $[H^+]$ während der Neutralisation des Alkaloids ermittelt. Diese Methode ist am geeignetsten, da geringe Verunreinigungen von freier Säure oder Base im ursprünglichen Salze fast keinen Einfluß haben auf die Größe der $[H^+]$ während der Neutralisation. — Die Löslichkeit der meisten Alkaloide in W. ist so gering, daß eine direkte Best. kaum möglich ist. Das Löslichkeitsprod. wurde auf folgende Weise bestimmt: zu einer Alkaloidsalzlsg. wurden steigende u. genau bekannte Mengen Lauge hinzugefügt, so daß in der Lsg. Überschuß an Alkaloidsalz neben freiem Alkaloid vorhanden war. Diese Mischungen wurden verschlossen stehen gelassen. Nach einiger Zeit wurden Lsgg., wo keine Fällung eingetreten war, mit Impfkristallen aus den Lsgg. wo eine Absetzung des Alkaloids stattgefunden hatte, angeimpft u. wieder stehen gelassen. Diese Versuchsanordnung ermöglicht ein genaues Ablesen, bei welcher Zus. eben noch eine Fällung eintritt. Dann Best. von p_{H^+} in der Lsg. u. Berechnung der entsprechenden Hydroxylionenkonz. aus diesem Wert. Da die Zus. der Lsg. bekannt ist, kann das Löslichkeitsprod. $L = [A^+][OH^-]$ berechnet werden. Die Löslichkeit des Alkaloides in W. berechenbar nach der Gleichung $L = K[AlkOH]$ oder $[AlkOH] = L/K$. $[AlkOH]$ = Konz. des ungespaltenen Teiles der Base in der gesätt. Lsg. Bei Vernachlässigung der Dissoziation einer reinen Alkaloidlsg. ist $[AlkOH]$ gleich der totalen Konz. Ist die Vernachlässigung nicht erlaubt, kann der dissoziierte Teil berechnet u. zu $[AlkOH]$ addiert werden. Totale Löslichkeit ganz allgemein $[AlkOH] + \sqrt{L}$. Verss. mit den wichtigsten Alkaloiden haben ergeben, daß Alkaloide, die einsäurige Basen sind u. eine Dissoziationskonstante haben größer als 5×10^{-7} , scharf auf Methylrot titrierbar sind. Ist die Konstante kleiner, muß Dimethylgelb, Methylorange oder Bromphenolblau angewandt werden. Bei Anwesenheit von 50% Weingeist ist Bromphenolblau als Indicator anzuwenden.

Es wurden folgende Alkaloide geprüft: Pyridin, Piperidin, Pyrrol, Chinolin, *i*-Chinolin, Piperazin, Anästhesin, Novocain, Coniin, Piperin, Arecolin, Nicotin, Atropin, Tropacocain, Pseudotropin, Cocain, Ekgonin, Anhydroekgonin, Benzoyl-ekgonin, Spartein, Pelletierin, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Cuprein, Hydrochinin, Strychnin, Brucin, Cytisin, Papaverin, Narcotin, Narcein, Thebain, Morphin, Kodein, Dionin, Apomorphin, Hydrastin, Hydrastinin, Berberin, Pilocarpin, *i*-Pilocarpin, Aconitin, Colchicin, Emetin, Solanin, Physostigmin, Cevadin. (Biochem. Ztschr. 162. 289—353. 1925. Utrecht, Pharmazeut. Inst. Univ.) BEREND.

Z. Ernst und St. Weiss, *Abmessung des Blutes für Mikroanalysen ohne Torsionswaage mittels einer Pipette.* Die Capillarpipette (vgl. Wien. klin. Wchschr. 84. 174; C.1921. IV. 320) ist mittels des oberhalb der Marke umgebogenen Endes durch den Kork eines mit Marke bei 15 cem u. einem seitlichen Ansatzrohr versehenen Kölbchens geführt. Nachdem das Blut bis zur Pipettenmarke aufgesaugt u. das Capillarrohr außen gesäubert ist, wird erst das Blut u. sofort darauf Bangsche Entweißungslsg. in den Kolben gezogen, Capillare nebst Stöpsel entfernt, aufgefüllt, filtriert, vom Filtrat 13 cem in einen Erlenmeyerkolben gebracht u. weiter nach BANG verfahren. (Biochem. Ztschr. 168. 443—47. Budapest, III. med. Univ.-Klinik.) SPIEGEL.

Al. Ionescu, I. Bibescu und P. Popescu, *Über die Bestimmung der Harnsäure im Blut.* Vff. geben eine Übersicht über die verschiedenen Methoden der Harnsäurebest. im Blut, besonders behandeln sie die colorimetr. Verff., deren Vorteile sie hervorheben.

Da jedoch der Vergleich von 2 Farben eine ziemlich subjektive Angelegenheit ist, arbeiten Vff. eine volumetr.-colorimetr. Best. aus. Der Gang ihrer Methode ist folgender: Zu einer mit Trichloressigsäure u. Na_2CO_3 versetzten Lsg. von Harnsäure wird eine kleine Menge eines Phosphorsäure-Wolfram-Komplexes hinzugesetzt, der zusammen mit der Harnsäure eine intensiv blaue Färbung hervorruft. Diese Lsg. wird nun bis zum Verschwinden der blauen Farbe mit alkal. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. titriert. Diese Titration beruht auf einer Rk., bei der die Harnsäure zum Allantoin oxydiert wird: $2\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{KOH} + \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 = 2\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + \text{CO}_2$. Das Phosphorsäure-Wolfram-Reagens wird durch Kochen von wss. Lsgg. von Na_2WO_4 u. H_3PO_4 hergestellt. Dieses reagiert nicht mit anderen Stoffen, die sich im entalbuminierten Blut vorfinden. Außerdem ist der Farbenumschlag scharf, so daß sich die Methode zur Harnsäurebest. im Blut gut eignet, wie auch aus den angeführten Versuchsergebnissen hervorgeht. Hiernach enthalten das Serum 0,05%₀₀, das gesamte Blut 0,15%₀₀ u. die roten Blutkörperchen 0,20%₀₀ Harnsäure (auf Gew. bezogen). (Bulet. Societ. de Chim. din România 7. 65—72. Bukarest, Fac. de Pharmacie.) HAN.

William P. Holbrook und **Howard D. Haskins**, *Blutharnsäure. Vergleichende Resultate dreier Methoden und die für exakte Bestimmung erforderliche Technik.* Verglichen werden die ZnCl_2 -Fällungsmethode von MORRIS u. MACLEOD (I), die Fällungsmethode mit Ag-Lactat von FOLIN u. Wu (II) u. die zuerst von BENEDICT vorgeschlagene direkte Methode (III). Die Ergebnisse nach I waren stets zu niedrig, die nach II u. III nur dann genau, wenn in 100 ccm Blut wenigstens 4 mg Harnsäure waren. In diesem Falle konnten auch mit I übereinstimmende Resultate wie bei II u. III erhalten werden, wenn die benutzten Mengen ZnCl_2 u. Na_2CO_3 geändert wurden. Um bei den Bestst. genügende Harnsäurekonz. zu sichern, fügen Vff. der Probe, in der die Best. erfolgen soll, unmittelbar vor Zusatz der Reagenzien 0,5 ccm einer Lsg. hinzu, die 5-mal so viel Harnsäure enthält wie FOLINS verd. Vergleichslsg., entsprechend 2 mg für 100 ccm Blut. Bei 55 n. Individuen wurde der Harnsäuregehalt zu 1,5—3,7, im Durchschnitt 2,4 mg für 100 ccm gefunden. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 377—81. Portland [Oregon], Univ. of Oregon med. school.) SPIEGEL.

Corbet Page Stewart und **Adam Cairns White**, *Die Fettbestimmung im Blut.* 2 ccm Blut werden mit 30 ccm eines Gemisches von 3 Teilen A. u. 1 Teil Ä. geschüttelt, aufgeköcht, abgekühlt u. auf 50 ccm aufgefüllt. 25 ccm davon werden verdampft, mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. 5 ccm absol. A. 2 Stdn. auf Wasserbad eingetrocknet. Nach Zusatz von 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl wird auf 1 ccm eingedunstet, mit absol. A. in 100 ccm-Kolben übergeführt u. 1 ccm davon in einer feinen Mikrobürette (REHBERG, Biochemical Journ. 19. 270; C. 1925. II. 417) mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (frei von Carbonaten) titriert. Auf das letztere muß besonders geachtet werden. Indicator: Phenolphthalein. Fehler: etwa 1,5%. (Biochemical Journ. 19. 840—44. 1925. Edinburgh.) MÜLLER.

H. Penau und **H. Simonnet**, *Physiologischer Versuch mit Hypophysen-Präparaten. Versuchsausführung mit Extrakten des Hinterlappens am Uterus des Meerschweinchens.* Vff. beschreibt die Best. des Wirkungsgrades eines Hinterlappenextraktes durch Messung der hierdurch hervorgerufenen Kontraktion am isolierten Uterus eines jungfräulichen Meerschweinchens. Die Versuchs-u. Registrierapparatur unterscheidet sich nur unwesentlich von den bereits bekannten. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 513—25. 1925.) ROJ.

Józef Heller, *Untersuchungen über die Metamorphose der Insekten. II. Mitt. Ein Respirationsapparat zur Untersuchung des Gaswechsels kleiner Tiere.* Es wird ein Respirationsapp. zur Unters. des Gaswechsels kleiner Tiere nach Form u. Handhabung genau beschrieben. Als Beispiel wird die Unters. des Stoffwechsels einer sich verpuppenden *Deilephilaraupe* mit diesem App. angeführt. (Biochem. Ztschr. 165. 411—19. 1925. Lwów, Medizin. chem. Inst. d. Univ.) LASCH.

Walther Liese, *Über die Oberflächenbestimmung von Bakterien mit dem Nephelometer nach Kleinmann*. Durch v. ANGERER (Arch. f. Hyg. 92. 312; C. 1924. II. 62) ist festgestellt, daß Teilchen von der Größenordnung der Bakterien, wenn sie in gleicher Zahl in der Vol.-Einheit vorhanden sind, nach Maßgabe des Quadrates ihres Radius trüben u. daß bei gleicher Größe in nicht allzu konz. Suspensionen die Trübung der Zahl der trübenden Teilchen proportional ist. Vf. berichtet über Verss., die für kugelförmige Bakterien die Möglichkeit einer sicheren Best. der Oberflächengröße durch nephelometr. Vergleich mit einer Art, deren Oberfläche durch Messung des Durchmessers bestimmt ist, u. Auszählung ergeben. Um das jedesmalige Auszählen der zum Vergleiche dienenden Emulsion (von Staphylokokken) zu umgehen, läßt sich auch eine wss. Glykogenemulsion verwenden, die auf eine bekannte Kokkenemulsion eingestellt ist. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 105. 483—87. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

Richard Holdermann und Bertha Holdermann, *Über die Beziehungen zwischen dem spezifischen Gewicht und dem Trockenrückstand der Tinkturen des deutschen Arzneibuches*. Vf. berechnen mit Hilfe einer von WRATSCHKO (Pharmaz. Presse 30. 31; C. 1925. II. 226) aufgestellten Formel die DD. der Tinkturen des Deutschen Arzneibuches V. Zu diesen Berechnungen ist es notwendig, den Extraktgehalt u. die D. des verwendeten A. zu kennen. Als D. des Trockenrückstandes wird bei Tinkturen, die mit Spiritus dilutus (69—68 Vol.-%ig.) angesetzt werden 1,33 u. bei solchen mit Spiritus (91,29—90,09 Vol.-%ig.) 1,18 in die Formel eingesetzt. Durch Auflsg. der Formel kann man umgekehrt aus der D. der Tinktur u. dem Trockengehalt die Stärke des zur Extraktion verwendeten A. finden. Die Stärke einer Tinktur ließe sich nach Angabe der Vf. durch alleinige Angabe von Grenzzahlen normieren. (Pharm. Ztg. 71. 153—55. Baden-Baden.) ROJAHN.

R. Wasicky, F. Lasch und K. Schonovski, *Zur Wertbestimmung der Digitalis*. Die von KNUDSON u. DRESBACH (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 205; C. 1923. II. 979) empfohlene colorimetr. Methode eignet sich gut zur quantitativen Best. von Reinglykosiden, u. zwar nicht nur solchen der Digitalis. Zur Unters. der Droge ist sie in der gegenwärtigen Form wegen Ggw. anderer die Färbung störender Substanzen nicht brauchbar. Auch steht die Rk. mit verschiedenen Glykosiden in keiner Beziehung zu deren Wirkungsstärke. Die gut ausgearbeiteten, mit dem ganzen Frosch oder mit der Katze arbeitenden biolog. Methoden sind in gleicher Weise brauchbar, für prakt. Zwecke ist eine möglichst einfach durchführbare am Frosch zu empfehlen, als welche sich die 2-Stdn-Methode von PICK u. WASICKY eignet. (Arch. d. Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 92—98. Wien, Univ.) SPIEGEL.

E. Pfau, *Die Capillaranalyse und ihre Anwendung im Apothekenlaboratorium*. Vf. empfiehlt die Ausführung der Goppelsröderschen Capillaranalyse mittels Filterpapierstreifen im Apothekenlaboratorium zur Gütebeurteilung der Drogen u. schlägt eine einheitliche Arbeitsmethode vor. (Apoth.-Ztg. 41. 132—33. Hannover.) ROJAHN.

H. Angewandte Chemie.

III. Elektrotechnik.

H. Neese, *Wissenschaftliche Betrachtung der elektrischen Lichtbogen-Schweißung*. Es werden die chem. Zus. u. die Festigkeitswerte verschiedener Lichtbogenschweißungen besprochen u. in Zahlentafeln zusammengestellt. (Apparatur 38. 16 bis 20. Braunschweig, Techn. Hochschule.) NEIDHARDT.

Heinz Grüß, *Die Herstellung stark raumtemperaturabhängiger elektrischer Widerstände*. Rkk. in Gasgemischen erhöhen in anormaler Weise das Wärmeleitvermögen. Vf. macht von diesem Effekt Gebrauch, indem er Eisendraht-Widerstandslampen mit

einem Gemisch von NO_2 u. N_2O_4 füllt. Der scheinbare Temp.-Koeffizient des geheizten Drahtes in Abhängigkeit von der Raumtemp. wird durch das hohe Leitvermögen des dissoziierenden u. assoziierenden Gasgemisches auf das 5—10-fache erhöht. Im gleichen Maße steigt die Empfindlichkeit der Temp.-Messung. Die prakt. Anwendbarkeit wird dadurch beeinträchtigt, daß die Skalencharakteristik sehr unproportional ist. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 4. 105—10. 1925.) HEIMANN.

Andreas Gyemant, *Zur Theorie des Durchschlages flüssiger Dielektriken*. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 4. 68—74. 1925. — C. 1926. I. 1869.) HEIM.

S. O. Rawling, *Doppelwandiges Elektrodengefäß zum Arbeiten bei verschiedenen Temperaturen*. Zum Messen der EK. bei beliebigen konstanten Temp. gibt Vf. eine geeignete Konstruktion an, bei der die Doppelwand des Elektrodengefäßes von der Heizfl. durchströmt wird. (Chemistry and Ind. 45. 73.) HEIMANN.

George Shannon Forbes und **Philip Albert Leighton**, *Beziehungen zwischen innerem Druck, Intensität, Quecksilbertransport, Querschnitt und elektrischen Bedingungen in Quecksilberdampflampen*. (Journ. Opt. Soc. America 12. 53—63. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) K. WOLF.

Adalbert Béla Muntijan und **Egon Handl**, Amsterdam, *Rektifizierer für den elektrolytischen Strom*. Die Elektroden werden aus dem gleichen Metall unipolarer Leitung durch ein Metalloxyd derart hergestellt, daß sie als Kondensatoren der Anodenkapazität wirken. Die so gebildeten Elektroden werden in einen Elektrolyten eingetaucht. (E. P. 223561 vom 13/10. 1924, ausg. 17/12. 1924. Holl. Prior. 19/10. 1923.) KAUSCH.

Friedr. Krupp A.-G., Essen-Ruhr (Erfinder: **August Hoppe**, Essen-Rellinghausen) *Masse zum Ausfüllen von Gehäuseohlräumen, in denen ein elektrischer Leiter untergebracht ist*, dad. gek., daß die M. aus einem dauernd weichbleibenden, nicht tropfendem Gemisch von gemahlenden, isolierenden Mineralstoffen u. Mineralöl besteht, — 2. dad. gek., daß sie aus 65 Teilen gerösteter Kreide u. 35 Teilen dickfl. Mineralöls besteht. — Die Bestandteile der M. sollen zwecks Verringerung der Hygroskopizität des Erzeugnisses h. gemischt werden. (D. R. P. 423606 Kl. 21 c vom 31/7. 1924, ausg. 7/1. 1926.) KÜHLING.

Leon Lilienfeld, Wien, *Isoliermassen*. Man vermischt einen in W. unl. Cellulosealkyläther oder -benzyläther mit einem nicht flüchtigen, die Elektrizität nicht leitenden Plastifizierungsmittel, wie *m-Dixylylathan*, Kp. 332—338°, *Benzylkresyläther*, Kp. 285—290°; die so erhaltenen Isoliermittel sind widerstandsfähig gegen W. u. Alkalien, u. besitzen ein hohes Isoliervermögen gegen Elektrizität. (A. P. 1563205 vom 31/5. 1921, ausg. 24/11. 1925.) FRANZ.

Western Electric Co., Ltd., London und **Western Electric Co., Inc.**, New York, *Elektrische Isoliermassen*. Man erwärmt Kautschuk zum Entfernen von Feuchtigkeit u. erwärmt dann kurze Zeit mit geschmolzenem Paraffin; der so behandelte Kautschuk dient zum Isolieren von Unterseekabeln. (E. P. 236026 vom 11/6. 1924, ausg. 23/7. 1925.) FRANZ.

Geoffroy Bouvier, Frankreich, *Elektroden für Ozonerzeuger*. Man stellt eine Verb. zwischen dem Leiter u. dem Dielektrikum durch ein Rohr aus Glas o. dgl. her, das außen oder innen, ganz oder zum Teil mit einem Überzug von Graphit, Metallpulver o. dgl. versehen ist. (F. P. 599786 vom 19/6. 1925, ausg. 20/1. 1926.) KAUSCH.

Thomas William Stainer Hutchins, England, *Herstellung von Metallgegenständen*. (Teilref. nach E. P. 239977 vgl. S. 1255.) Die Gegenstände werden auf den erhitzten, gegebenenfalls verjüngten geglätteten Chromeisenkathoden elektrolyt. niedergeschlagen u. die Trennung der Kathoden von den Belägen durch Abkühlen

bewirkt. (F. P. 599777 vom 18/6. 1925, ausg. 20/1. 1926. E. Priorr. 24/7. 1924. u. 9/4. 1925.) KÜHLING.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin, (Erfinder: **Fritz Koref** und **Kurt Moers**, Charlottenburg), *Mechanische Bearbeitung von aus einem oder mehreren größeren Krystallen bestehenden Drähten u. dgl. aus schwer schmelzbaren Metallen, z. B. Wolfram*, dad. gek., daß man den Draht zunächst nur so weit streckt, daß er auch nach erfolgter Erhitzung bis nahe an den F. seine Krystallstruktur beibehält, ihn dann bis nahe an den F. erhitzt u. dieses Strecken u. Erhitzen gegebenenfalls öfter wiederholt. — Die Verankerung der Krystalle wird wesentlich verbessert, die Bruchgefahr weitgehend verringert. (D. R. P. 424879 Kl. 21f vom 15/7. 1923, ausg. 3/2. 1926.) KÜHLING.

Siemens & Halske, A.-G., Hauptniederlassung in Berlin, Zweigniederlassung in Wien, *Vereinigung von Wolframkörpern mit zur Zuführung des elektrischen Stromes dienenden Tragkörpern*, insbesondere zur Befestigung von Wolframspiegeln für Antikathoden von Röntgenröhren mit Hilfe eines mit dem Wolframkörper verschweißten Plättchens eines Metalls oder einer Legierung der Ni-Gruppe, wobei die zu vereinigenden Teile mit dem dazwischen angeordneten Plättchen aus Ni usw. durch Widerstandsschweißung unter gleichzeitiger Stauchung gemeinsam, somit in einem Arbeitsgange, verschweißt werden. (Oe. P. 97123 vom 10/5. 1922, ausg. 10/6. 1924. D. Prior. 31/5. 1921.) KAUSCH.

G. Weissmann, Paris, *Herstellung von elektrischen Trockenelementen*, bei welchen durch ein mehrfach gebogenes Zinkblech oder durch eine Anzahl von in einem Abstand von einander liegenden Zinkplatten — das Zn bekleidet mit einem elektr. isolierenden, aber für Fl. durchlässigen Überzug — eine Anzahl von Kammern gebildet wird, in die der Depolarisator in Pulverform eingeschüttet wird, dad. gek., daß das Ganze einem starken Druck unterworfen wird, wobei die Kohlelektroden vorher oder nachher eingeführt werden, daß vor oder nach der Zusammendrückung der Elektrolyt eingegossen u. durch den Depolarisator u. die Zinkbekleidung aufgesaugt wird u. daß darauf diese Zusammendrückung des Ganzen erhalten bleibt, sodaß Aufquellen des Depolarisators u. damit Vermehrung des inneren Widerstandes vermieden wird. — Elektroden u. der mit dem Elektrolyten getränkte Depolarisator sind in einem wasserdichten Mantel untergebracht. (D. R. P. 424093 Kl. 21b vom 26/2. 1922, ausg. 18/1. 1926. F. Priorr. 25/5. 1921 u. 27/1. 1922.) KÜHLING.

Rudolf Hase, Hannover, *Strahlungs-pyrometer mit Thermoelement*, 1. dad. gek., daß der Stromkreis ein zweites bestrahltes Thermoelement enthält, dessen Lage in Bezug auf die Strahlung des zu messenden Objektes geändert werden kann. — 2. dad. gek., daß das zweite Thermoelement an einer auf dem Glasrohr verschiebbaren oder auf ihm drehbaren Hülse angebracht ist. — Der Endwert wird schneller erreicht als bei den bekannten Strahlungs-pyrometern. (D. R. P. 423767 Kl. 42i vom 14/5. 1925, ausg. 9/1. 1926.) KÜHLING.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

A. Brass, *Die Ermittlung der polymorphen Modifikationen des Systems SiO₂ im Scherben vermittelst der röntgenometrischen Methode von Debye-Scherrer*. (Sprechsaal 59. 91—93.) SALMANG.

Ludwig Springer, *Ewige Versuche über Glasmalerfarben*. Ältere Vorschriften für Glasmalerfarben wurden durchgearbeitet: A. für durchgeschmolzene Glasfarben 1. Opakglas, 2. Transparenzglas. B. Gemischte transparente Emails. C. Schwarze u. rote Flachfarbe, ferner chemische Analyse anderer Malerfarben. Die Opakemails sind luftbeständig, die Transparentgläser weniger, weil sie zu viel Borsäure enthalten. (Keram. Rdsch. 34. 85—86. 105—106. Glasfachschule, Zwiesel.) SALM.

E. Zschimmer, *Zur Frage der Entfärbung und Verfärbung des Glases*. Eingehende Besprechung der Unters. von COUSEN & TURNER über dasselbe Thema (Journ. Soc. Glass Techn. 9. 119; Sprechsaal 58. 868 [1925]). Vf. zieht Parallelen zwischen der Färbung durch S u. Se u. weist darauf hin, daß das Licht fast alle entfärbten Gläser stark verfärbt. Die durch Eisenoxydul bewirkte Blau-grün-Färbung wird durch Licht in gelb verwandelt u. läßt sich durch Tempern bei 550—600° umkehren. (Sprechsaal 59. 93—96. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) SALM.

M. B. Scott, *Verwendung städtischen Leuchtgases für Glasfabrikation*. (Glass Industry 7. 31—34. Rochester [N. J.]) SALMANG.

Pyungtoo William Lee, *Einfluß der Zusammensetzung von Masse und Glasur auf die physikalischen Eigenschaften eines echten Porzellans*. Vf. bemühte sich, ein hochwertiges echtes Porzellan bei S. K. 10—12 zu erbrennen. Eine Glasur sitzt besser auf einem geformten wie auf einem gegossenen Körper. In letzterem sind die Formveränderungen größer. Die Transparenz steigt mit der Brenntemp. Die Brennfarbe ist bei einer bestimmten Temp. am besten. Alkalische Erden sollten nicht über 1%, MgCO₃ nicht über 0,4% vorliegen. Die Verglasung wächst mit dem Feldspat- u. Kieselsäuregehalt, die Transparenz mit dem Feldspatgehalt. Die Schwindung wächst mit der Zunahme an Feldspat an. Durch lang andauernde Feinmahlung sinkt der F. aller Glasuren, doch neigen sie dann mehr zur Rissebildung, wenn die Ausdehnungskoeff. von Scherben u. Glasur nicht gleich sind. Zinkgehalt der Glasur verstärkt die weiße Farbe u. vermindert die Transparenz. Die Oberfläche wird rauh. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 97—103. Ohio, Univ.) SALMANG.

Clarence S. Ross und **Earl V. Shannon**, *Die Mineralien des Bentonits und verwandter Tone und ihre physikalischen Eigenschaften*. Bentonit ist ein weit verbreitetes Tonmineral, das durch Entglasung u. chem. Veränderung von glasiger vulkanischer Asche u. Tuff entstanden ist u. meist aus dem Mineral Montmorillonit, weniger aus Beidellit besteht. Seine kennzeichnenden Mineralien sind ganz kristallin von glimmerartigem Habitus, hoher Doppelbrechung u. leicht spaltbar. Kolloide sind nicht vorhanden, nur wenige Kristalle sind von Kolloidgröße. Die hohe Adsorptionsfähigkeit ist mehr auf die physikal. als auf chem. Eigenschaften zurückzuführen. Die Tonmineralien dieser Gruppe zeigen nicht die chem. Veränderlichkeit der Glimmer. Die meisten haben die Zus. des Montmorillonits (Mg, Ca)O, Al₂O₃, 5SiO₂, nH₂O. Das Mineral ist ebenfalls in Li-haltigen Pegmatiten u. in Fuller-Erde festgestellt worden. Wenige Bentonite bestehen aus Beidellit von der Formel Al₂O₃, 3SiO₂, nH₂O, wobei n ungefähr 4 ist u. Al₂O₃ teilweise durch Fe₂O₃ ersetzt wird. Ein drittes glimmerartiges Tonmineral hat die Zus. des Halloysits Al₂O₃, 2SiO₂, nH₂O. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 77—96. U. S. Geolog. Survey.) SALMANG.

Wesley G. France, *Eine ultramikroskopische Filmbildstudie über die Beziehung des kolloidalen Gehalts und der Plastizität von Tonen*. Suspensionen plast. Tone haben mehr kolloidale Teilchen als unplast. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 67—76. Ohio, Univ.) SALMANG.

Roy A. Horning, *Entfernung des Kalksteins aus Ton*. Steine, die größer als 1 Zoll = 2,54 cm sind, werden entfernt, die übrigen werden fein gemahlen u. möglichst gleichmäßig im Ton verteilt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 110—113.) SALM.

Adolph Harmon Kuechler, *Einfluß von Fe₂O₃ und TiO₂ auf reine Tone*. Der Einfluß des Eisens ist stark von den Brennbedingungen abhängig, da Ferroxyd ein stärkeres Flußmittel als Ferrixyd ist, was in der Schmelzkurve kleine Unregelmäßigkeiten verursacht. 10% Fe₂O₃ senken den Kegelschmelzpunkt um 6—6½ SK. 5% TiO₂ senkt den Kegelschmelzpunkt bei Kaolin um 2, bei Ton um

3 SK. Bei gleichzeitigem Zusatz von beiden Flußmitteln wurde kein Eutektikum festgestellt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 104—09. Ohio, Univ.) SALMANG.

R. T. Haslam, F. W. Adams und R. H. Kean, *Der Lösungsverlauf und die Brauchbarkeit von technischem Kalk*. Exakte Unterss. über die Brauchbarkeit von Kalk müssen auf den Lösungsverlauf unter den gegebenen Umständen Rücksicht nehmen. Reagiert CaO mit einer Säure unter B. l. Salze, so steigt die Löslichkeit, wobei das Ansteigen direkt proportional der Säurekonz. ist. Reagiert CaO mit einem Säureüberschuß unter B. unl. Salze, so hüllen letztere die CaO-Teilchen ein, wodurch die Löslichkeit rapid abnimmt. Das gleiche ist der Fall bei der B. unl. Salze unter Einw. von Salzlgg. (Ind. and Engin. Chem. 18. 19—23. Cambridge [Mass.]) GRIMME.

Evald Anderson, *Beziehungen zwischen Wasserdurchdringbarkeit und Wasserabsorption von Beton*. Die Verss. ergaben, daß keine direkten Beziehungen bestehen zwischen % Wasserabsorption u. Wasserdurchdringbarkeit resp. Wasserdichtigkeit. Letztere muß deshalb nach besonderen Methoden bestimmt werden. (Ind. and Engin. Chem. 18. 17—18. Los Angeles [Calif.]) GRIMME.

Gt. Lagerfeldt, *Zur Umbenennung der Segerkegel*. Befürwortung der Doppelbenennung der Segerkegel. (Sprechsaal 59. 93.) SALMANG.

G. A. Stephan, *Ein einfaches Hilfsmittel zur genauen Feststellung des Erweichungspunktes aus den registrierten Kurven*. Man lege einen Spiegel parallel zur Ordinate u. suche den Punkt, wo die Kurve u. ihr Spiegelbild eine Gerade bilden. (Feuerfest 2. 4—5.) SALMANG.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

George Brinton Phillips, *Die primitive Kupferindustrie Amerikas*. Die Analyse der alten Gerätschaften der Indianer zeigt ein sehr reines Cu an. Die Zus. ist etwa wie folgt: Pb 0—0,0011%, 0,0010—0,0108% Ni, 0,0570—0,0710% Ag, 0,0014 bis 0,0063% Fe, 0,0006—0,0099% As u. Spuren Sb; also 99,901% Cu. (Journ. Inst. Metals 34. 261—70. 1925. Philadelphia, Pa.) WILKE.

Günther Hänsel, *Beiträge zum Studium der Kupferelektrolyse in kupferchlorürhaltigen Elektrolyten*. Die Anwendung des Faradayschen Gesetzes zeigt den Vorteil eines Ersatzes der Cupri-Lsg. durch Cupro-Lsg. bei der elektrolyt. Raffination des Cu. Als solche kommt nur eine CuCl-Lsg. in Betracht. Die geringe Löslichkeit des CuCl wird durch Zusatz von HCl u. Chloriden, am besten durch 3-n. KCl u. NH₄Cl gesteigert. Vf. erhält so Konz. von 7% Cu u. darüber. Auch die kathod. Abscheidung ließ sich befriedigend gestalten. Doch gingen im Gegensatz zur CuSO₄-Elektrolyse Bi, As, Sb, Ag als Verunreinigungen mit in das Kathoden-Cu, so daß die Raffination unzulänglich ist. Die Erklärung liegt in der Änderung der Gleichgewichtspotentiale in den chloridhaltigen Lsgg. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 4. 111—57. 1925.) HEIM.

Peter Hidnert und W. T. Sweeney, *Thermische Ausdehnung von Wolfram*. Die therm. Ausdehnung von Wolfram wurde zwischen Temp. von -100 bis +500° gemessen. Sie richtet sich nach der Gleichung:

$$L_t = L_0 [1 + (4,28 + 0,00058 t^2) 10^{-6}]$$

(L_t = Länge des Metalls bei irgend einer Temp. zwischen -105 u. +502°, L_0 = Länge bei 0°). Das untersuchte Material war 99,98%ig., enthielt wenig Mo, Cu u. As₂O₃ als Verunreinigung. Die Messungen wurden an einem Stab von 4,5 mm Durchmesser u. 300 mm Länge ausgeführt. Die Ausdehnungskoeffizienten nehmen regelmäßig mit der Temp. zu. Von 0 bis 500° ist der durchschnittliche Ausdehnungskoeffizient $4,6 \times 10^{-6}$ für 1°. (Department of Commerce. Scientific Papers of the Bureau of Standards. 1925. Nr. 515. 5 Seiten.) SITTING.

Paul C. Kerk, *Tantal gegen Platin-Iridium*. Die bekannten Anwendungen u. guten Eigenschaften des Pt werden aufgezählt u. die Billigkeit des Ta in Abrede

gestellt, da man für Pt nach vollständiger Abnutzung noch als Abfall viel Geld erhält, so daß der Unterschied ausgeglichen wird. (Iron Age 117. 298—99. J. BISHOP & Co., Platinum Works. Malvern, Pa.)

WILKE.

Hans Brüning, *Über das Abätzen von Wollastondrähten*. Um die Silberhülle auf einem Pt-Wollastondraht durch kurzes Eintauchen in verd. HNO₃ (D. 1,19) zu entfernen, befestigt man den Draht oberhalb der offenen Seite eines Γ -förmig gebogenen Glasstabes einerseits durch ein Stückchen Ventilgummischlauch, andererseits durch Kanadabalsam u. taucht ihn dann in vertikaler Stellung in die Säure. Der Balsam wird darauf in Ä. gel., der Draht oberhalb der bedeckten Stelle mit der Pincette gefaßt u. auf schwarzen Sammet gelegt. Man kann auf diese Weise 20 cm lange, 1,5 μ dicke Drähte herstellen. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 46. 29 bis 30. Hanau, Heräus-Lab.)

BÖTTGER.

J. H. Andrew und **Robert Hay**, *Kolloidale Abscheidungen in Legierungen*. Zu dem S. 481 wiedergegebenen Vortrag ist noch zu bemerken, daß eine interessante Aussprache stattfand sowohl über die Möglichkeit einer anderen Deutung der Erscheinung als auch über die Richtigkeit der Anwendung des Wortes „kolloidal“ in diesem Falle. (Journ. Inst. Metals 34. 185—92. 1925.)

WILKE.

Harry Hyman, *Eigenschaften einiger Aluminiumlegierungen*. In der S. 482 besprochenen Arbeit wurde die Legierung B. S. 7 als besonders wertvoll erwähnt. Sie hat folgende Zus.: 93% Al, 2,89% Cu, 0,62% Ni, 1,75% Fe, 0,10% Mg u. 0,76% Si. (Journ. Inst. Metals 34. 207—34. 1925.)

WILKE.

C. H. M. Jenkins, *Die physikalischen Eigenschaften von Kupfer-Cadmiumlegierungen, die reich an Cadmium sind*. (Journ. Inst. Metals 34. 103—110. 1925. — C. 1926. I. 482.)

WILKE.

R. B. Deeley, *Zink-Cadmiumlegierungen. Eine Bemerkung über ihre Scherfestigkeit bei Lösung*. Einige Zn-Cd-Legierungen werden untersucht, ob sie sich als Lot für Motorrädergestelle eignen. Die Lötungen wurden wie in der Praxis ausgeführt, so daß den Ergebnissen nicht unbedingt der Wert wissenschaftlicher Feststellungen zukommt, doch sind die Ergebnisse von der Praxis bis jetzt bestätigt worden. Am besten hat sich die Legierung mit 87,3% Cd u. 12,7% Zn bewährt, die ihrer Zus. nach in der Nähe der eutekt. Zus. liegt. Alle anderen Legierungen waren beträchtlich minderwertiger. Diese Legierung hat bei 200° eine Scherfestigkeit von 112 lb/sq. in. u. von 48 lb/sq. in. bei 235°. (Journ. Inst. Metals 34. 193—206. 1925. London.)

WILKE.

D. Hanson und **Marie L. V. Gayler**, *Über die Konstitution der Aluminium-Kupfer-Zinklegierungen*. Vff. bestätigen die Tempp. der Punkte 0₁ bis 0₄ von JAREŠ (Ztschr. f. Metallkunde 10. 1919; C. 1919. III. 512). Die Rkk., die bei diesen Punkten stattfinden, konnten ebenfalls im Sinne JAREŠ bestätigt werden, mit Ausnahme der des Punktes 0₃, für den JAREŠ Liq. $\rightleftharpoons \beta + (\text{CuZn}_4)$ angegeben hat. Es wird gezeigt, daß eine solche Rk. nicht bei konstanter Temp. stattfinden kann u. dafür Liq. + (CuAl) $\rightleftharpoons \beta + (\text{CuZn}_4)$ gesetzt werden muß. Außerdem wurden Gleichgewichtsdiagramme der ternären Al-Cu-Zn-Legierungen festgestellt, die gleichen Cu-Gehalt, aber schwankenden Al-Gehalt haben. Dabei wurden die Resultate von JAREŠ u. HOUGHTON u. BINGHAM für die Legierungen vom Liquidus zum Solidus benutzt, während die Konstitution der Legierungen unter der Soliduslinie bis herunter auf 200° von Vff. selbst festgestellt wurden. So sind Diagramme mit 5, 10, 15, 20 u. 25% Cu wiedergegeben, mit eingehender Besprechung derselben, worauf hier nur hingewiesen werden kann. Als Neues ist vor allem festzustellen, daß zu den Punkten 0₁ bis 0₅ von JAREŠ zwei neue: 0₆ u. 0₇ bei den Tempp. 265 u. 270° hinzukommen mit den Rkk. $\beta + [\text{CuZn}_1] \rightleftharpoons [\text{CuAl}] + [\text{Zn}]$ u. $\beta + [\text{CuAl}_2] \rightleftharpoons [\text{CuAl}] + [\text{Al}]$. Die Temp. der β -Formation des binären Al-Zn-Systems wird durch Zusatz von Cu

solange herabgedrückt, bis die Ggw. von CuAl eine konstante Temp. bewirkt. Die Temp. dieser Rk. liegt beim Abkühlen bei rund 245°. (Journ. Inst. Metals **34**. 125—70. 1925. National Physical Laboratory, Teddington.)

WILKE.

O. W. Ellis, *Der Einfluß der Guß- und Formtemperatur auf die Eigenschaften eines Blei als Grundmetall enthaltenden Lagermetalls*. Zu der S. 483 besprochenen Abhandlung ist noch eine interessante Beobachtung nachzutragen. Am Boden eines langsam abgekühlten Ingots, bestehend aus 91% Sn, 4½% Sb u. 4¼% Cu, konnten Cu₃Sn- u. Cu₃Sb-Kristalle nachgewiesen werden, die vielleicht infolge ihrer Schwere zu Boden gesunken waren. (Journ. Inst. Metals **34**. 301—22. 1925. Univ. of Toronto, Kanada.)

WILKE.

J. W. Donaldson, *Thermische Leitfähigkeit von industriellen Nichteisenlegierungen*. (Journ. Inst. Metals **34**. 43—56. 1925. — C. 1926. I. 481.)

WILKE.

Otto von Auwers, *Über den Einfluß der Korngröße auf die magnetischen Eigenschaften silicierter Bleche*. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **4**. 266—73. 1925. — C. 1926. I. 1615.)

HEIMANN.

Peschard, *Beitrag zum Studium der Eisen-Nickellegierungen*. 1. Teil. Ausführliche Darst., besonders des experimentellen Teils der C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1475. 1836. **181**. 99 (C. 1925. II. 1660. 1661. 1936) erschienenen Arbeiten. (Rev. de Métallurgie **22**. 490—514. 581—609. 663—85.)

FRANKENBURGER.

D. Stockdale, *Die α -Phasengrenze im Kupfer-Zinnsystem*. Ein Auszug dieser Arbeit ist S. 483 besprochen worden. (Journ. Inst. Metals **34**. 111—24. 1925.)

WILKE.

Marie L. V. Gayler, *Über die Konstitution von Zink-Kupferlegierungen, die 45—65% Kupfer enthalten*. (Journ. Inst. Metals **34**. 235—44. 1925. — C. 1926. I. 483.)

WILKE.

J. L. Haughton und **W. T. Griffiths**, *Die β -Transformation in Kupfer-Zinklegierungen*. (Journ. Inst. Metals **34**. 245—60. — C. 1926. I. 483.)

WILKE.

Georg Masing und **Wilhelm Mauksch**, *Eigenspannungen und Verfestigung des plastisch gedehnten und gestauchten Messings*. (Fortsetzung von Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **4**. 74; C. 1925. II. 755.) In Übereinstimmung mit früheren theoret. Betrachtungen von HEYN u. MASING ergeben sich für k. gerecktes Material folgende Gesetzmäßigkeiten: Der senkrechte Abstand der Streck- u. Stauchgrenze bleibt bei geringen plast. Beanspruchungen konstant; die hierbei auftretende unsymmetr. Verschiebung (Bauschinger-Effekt) wird durch Erhitzung, die unterhalb der Rekristallisationstemp. bleibt, beseitigt. Stärkere Beanspruchung bewirkt allerdings eine Verfestigung. Für weiches (ausgeglühtes) Material hingegen gilt, daß schon eine geringe plast. Beanspruchung eine stärkere Erhöhung des senkrechten Abstandes hervorruft. Es handelt sich um einen wahren Verfestigungseffekt, der durch Erhitzen auf Temp. unterhalb der Rekristallisationstemp. nicht verschwindet. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **4**. 244—56. 1925.)

HEIMANN.

Oliver Smalley, *Untersuchungen an Spezial-Nickelmessing*. II. (I. vgl. S. 1882. Foundry **54**. 60—65. — C. 1926. I. 1275.)

WILKE.

Douglas H. Ingall, *Die Zugkurve bei hohen Temperaturen*. a) Wirkung der Erwärmungsart. b) Zugkurven einiger Messingsorten. (Journ. Inst. Metals **34**. 171 bis 183. 1925. — C. 1926. I. 774.)

WILKE.

Robert J. Anderson und **Everett G. Fahlman**, *Die Wirkung des Anlassens bei tiefen Temperaturen auf die Aufhebung der inneren Spannungen in Messingrohren*. Die Unterss. haben gezeigt, daß üblich bearbeitete Messingrohre so angelassen werden können, daß die inneren Spannungen aufgehoben werden, ohne daß Festigkeit u. Härte nachlassen. Zu diesem Zwecke muß man die Röhren 2—3 Stdn. auf 325° oder 4 Stdn. auf 300° erhitzen, wenn sie um 22,4% bei der Bearbeitung reduziert worden waren. Die Abhandlung läßt aber auch erkennen, daß man bei Befolgung obigen

Verf. nicht immer zufriedenstellende Ergebnisse bekommt, denn Änderungen beim Walzen usw. bedingen auch Änderungen bei der Wärmebehandlung. Deshalb muß die Formgebung des Materials genau beobachtet werden, wenn die Fabrik auf eine bestimmte Wärmebehandlung eingestellt ist. Man könnte nun annehmen, daß man in bezug auf Spannungsaufhebung u. Bearbeitbarkeit vollständige Rekrystallisation durch 1-std. Erhitzen auf 400° erhält. Aber so behandeltes Messing ist viel weicher als das bei tieferen Temp. angelassene; in der Festigkeit ist nicht viel Unterschied. Aus der Arbeit ergibt sich außerdem folgendes: Beschleunigende Agentien für Sprünge, z. B. Quecksilbernitrat, sind wertlos zur Feststellung des gezogenen Zustandes im bearbeiteten Messing, sobald der Anfangszug über einem bestimmten Grenzwert liegt oder von besonderer Art ist. Die am meisten vorkommenden Spannungen sind longitudinal. Die erhaltene Härte nach der Wärmebehandlung bei niedriger Temp. ist eine Funktion der Zeit u. der Temp. der Behandlung vor der letzten Deformation. Messingröhren, die 17—56% bei Kaltbearbeitung reduziert werden, können über einen verhältnismäßig weiten Temperaturbereich unter vollständiger Aufhebung innerer Spannungen erhitzt werden, ohne an Härte zu verlieren. Verringerung der Festigkeit kommt vom Anlassen ohne Veränderung der Mikrostruktur. Erweichung ist von der B. kleiner Rekrystallisationspunkte in der Mikrostruktur begleitet. (Journ. Inst. Metals 34. 271—300. 1925. Pittsburgh, Pa. u. Cleveland, O.) WILKE.

R. H. Greaves und **J. A. Jones**, *Wirkung der Temperatur auf das Verhalten der Metalle und Legierungen bei der Kerbschlagprobe.* (Journ. Inst. Metals 34. 85 bis 101. 1925. — C. 1926. I. 775.) WILKE.

John S. Brown, *Der Einfluß des Zeitfaktors auf den Zugversuch bei höheren Temperaturen.* (Journ. Inst. Metals 34. 21—41. 1925. — C. 1926. I. 774.) WILKE.

Georg Masing, *Rekrystallisation und Erholung (Krystallvergütung) bei Metallen.* Durch eine theoret. Analyse sucht Vf. die Beziehungen zwischen der *Rekrystallisation* u. der *Erholung* (Krystallvergütung), das ist die Entfestigung k. gereckten Metalls durch Erhitzen, ohne daß eine mkr. nachweisbare Veränderung oder Neubildung des Gefüges statt hat, aufzudecken. Hiernach sind beide Erscheinungen auf denselben atomist. Vorgang zurückzuführen. Die Krystallvergütung läßt sich als Einleitung der Rekrystallisation betrachten. Gegen die beim Erhitzen bewirkte Entfestigung durch Änderung der Eigenspannungen läßt sich die Krystallvergütung durch Fehlen des Bauschinger-Effektes u. Auftreten einer Temp.-Schwelle abgrenzen. (Wissensch. Veröffentlich. aus d. Siemens-Konzern 4. 230—43. 1925.) HEIMANN.

Frank Grossmann, *Herstellung von Gußeisenrohren mit Zentrifugalkraft.* Die bekannte Entw. der Herst. von Gußrohren bis zum Zentrifugalguß mit seinen Vorteilen wird besprochen. (Fonduy 54. 58—59. U. S. Cast Iron Pipe & Foundry Co., Birmingham, Ala.) WILKE.

F. A. Schneider, *Mechanischer Kältemaschinenguß.* Die neueste Einführung u. Entwicklung der elektr. Kühlung hat der Graugußindustrie das Problem gestellt, in großen Mengen kleine Gußstücke herzustellen, die starkem Druck widerstehen. Das Metall muß frei von Schlacken sein u. keine Entmischung zeigen. Die Zus. ist etwa: 2,00—2,25% Si, unter 0,07% S, unter 0,20% P, 0,50—0,60% Mn, 0,45—0,55% gebundener C, 2,90—3,10% Graphit, rund 0,20% Cr u. rund 0,10% Ni. Eine Mischung von 40% Roheisen, 10% Mayari-Fe, 15% Eisenschienen u. 35% Schrott u. Eingußkanäle werden bei der Herst. verwendet. Si darf nicht zu viel vorhanden sein, da sonst das Fe schwammig wird. Der oben angegebene S-Gehalt kann nur durch niedrigen Winddruck u. wenig Koks so tief heruntergedrückt werden. P muß ebenfalls sehr niedrig gehalten werden, deshalb wird schon ein Ausgangsprod. mit möglichst wenig P verwendet. Durch dieses Verf. wird ein Metall erhalten, das zweimal so fest wie gewöhnlicher Grauguß ist. (Iron Age 117. 205—46. Gartland Haswell Rentschler Co., Dayton, Ohio.) WILKE.

S. T. Sisco und H. W. Boulton, *Schweißen von Eisenröhren und -blechen mit Chrom-Molybdän-Schweißdraht*. Beim Schweißen von nahtlosen Cr-Mo-Fe-Röhren (0,32% C, 0,56% Mn, 0,93% Cr u. 0,23% Mo), wie sie beim modernen Flugzeugbau benutzt werden, u. von Cr-V-Fe-Blechen (0,14% C, 0,50% Mn, 0,028% S, 0,040% P, 0,77% Cr u. 0,23% V) mit Cr-Mo-Schweißdraht (0,28% C, 0,61% Mn, 1,14% Cr u. 0,95% Mo) wird eine bessere u. gleichmäßigere Struktur gewonnen als mit einem niedrig-C-Draht. Beim Schweißen von Cr-Mo-Fe- an C-Fe-Röhren mit Cr-Mo-Draht ist die Schweißstelle nicht besonders gut, manchmal sogar schlechter als mit dem niedrig-C-enthaltenden Draht (0,03% C, 0,48% Mn). Das geschweißte Cr-Mo-Eisen hat eine weichere Stelle in etwa 1,8 cm Entfernung von der Schweißstelle, die auf örtliches Anlassen zurückzuführen ist, u. an der Zugrisse entstehen können, wenn die Struktur durch Wärmebehandlung nicht gleichmäßig gemacht wird. Diese Wärmebehandlung besteht in Wasserabschreckung u. darauffolgendem Anlassen auf 538° u. darüber. Die Cr-Mo-Schweißung ist schwierig auszuführen, doch wenn sie von geübter Hand einwandfrei hergestellt wird, ist sie in jeder Hinsicht vollkommen. (*Acetylene Journal* 27. 377—83. 410—14. Engineering Division, Air Service, Mc Cook Field, Dayton, Ohio.)

WILKE.

H. W. Dietert und W. M. Myler, jr., *Kontrolle des Gießereisandes in einem Heizapparatwerk*. II. u. III. (I vgl. S. 1703.) Fortsetzung der Beschreibung der Verss., wie sie in der United States Radiator Corp., Detroit, angewandt werden; so werden die Verss. zur Best. der Tonerde, Siebanalyse, Festigkeit, Feuchtigkeit beschrieben u. die Probcntnahme aus einem Wagen angegeben. Diese geschieht mit einer langen Röhre und wird in bestimmten Abständen aus dem Wagen entnommen, gemischt u. wie üblich govierteilt. (*Foundry* 54. 9—12. 52—44.)

WILKE.

Kröhnke, *Gegenwärtiger Stand der Herstellung von Metallüberzügen auf Eisen*. Es werden die mechan. Verff. (Ausschmelzen, Spritzen, Shecardisieren u. Plattierung) u. die galvan. beschrieben. Die Arbeit gibt auch das Schrifttum an. (*Gas- u. Wasserfach* 69. 21—24. 48—52. Berlin-Zehlendorf.)

WILKE.

W. A. Slack, *Planaufstellung einer Industrieanlage und die Installation der Sauerstoff- und Acetylenleitung*. Vf. gibt verschiedene Ratschläge für den Entwurf u. die Errichtung einer Anlage zum autogenen Schneiden u. Schweißen. (*Acetylene Journal* 27. 276—77. 1925.)

NEIDHARDT.

Andrew M. Fairlie, *Das Verbleivungsverfahren nach Gross*. Die früheren, mit Pb überzogenen Eisen- u. Stahlgegenstände hatten einen Überzug, der weder haltbar war, noch fest haftete, was auf die Mitbenutzung von Sn u. Zn beim Herst. der Überzüge zurückzuführen ist. Das Gross-Verf. meidet diese beiden Metalle und alle anderen, die durch Säuren schnell angegriffen werden, bei der Herst. Das Verf., nähere Einzelheiten fehlen, wird von der Gross Lead-Burning and Coating Co., West 73rd Street and Clinton Road, R. F. D. No. 4, Brooklyn Station, Cleveland, Ohio, angewandt. Zwei Produkte werden unterschieden: In Pb getauchte Erzeugnisse, die mit einem Pb-Überzug von Papierstärke versehen sind u. Erzeugnisse, die auf diese so erzeugte Schicht noch besonders aufgetragenes Pb besitzen. Die Anwendungsmöglichkeiten solcher verbleiteter App. in der chem. Industrie sind naturgemäß groß. (*Metal Ind.* [New York] 24. 33—34. Atlanta, Ga.)

WILKE.

E. A. Ollard, *Eine allgemeine Übersicht über Verchromung*. (Vgl. S. 485.) Die Herst. u. große Anwendungsmöglichkeit der Verchromung werden besprochen. (*Metal Ind.* [London] 28. 153—55. The Metropolitan Vickers Electrical Co., Ltd.)

WILKE.

Georg Masing und Katharina Miething, *Die Reaktion des Messings mit Kupferchlorür*. Die schon von MAASS u. LIEBREICH (*Ztschr. f. Metallkunde* 15. 245; C. 1924. I. 245) beobachtete Cu-Ausscheidung aus CuCl-Krystallen auf Messing be-

ruht nicht auf freiwilliger Zers. nach $2\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}''$, sondern auf Red. durch das unedlere Messing. Wahrscheinlich läßt sich das Ergebnis dieses Laboratoriumsvers. auch auf die Deutung der lokalen Entzinkung bei See- u. Landanlagen übertragen. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 4. 225—29. 1925.) HEIM.

Georg Masing und Lisel Koch, *Studien über die Entzinkung von Messing bei der Korrosion*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Einleitung der unter Entzinkung verlaufenden Korrosion des Messings in Elektrolyten müssen die von BENGOUGH (Journ. Inst. Metals 32. 135; C. 1924. I. 513) klar gelegten Bedingungen vorliegen; dazu gehört vor allem eine gering bleibende O_2 -Konz. Ist der Vorgang einmal eingeleitet, so ist für den weiteren Fortgang die Potentialdifferenz zwischen Messing und Cu entscheidend. Man kann ihn daher als einen elektrolytischen auffassen. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 4. 257—65. 1925.) HEIMANN.

A. Otremba, *Mikroskopische Untersuchungen über Trübungserscheinungen bei Email-Schmelzen*. Die Trübung von Emailschnmelzen wurde unters., um den Ersatz von Zinnoxid zu studieren. Die Schmelzen wurden in Luft abkühlen gelassen. Flußspat, natürlicher u. künstl. Kryolith u. Kieselfluornatrium wurden in verschiedenen Verhältnissen eingeführt u. die M. bei 740 u. 950° erhitzt. Betreffs Auswertung der vielen Einzelvers. siehe Original. Fluorhaltige Zusätze haben gutes Trübungsvermögen, können aber Zinnoxid nicht ausschalten. (Keram. Rdsch. 34. 67—69. 88—90. 107—109. Cöthen, Techn.) SALMANG.

H. Zurlinden, *Korrosionen, ihre Ursache und Bekämpfung nach neuerer Forschung*. Als Hauptkorrosionserreger kommen O_2 u. CO_2 in Frage, teils einzeln, teils nebeneinander, wobei Vf. dem O_2 die weit stärkere Wrkg. zuschreibt. — Unter Beigabe einer Zeichnung wird eine neue Entgasungseinrichtung beschrieben, die sich die Erscheinung zu Nutze macht, daß Gegenstände mit Grannen oder Borsten eine Art von Perlenkette von aus dem W. herausgezogenen Luftbläschen ansetzen. In der Praxis besteht die Füllung eines solchen Behälters aus einer manganhaltigen Stahlwolle. (Wasser u. Gas 16. 413—17. Barmen.) SPLITTGREBER.

Tadayoshi Fujihara, *Passivität von Eisen durch verdünnte Salpetersäure*. Verss. ergaben, daß verd. HNO_3 in alkoh. Lsg. in gleicher Weise wie Chromsäure auf Eisen einen Schutzüberzug erzeugt, welcher es hoch widerstandsfähig gegen Wasserkorrosion macht. Die Wrkg. ist am stärksten, wenn die umgebende Luft CO_2 -frei ist. Der Schutzüberzug besteht aus einem Oxydationsprod. des Fe, wahrscheinlich ein alkal. reagierendes l. Ferrohydroxyd. (Ind. and Engin. Chem. 18. 62—63. Cambridge [Mass.]) GRIMME.

Robert Stumper, *Über eigenartige Korrosionserscheinungen an Dampfkesselteilen*. Sind 2 verschiedene Metalle, die in einen Elektrolyten eintauchen, leitend miteinander verbunden, so tritt gewöhnlich an dem unedleren Metall eine verstärkte Korrosion ein. Beispiel: ein Eisenbolzen in der kupfernen Feuerbuchse einer Lokomotive. Zuweilen wird durch Polarisierung in dem Elektrolyten eine Umkehrung der elektr. Stromrichtung hervorgerufen, so daß das edlere Metall angegriffen wird. Beispiel: ein Bronze-Schnmelzpfropfen in der eisernen Kesselwandung. (Feuerungstechnik 14. 97—98. Saarbrücken.) NEIDHARDT.

O. Haehnel, *Eine interessante Bleikabelkorrosion*. Zwei bewehrte Fernsprechkabel, die auf einer Strecke von 135 m den Straßenbahngleisen in 8 m Abstand parallel verliefen, zeigten innerhalb 23 Jahren Bleikabelmäntel, die fast völlig in PbCl_2 umgewandelt waren. Der Erdboden ist prakt. frei von wasserl. Chloriden (0,01%). Aus dem chem. Befund wird der Schluß gezogen, daß eine Korrosion durch vagabundierende Ströme stattgefunden haben muß. Nach Ansicht Vfs. bietet in ähnlichen Fällen das Vorhandensein von PbCl_2 im Korrosionsprod. eine weitere Grundlage zur Beurteilung der Frage, ob eine Korrosion durch Fremdströme

hervorgerufen worden ist oder nicht. (Elektr. Nachrichtentechnik 2. 330—34. 1925. Sep. Telegraphentechn. Reichsamt.) WILKE.

L. H. Callendar, *Passivität und Oxydhautwiderstand in Beziehung zur Korrosion der Aluminiumlegierungen*. Ausführlichere Wiedergabe der S. 485 besprochenen Arbeit. (Journ. Inst. Metals 34. 57—83. 1925.) WILKE.

M. v. Schwarz, *Untersuchung von Messingkondensatorrohren mit starker Korrosion*. Messingkondensatorrohre von zwei Elektrizitätswerken zeigten auf der Innenseite zahlreiche, teilweise helle Ansätze, die meist in Reihen längs der Ziehriefen, aber nicht regelmäßig, angeordnet waren. Diese Rohre haben im Betriebe nicht einmal 1 Jahr gehalten. Wurde der Belag abgeschabt oder die Rohre aufgebogen, so zeigten sich überall rote Flächen, so daß also Entzinkung stattgefunden hatte. An einzelnen Stellen war das Zn der ganzen Wandstärke herausgelöst. Die Ansätze haben etwa folgende Zus.: 6,5% Trockenverlust bei 105°, 21,6% CO₂, 7,9% SiO₂ u. 54,9% ZnO u. bestanden hauptsächlich aus bas. ZnCO₃. Möglichst wenig entzinkte Stellen der Rohre waren zusammengesetzt aus: 60,46—62,04% Cu, 36,20—38,83% Zn, 0,33—0,78% Pb, 0,14—0,93% Fe, 0,00% Sn u. Ni, kaum As. Es zeigte sich, daß bei der Enthärtung des Kühlwassers durch Permutitfilter ein sehr hoher Gehalt an NaHCO₃ ins W. gelangte, das sich in den Kühlerrohren bei der Erwärmung in Na₂CO₃ u. freie CO₂ spaltete oder vielleicht auch NaOH bildete, die neben anderen die starke Korrosion bewirken können. Durch mkr. Unters. konnte der örtliche Angriff auf das Messing festgestellt werden. Stets werden die β -Mischkristalle zuerst entzinkt, während die α -Kristalle längere Zeit Widerstand leisten. Kalthärtung kann die Korrosion beschleunigt haben, ist aber nicht die Ursache. Danach scheint sich zu ergeben, daß reine α -Messingrohre mit grobem Ausglühgefüge der Korrosion am besten widerstehen u. anzustreben sind. Außerdem scheint ein As-Gehalt, entsprechend den engl. Erfahrungen, auch von günstigem Einfluß zu sein, da alte gute Rohre einen wesentlichen As-Gehalt zeigten. (Korrosion u. Metallschutz 2. 9—17. München.) WILKE.

Hans Rudolf Karg, *Sandstrahlgebläse, deren Luft-, Sand- und Kraftbedarf in bezug auf Entrostung und sonstige Reinigung von Eisenkonstruktionen*. Einzelheiten über Preßluftheizer, Kraftbedarf, adiabat. oder isotherme Komprimierung, das Saugsystem, das Verhältnis zwischen Luft- u. Blasdüse, Leistungsvergleich, die Schlauchleitung beim Saug- u. Drucksystem, Sandtransport bei den verschiedenen Systemen, Einfluß der Abnutzung der Düse auf den Kraftbedarf, Blasdüsen, Betriebsdruck u. Arbeitszeit, Luftbedarf, Sand. An einem Beispiele wird der Kraft-, Sand- u. Luftbedarf, Sandverlust u. Düsenverschleiß durchgerechnet. (Korrosion u. Metallschutz 1. 87—93. 134—39. 1925.) SÜVERN.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Walter M. Scott, *Wasserstoffionenkonzentration — ihre Beziehungen zu Färbeproblemen*. Unter Mitarbeit von **E. M. Shelton** und **Hazel F. Grover**. (Vgl. J. B. SPEAKMAN, Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 172; C. 1925. II. 986.) Für Wolle wie für Seide gelten folgende Theorien: 1. Die Menge sauren Farbstoffs, die durch Seide aus einer Lsg. gegebener Anfangskonz. aufgenommen wird, wächst mit der p_H dieser Lsg. 2. In Färbebädern, die mit Essigsäure, H₂SO₄ oder HCl angesäuert sind, ist die durch Seide bei einer gegebenen Anfangs-p_H der Lsg. aufgenommene Menge sauren Farbstoffs konstant u. nicht abhängig von der absol. Säuremenge, die zur Aufrechterhaltung dieser p_H benutzt ist. (Amer. Dyestuff Reporter 14. 862—65. 1925.) SÜVERN.

J. Huebner, *Übersichten über neue Fortschritte beim Färben, Drucken und verwandten Industrien*. I. Textilfasern. Künstliche Seide. Angaben über die Entw.

der Kunstseideindustrie, die verschiedenen Herstellungsverf., Maschinen u. App., Bleichen, Färben, Drucken u. Fertigmachen, Untersuchen der Faser. (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 387—401. 1925.) SÜVERN.

Harry R. Davies, *Letzte Entwicklungen der Acetatseidefärberei*. Die Vorschläge zum Färben gemischter Gewebe mit S-Farbstoffen, die Verwendung substantiver Farbstoffe im Druck sowie das Ätzen von Stücken aus Acetatseide ist besprochen. (Amer. Dyestuff Reporter 14. 887—89. 1925.) SÜVERN.

Georg Rudolph, *Acetatseideneffekte*. Verschiedene mittels Acetatseide erzielbare Effekte werden besprochen. (Kunstseide 8. 13—15.) SÜVERN.

Valentin Kartaschoff, *Das Phänomen des Färbens der Celluloseacetatseide*. I. (Helv. chim. Acta 8. 928—42. 1925. — C. 1926. I. 2062.) SÜVERN.

Chas. E. Mullin, *Acetatseide, Farbstoffe dafür und ihre Anwendung*. Besprechung brit. Patente auf das Färben von Acetatseide. (Amer. Dyestuff Reporter 14. 849—50. 893. 1925.) SÜVERN.

Joseph Turner, *Bedeutung der Industrie synthetischer Farbstoffe*. An statist. Angaben wird gezeigt, welche Bedeutung die Farbstoffindustrie für den engl. Handel hat. Es muß alles getan werden für eine vollkommene Wiederaufrichtung der Farbstoffindustrie in ihrem Geburtslande. (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 384—87. 1925.) SÜVERN.

Hermann Vollmann, *Über Egalisier- und Deckfarben*. Die gute Wrkg. von Deckfarben, die als Bindemittel für die Farbkörper Celluloseester u. -äther enthalten, erklärt Vf. aus dem besonderen kolloidalen Zustande dieser Bindemittel, die nicht oder nur schwer durch die Zellmembranen des Leders dringen u. daher nicht vom Farbkörper abgesaugt werden. (Ledertechn. Rdsch. 17. 163—65. 1925.) LOEWE.

Walter C. Holmes, *Die Reduktionsprodukte von Azofarbstoffen*. Teil VI. Vom p-Aminobenzaldehyd, o- u. m-Aminobenzoesäure, 5-Amino-2-oxybenzoesäure, 5-Amino-2,4-dioxybenzoesäure, p-Nitro-o-toluidin, m-Nitro-p-toluidin, 3-Amino-4-methoxynitrobenzol, 4-Amino-5-methoxynitrobenzol, o-Nitro-o-amino-p-methylphenol, 3,5-Diamino-2-oxybenzoesäure, o-Anisidin u. o-Amino-m-kresol werden die Eigenschaften u. zur Identifizierung dienenden Rkk. beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter 14. 821—22. 840. 1925.) SÜVERN.

H. A. Nelson, *Beschleunigte Verwitterung auf Lacküberzüge angewandt*. Verss. an freier Luft stimmen beinahe in jedem Falle mit den beschleunigten Verss. überein, einige Fälle sind noch in Bearbeitung. Bei Farben, die für Ultraviolett undurchlässig waren, zeigte ein erhöhter Nitrocellulosezusatz keinen Vorteil; die nur mit 16% Baumwolle versetzten Stoffe waren dauerhafter als die mit höherem Gehalt. Es scheint deshalb vorteilhafter zu sein, kleinere Mengen Baumwolle u. dafür mehr nicht durchlässige Stoffe wie Zinkoxyd anzuwenden. Glanz kann durch Erhöhung des Harzgehaltes verstärkt werden. Dies wurde z. B. bei Lacken bestätigt gefunden, bei denen Dammar von 1,5 auf 3% erhöht worden war, aber gleichzeitig trat eine starke Verminderung der Dauerhaftigkeit ein. Vermehrung von Harzestern scheint sowohl den Glanz als auch die Güte zu erhöhen. Kauri machte, wenn er in demselben Betrag allein oder mit Dammar gemischt (1,25% Kauri, 2% Dammar) angewandt wurde, den Überzug zu hart. Diese Wrkg. war ganz bedeutend bei Lacken, die für Ultraviolett durchlässig waren, weniger bei den undurchlässigen. (Canadian Chemistry Metallurgy 10. 11—13. New Jersey Zinc Co.) WILKE.

Hans Wolff, *Über Kurzprüfungen*. Die Frage der Kurzprüfungen von Anstrichstoffen wird systemat. nach ihrer Möglichkeit u. Aussicht hin geprüft. Die einzelnen Methoden werden krit. beleuchtet u. gezeigt, daß man heute Kurzprüfungen nicht zur Basis endgültiger Bewertung der Wetterfestigkeit von Anstrichstoffen machen kann, da man noch nicht die zulässigen Größenordnungen der Be-

anspruchungen kennt u. die Auswahl des „Zeitfaktors“ schwierig ist, d. h. des Verhältnisses der Zeit, innerhalb der bei einem Kurzversuch eine bestimmte Schädigung eintritt zu der Zeit, in der diese Schädigung unter „natürlichen“ Verhältnissen sich bemerkbar macht. (Korrosion u. Metallschutz 2. 18—22. Berlin.) WIL.

William F. Deady, *Vorschläge für einen einfachen Maßstab für die Lichtechtheitsprüfung gefärbter Stoffe*. Man wählt Farbstoffe zunehmender Lichtechtheit, reinigt sie, färbt u. verwebt das gefärbte Garn zu Streifen, die der Lichtechtheitszunahme entsprechend nebeneinander angeordnet werden. Karten mit diesen Streifen dienen dann in üblicher Weise zur Prüfung. (Amer. Dyestuff Reporter 14. 878—80. 1925.)
SÜVERN.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

M. Rakusin, *Neueste Angaben betreffend die Gewinnung und die technischen Normen des Terpentinsöls*. Vf. zeigt, daß die hohe opt. Aktivität des Terpentinsöls seine einzige Eigenschaft ist, die durch keine geeignete Wahl der Erdöldestillate nachgeahmt werden kann. (Journ. d. chem. Ind. [russ.] 1. 23—26. 1925. Moskau.) BIK.

B. Pater, *Über das Öl von Bifora radians M. B.* Der intensive und anhaftende Duft dieser als Getreideunkraut vorkommenden Pflanze ist bedingt durch ihr äther. Öl, das in einer Ausbeute von 0,124% der grünen Pflanze gewonnen wurde u. nach Unters. von E. KOPP folgende Eigenschaften besaß: lichtgrün, bei erniedrigter Temp. Abscheidung weißer Nadeln. D_{16}^{15} 0,870, $\alpha_D = -0,2$, $n_D^{20} = 1,4624$, unl. in 25 Teilen 80%ig. A., SZ. 23,8, VZ. 53,5, Esterzahl 29,5. (Pharm. Zentralhalle 67. 17—18. Klausenburg.)
HELLER.

G. Malcolm Dyson, *Einfluß der chemischen Konstitution auf den Geruch von Senfölen*. In einer Anzahl von Tabellen wurden die geruchlichen Eigenschaften der Senföle zusammengestellt. Die Stärke des Geruches nimmt mit der Flüchtigkeit der betreffenden Verbb. ab, so daß also Länge der C-Kette, Einführung von NO_2 , SO_3H , COOH oder OH u. die Vermehrung der Substituenten als Einflüsse, welche die Flüchtigkeit herabsetzen, auch die Stärke des Geruches vermindern. — Die Art (nature) des Geruches ändert sich mit der Stellung der Substituenten u. mit der Vermehrung ihrer Anzahl. — Die Qualität des Geruches wird ebenfalls durch die Substituenten beeinflusst, indem ihre Vermehrung den Geruch mildert. In gleicher Weise wirkt Verlängerung der C-Kette. (Perfumery Essent. Oil Record 17. 20—22.)
HESSE.

Aldo Pavari, *Ist es möglich, italienischen Campher herzustellen?* Kulturverss. ergaben, daß in Italien gezogene Campherbäume im Mittel 1% Campher in den Blättern produzieren, während der n. Gehalt in Japan u. Formosa 3—4% beträgt. Dadurch werden die Produktionskosten zu hoch. (Giorn. di Chim. Ind. ed appl. 7. 623—25. 1925. Florenz.)
GRIMME.

—, *Die Bestimmung von Wasser in Gewürznelken*. Geeignet erscheint das bekannte Verf. der Dest., wobei an Stelle der sonst gebräuchlichen Zusätze Xylol oder Petroleum in diesem Falle der Zusatz von mineral. Maschinenöl mit einem über 200° liegenden Flammpunkt empfohlen wird. (Perfumery Essent. Oil Record 17. 7.)
SPLITTGERBER.

L. van Itallie und A. J. Steenhauer, *Myrrhis odorata Scop. und der mikrochemische Nachweis von Anissäure*. Das aus beinahe reifen Früchten durch Dest. mit W.-Dampf erhaltene flüchtige Öl (300 mg aus 500 g) von starkem Anisgeruch u. intensiv süßem Geschmack, bei ca. 18° krystallin. erstarrend, $n_D = 1,5592$, besteht größtenteils aus *Anethol*, enthält ferner *Aceton* u. *Methylalkohol*. *Anethol* findet sich auch im Öl aus dem Kraute, das von geringerem Brechungsvermögen (1,5498) ist u. schwerer krystallisiert (geringerer Gehalt an *Anethol*). In dem Kraute wurden ferner *Fumarsäure* u. *Rohrzucker* nachgewiesen. — Der Nachweis des *Anethols*

erfolgte durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ zu *Anissäure*, die nach Reinigung durch Sublimation nur F. 175° zeigte, darin aber mit auf gleiche Weise aus reinem Anethol hergestellter übereinstimmte. Verss., die Säure durch mikrochem. Rkk. am Na-Salz zu charakterisieren, ergaben folgendes: Mit $AgNO_3$ auch bei großer Verd. farblose, polarisierende Nadeln u. Prismen, gut auslöschend, l. in NH_4OH , durch HNO_3 korrodiert unter B. ganz kleiner Kryställchen (Anissäure). Mit *Ba-Acetat* farblose, stark polarisierende, gekrümmte Ranken u. Platten. Mit *Ca-Acetat* sofort farblose, stark lichtbrechende Nadeln, zu besen- u. sternförmigen Gebilden vereinigt. Mit *Sr-Acetat* farblose, stark lichtbrechende Prismen u. Nadeln, vielfach in Sternen u. Bündeln, stark polarisierend u. gut auslöschend. (Pharm. Weekblad 63. 4—7. Leiden, Rijks-Univ.) SPIEGEL.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Deutschland, *Riechstoffe*, welche aus *2.6-Dimethylhepten-2-ol-6* oder dessen Estern bestehen. Diese Körper können als solche oder in Verbindung mit anderen bekannten Riechstoffen Verwendung finden. (F. P. 598002 vom 12/5. 1925, ausg. 4/12. 1925. D. Prior. 14/5. 1924.) OELKER.

Edmund Barta, Chicago, V. St. A., *Balsamierungsflüssigkeit*, bestehend aus einer Mischung von Formalin, Bergamottöl, Thymol, NaCl, NaOH oder KOH, $HgCl_2$ u. Eosin. (A. P. 1565773 vom 7/4. 1924, ausg. 15/12. 1925.) KÜHLING.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Jules Bothy, *Reinigung der Zuckerrübensäfte von organischen Stoffen vom praktischen Gesichtspunkte aus betrachtet*. Betriebstechn. Betrachtungen über die Ausführung, den Chemismus u. die Auswrkkg. der verschiedenen Reinigungsverf. (gebrannter CaO in Saft von 80—85°, Kalkmilch in Saft von 75°, Kalkmilch in Saft von 30°, Saturation bei 75°). (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 43. 123—28. 1925.) RÜHLE.

P. Morizot, *Bestandteile der Alkalität der gereinigten Säfte und die natürliche Alkalität der Säfte*. Vf. berichtet über seine Unterss. über die Alkalität gereinigter Säfte (vgl. GROBERT, Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 43. 122; C. 1925. II. 1102). Wenn man von Säften spricht, die natürlicher Alkalität ermangeln, so hat man darunter Säfte zu verstehen, die sehr wenig K_2O u. Na_2O haben u. deshalb beim Verdampfen einen großen Teil ihrer Alkalität verlieren, zuweilen sogar saure Rk. erlangen. Solche Säfte kommen von Rüben, die zwar eine n. Menge fixs Alkali enthalten, das aber in Verb. vorkommt, die nicht durch CaO oder CO_2 zers. werden. Säfte gesunder Rüben enthalten dagegen das meiste K_2O in Verb. mit organ. Säuren, die durch CaO gefällt werden. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 43. 85—87. 1925.) RÜHLE.

P. Morizot, *Über die etwaigen Verluste an Zucker in den Leitungen der Säfte der Raspeleien (râperies)*. In den nach dem Preß- oder Macerationsverf. arbeitenden Zuckerfabriken sind während des n. Verlaufes des Transportes der Säfte Zuckerverluste der Säfte der Raspeleien nicht zu befürchten, wenn die Alkalität der Säfte ausreichend ist; bei den Verss. des Vfs. war sie etwa 10 g CaO auf 1 Liter. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 43. 83—85. 1925.) RÜHLE.

P. Morizot, *Über die Saturierung in Verbindung mit schwefliger Säure nach Weißberg*. Besprechung dieses Reinigungsverf.; die Wirksamkeit des Verf. beruht nicht allein auf einer Wrkg. der Sulfite der Alkalien, die allgemein anerkannt wird, sondern ebenso auf einer Wrkg. des Ca-Sulfites, die weniger bekannt ist. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 43. 80—83. 1925.) RÜHLE.

Jules Robart, *Die Löslichkeit des Zuckers in unreinen Lösungen*. Sie ist bereits von CLAASSEN, FRADISS u. a. untersucht worden; nach jenem steigt sie bei

Temp. von 40—50° mit fallender Reinheit, sie ist gleich der Löslichkeit in reinem W. bei Reinheiten von 75 u. darüber, u. 1,30 mal so groß bei Reinheiten unter 60. Bei gleichbleibender Reinheit, z. B. 63, sind diese Koeffizienten bei 80° 1,60, 50° 1,30, 20° 1,15. FRADISS findet im Gegensatz hierzu keine Schwankungen der Koeffizienten mit der Temp. Vf. hat zu seinen Verss. Fabrikationserzeugnisse verwendet, die nur durch Scheidung mit Kalk u. Saturierung mit CO₂ gereinigt worden waren. Das Ergebnis seiner Verss. ist kurz, daß unter günstigen Fabrikationsbedingungen die Löslichkeit des Zuckers in unreinen Lsgg. fast die gleiche wie in reinen Lsgg. ist, u. daß die Anwendung dieses Ergebnisses auf den Betrieb der Krystallisation in Bewegung sich als sehr vorteilhaft, besonders auch bei den Zweitprodd. erwiesen hat. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 43. 128—32. 1925.) RÜHLE.

J. E. Duschski und P. G. Galabutski, *Die Scheidesättigung*. Vff. haben in mehreren Zuckerfabriken die Arbeit der Scheide- u. Sättigungsstelle untersucht u. geben nun die Schlüsse an, die sich daraus für die betriebstechn. Ausgestaltung dieser Arbeit ziehen lassen. (Zapiski 2. 260. 1925; Zentralblatt f. Zuckerind. 34. 30—31.) RÜHLE.

A. Vasseux, *Die Dauerdiffusion nach dem Rapidverfahren Paschen (System Raabe)*. (Vgl. HERZFELD, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1925. 1; C. 1925. I. 2191.) Erörterung des Verf. u. seiner steigenden Bedeutung für die Zuckerherst. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 43. 75—79. 1925.) RÜHLE.

Franz Turek, *Über Vor- und Nachteile diverser in der Zuckerfabrikation verwendeter Verdampfertypen, mit besonderer Berücksichtigung sogenannter „Druckverdampfstationen“*. Betriebstechn. Erörterungen an Hand von Abbildungen. (Ztschr. f. Zuckerind. d. czechoslovak. Rep. 50. 145—51. 152—60. 1925. Brünn.) RÜHLE.

Edmund O. von Lippmann, *Vor hundert Jahren*. V. (IV. Dtsch. Zuckerind. 50. 17; C. 1925. I. 1461.) Es wird der im Anfang des 19. Jahrhunderts erreichte Stand der Raffination des Rohrzuckers an Hand des 1826 erschienenen Buches von POUTET in Marseille (Titel: Nouveau manuel du Raffineur de sucre) beschrieben. (Dtsch. Zuckerind. 51. 18—19.) RÜHLE.

J. A. Kucharenko und M. J. Nachmanowitsch, *Zur Krystallisation der Saccharose*. (Vgl. S. 2153.) Es wird über Verss. zur Best. der Schnelligkeit der Krystallisation der Saccharose aus deren reinen wss. Lsgg. bei 60° berichtet; es betrug z. B. bei einer

Übersättigungszahl von	1,005	1,015	1,025
die Schnelligkeit der Krystallisation . . .	340	1340	3100

(Zapiski 1. 173. 1924; Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 1609—10. 1925.) RÜHLE.

W. Kusnetzow, *Über den Einfluß der Salze auf die Krystallisation des Zuckers*. Die Anstellung u. die Ergebnisse der Verss. werden eingehend besprochen. Bei der Herst. der Gemische von Zucker, Salz u. W. ging man von der Menge Zucker aus, die sich bei der höchsten Temp. der Verss. (70°) auflöste + einem Überschusse von etwa 10%; an Salz wurde soviel genommen, daß die Reinheit der Zuckerlsg. etwa 90 war u. an W. wurden 100 ccm genommen, das Krystallisationsw. der Salze eingegriffen. Das Erhitzen erfolgte im Wasserbrutschranke unter Schütteln des Kolbens (1 l Inhalt) während des ganzen Verss. Die übersättigte Lsg. wurde nicht durch Verdampfen bei bestimmter Temp., sondern einfacher durch Abkühlen der Zuckerlsg. erhalten. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengefaßt. Danach verhindern Alkalicarbonate die Krystallisation des Zuckers, Na₂CO₃ mehr als K₂CO₃, eine Folge der Zählf. dieser Lsgg. Mit dem Sinken der Temp. nimmt diese Hemmung ab. Die Ca-Salze der Asparagin- u. Salpetersäure, besonders ersteres, verhindern auch die Krystallisation des Zuckers. Mit dem Sinken der Temp. nimmt diese Einw. zu.

CaCl₂ beschleunigt die Krystallisation des Zuckers, obgleich die Zähfl. dieser Lsg. größer ist als die der Zuckerlsgg. in Ggw. anderer Ca-Salze. Völlige Übereinstimmung zwischen den Koeffizienten der Hemmung u. der Zähfl. wird nicht beobachtet. (Zapiski des Kiewer wissensch. Forschungs-Katheders der Technologie d. landw. Gewerbe 2. 226. 1925. Charkow; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1926. 19—24.) RHLE.

—, *Knochenkohle, Carboraffin, Norit*. Kurze Erörterung der im Schrifttume bisher niedergelegten Erfahrungen über die Arbeit mit den genannten *Entfärbungskohlen*. (Zentralblatt f. Zuckerind. 34. 31.) RÜHLE.

A. Herzfeld, *Die Beschaffenheit der deutschen Melassen der Kampagne 1924/25*. Es wurden untersucht 36 Rohzuckermelassen, 20 Weißzuckermelassen u. 11 Raffineriemelassen. Bestimmt wurde davon die refraktometr. Trockensubstanz, die Polarisation, der Zucker u. die Raffinose nach dem opt. Inversionsverf. (Konstante — 33,0), ferner die Gesamtsäure wie beim Rohzucker u. die Kalksäure als Sulfatsäure, die Rk. gegen Phenolphthalein, das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lsg., [H] mittels Bromthymol oder Kresol u. die Oberflächenspannung. Großer Wert wurde auch auf die Best. des Gesamt-N nach KJELDAHL gelegt. Die Farbe der Melassen wurde spektralphotometr. bestimmt. In einigen Proben wurde Betain bestimmt durch Fällen mit Phosphorwolframsäure nach SCHEIBLER u. Best. des N. Mit einigen andern Proben wurden Hefezüchtungsverss. angestellt. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Tabellen u. Schaubildern zusammengefaßt. Für die untersuchten Melassen haben sich danach keine grundsätzlichen Unterschiede ergeben. Im allgemeinen nimmt bei ihnen der organ. N-freie Nichtzucker im Laufe der Zuckerherst. u. Raffination etwas zu, aber nur in einem quantitativ zu geringen Maße, um darauf einen Unterschied zwischen den Erzeugnissen der Rohzuckerfabriken u. der Raffinerien zu begründen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1925. 951—66.) RHLE.

L. v. Noël, *Teerfarbstoffnachweis in Zuckercouleur*. Beim Arbeiten in genügend großen Verdünnungen nach Umfärben des mit Weinsäure (besser als mit NaHSO₄) ausgefärbten Fadens ist ein einwandfreier Nachweis von 1% Teerfarbstoff in Zuckercouleur möglich. (Pharm. Zentralhalle 67. 33—35. Hamburg, Hygien. Staatsinstitut.) GROSZFELD.

F. W. Zerban, *Bericht über polarimetrische Methoden*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1926. 30—52. New York. — C. 1926. I. 1063.) RÜHLE.

Hans Jessen-Hansen, *Über die Bestimmung von Mischungen von Saccharose und Invertzucker oder Lactose*. Die früher gegebenen Tafeln (C. r. du Lab. Carlsberg 15. Nr. 3. 1; C. 1924. I. 2018) gelten für Mischungen, in denen der Gehalt an Rohr- oder Invertzucker höchstens 4mal so groß ist wie der Gehalt an Milchezucker. Bei den heute laufend vorkommenden Gemischen (gesüßte kondensierte Milch) ist der Gehalt an Rohrzucker erheblich größer. Vf. hat deshalb die früheren Tafeln (l. c.) erweitert, so daß sie jetzt auch für Gemische, die 8—9mal soviel Rohrzucker enthalten als Lactose, gelten. Die für diese Erweiterung grundlegenden Arbeiten werden besprochen u. die Tabelle wird gegeben. (C. r. du Lab. Carlsberg 16. Nr. 4. 1—7. 1925.) RÜHLE.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

F. H. Rhodes und **R. A. Mathes**, *Einfluß von Zinkoxydfarben auf den Verlauf der Oxydation von Leinöl*. (Vgl. S. 1486.) Reines ZnO ist ohne Einfluß auf den Verlauf der Oxydation von Leinöl, enthält es jedoch Pb als Verunreinigung, so beschleunigt es die Oxydation infolge B. von Pb-Trocknern. Ggw. von l. Zn-Verb. führt das trocknende Öl zur Koagulation unter B. von härteren u. weniger durchlässigen Häuten. (Ind. and Engin. Chem. 18. 30—31. Ithaca [N. Y.]) GR.

Annegrete Schaeffer, *Über die Ursachen des Ranzigwerdens von Rohfetten*. Sie sind anderer Art als die für die „Verseifung“ der Margarine verantwortlichen Ur-

stände. Rohfette werden nur durch ein Zusammenwirken von Licht, Luft u. W., Margarine vor allem durch Mikroorganismen ranzig. (Seife 11. 50—51, 66—67. Lübeck.) HELLER.

Rudolf Meyer, *Beitrag zur vergleichenden Lebertranuntersuchung*. Vf. gibt die Konstanten von 4 sehr hellen, sogen. *weißen Lebertranen* an. (Refraktion im Zeißschen Laktobutyrometer, Säuregrad, Hehnersche Zahl, Reichert-Meißsche Zahl, Köttsdörfersche Zahl, Jodzahl.) (Apoth.-Ztg. 41. 174—75.) ROJAHN.

Allen Rogers, *Analyse einiger Öle von Haifisch- und Rochenarten*. Vf. ermittelt D., Refraktion, VZ., J-Zahl u. Unverseifbares der Öle einiger Hai- u. Rochenarten einige Stdn. nach dem Tode der Tiere. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 497—98. 1925. Brooklyn [N. Y.] Pratt Institute.) LOEWE.

Walter E. Sanger, *Die Lösung der Verdampfungsprobleme Seifenindustrie*. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 46. 2—4. 21—23. — C. 1924. I. 259.) HELLER.

L. W. Bosart, *Seife als Desinfiziens und Antisepticum*. Durch eine Anzahl von Literaturstellen wird belegt, daß die an sich schon sterile Seife eine hohe Desinfektionskraft besitzt, die sie sogar zur Wundbehandlung geeignet erscheinen läßt. (Journ. Oil Fat. Ind. 3. 18—20.) HELLER.

Thomas Andrews und Rose Downs & Thompson Limited, Hull, *Trocknen und Bleichen von Ölen*. Getrocknete Luft wird in das zu behandelnde Öl eingeblasen; die Luft-Öl-Emulsion zirkuliert in einem geschlossenen Gefäß bis zur Beendigung der Rk. (E. P. 220390 vom 18/5. 1923, ausg. 11/9. 1924.) MAI.

H. Bollmann, Hamburg, *Reinigen von Ölen*. — Aus vegetabil. Ölen, welche aus lecithinhaltigen Samen u. dgl. gewonnen sind, werden die Phosphatide durch Behandeln mit einer wss. Lsg. von Ba(OH)₂ entfernt. — Infolge dieser Behandlung wird die B. von Emulsionen bei der nachfolgenden Behandlung der Öle mit A. zwecks Entfernung der Fettsäuren vermieden. (E. P. 243 643 vom 20/7. 1925, ausg. 24/12. 1925.) OELKER.

Raymond Vidal, Asnières (Seine), *Herstellung von Fettsäuren und ihren Alkaliverbindungen*. Man bereitet Seifen durch Einw. von Alkali auf verseifbare Stoffe in Ggw. von Acetaldehyd u. Alkalihypochlorit. Durch Zers. dieser Seifen mittels Säuren erhält man geschmack- u. geruchlose Fettsäuren, die für Speisezwecke Verwendung finden können. (E. P. 223 601 vom 18/10. 1924, ausg. 17/12. 1924. F. Prior. 19/10. 1923.) OELKER.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Herstellung von Schwefel Eisen*, dad. gek., daß die Verseifung von Fettsäuren, Ölen oder Fetten allein oder in Mischung mit Harzen oder Harzsäuren bei An- oder Abwesenheit anderer Zusätze, wie Geruch-, Farb- oder medizin. wirksamer Stoffe, mit Polysulfiden ausgeführt wird. — Es werden Seifen erhalten, aus denen der S im kolloiden Zustand durch W. herausgelöst u. wirksam wird. (D. B. P. 424499 Kl. 23e vom 6/2. 1925, ausg. 26/1. 1926.) OELKER.

Thomas T. Gray, Elizabeth, New Jersey, V. St. A., *Chromseife*. Man erwärmt Chromhydroxyd oder -carbonat mit Fettsäuren, die erhaltene Chromseife wird etwa zu gleichen Teilen mit Na- oder K-Seifen vermischt, die gemischte Seife dient als Reinigungsmittel, zur Herst. von Rasierseife, Zahnpasta, medizin. Seifen usw. (A. P. 1567049 vom 3/10. 1922, ausg. 29/12. 1925.) FRANZ.

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

William Honneyman, *Der Pektingehalt der Flachsfaser*. Ist das Flachsfaserbündel vollständig von den Rindengewebe getrennt, so enthält es sehr wenig

Pektin, nicht mehr als etwa 2%. Der größere Teil davon ist mit der Mittellamelle verbunden, wie durch mikroskop. Färben von Querschnitten des Faserbündels nachgewiesen werden kann. Die durch die alkal. Kochung entfernbaren, mit Pektin nicht ident. Stoffe sind wahrscheinlich Hemicellulosen oder l. Cellulosen u. Lignin. Die Elementarfaser besteht aus einer zentralen Säule reiner Cellulose, die von Lagen von Hemicellulosen umgeben ist, die fortschreitend weniger Cellulose enthalten bis in die Außenlage, die Mittellamelle, wo das meiste Pektin auftritt. Daraus wird die Schwierigkeit erklärt, Flachs zu bleichen. (Journ. Textile Inst. 16. T 370—74. 1925.)
SÜVERN.

E. Schülke, *Zur Chemie der Wolle*. Das chem. Verhalten der Wolle, ihre Best. in Gemischen mit anderen Fasern, das Reinigen u. die dabei verwendeten Schutzmittel, das Karbonisieren, Walken, Bleichen, Färben, die Herst. der Seidenwolle u. der Schutz gegen Motten mittels Eulan ist beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 10—11. 24—25. 38—40. 50—51.)
SÜVERN.

H. C. Chapin, *Wirkung von Alkalien auf Wolle, Wichtigkeit von p_H* . Die Wrkg. von NaOH- u. Na₂B₄O₇-Lsgg. abnehmender Stärke wurde untersucht. Die behandelte Wolle wurde trocken u. naß auf Festigkeit geprüft. Durch Alkali stärker aufgerauhte Wolle kann bei der Festigkeitsprüfung abweichende Zahlen geben, was beim Prüfen nasser Fasern, die leichter aneinander gleiten können, nicht der Fall ist. Aus den p_H -Werten lassen sich richtigere Schlüsse auf die Beeinflussung der Faser ziehen als aus der Konz. (Amer. Dyestuff Reporter 14. 859—61. 1925.)
SÜVERN.

A. K. Johnson, *Quantitative Untersuchungen über die Wirkung von Alkalien (Ätznatron) auf Rayonseiden und über ihre relativen hygroskopischen Eigenschaften*. Die Verluste beim Ausziehen mit PAc., beim Behandeln mit NaOH-Lsgg. bei verschiedenen höheren Tempp., der Feuchtigkeitsgehalt der Seiden u. die Feuchtigkeitsaufnahme der getrockneten Proben bei verschiedenen Feuchtigkeitsgehalten der Luft wurden bestimmt. (Amer. Dyestuff Reporter 14. 866. 875—77. 1925.) SÜ.

Cl. Genot, *Die Erkennung der Pelze. Mikroskopische Untersuchung an Haaren*. Die Identifizierung von Pelzen wird an der Hand zahlreicher, auf Grund von Mikrographien wiedergegebener Zeichnungen erläutert, ferner Zurichtung u. Färberei besprochen. (Halle aux cuirs 1925. 23—28. 39—44. 73—92. Lüttich, Univ.) GERN.

Walter Brecht, *Neuere Fortschritte in der Zellstoff- und Papierherstellung Amerikas*. Eine Anlage an der pacif. Küste stellt mit 1½ Mann in 24 Stdn. 1 t Papier fertig. Bei Zeitungsdruckpapier werden 330, bei Schreibpapier 180 u. bei Buchdruckpapier 140 m/Min. erzeugt. Hauptrohstoffe sind Spruce, Balsamfichte u. Hemlock, zu erwarten ist die Verarbeitung von Stroh durch Aufschließen mit Cl₂, in Florida wird hochwertiger Zellstoff aus Cladium effusum hergestellt. (Wchbl. f. Papierfabr. 57. 122—24.)
SÜVERN.

K. W. Geisler, *Füller mit ununterbrochener Arbeitsweise*. (Zellstoff u. Papier 6. 26—31. — C. 1926. I. 1245.)
SÜVERN.

Peteer, *Holländer-Konstruktionen*. Soll der Holländer leistungsfähig sein, so ist zu beachten: kein zu hoher Kropf, Satteltasche nicht vergessen, Waten der Walze im Stoff vermeiden. (Zellstoff u. Papier 6. 32.)
SÜVERN.

Sigurd Smith, *Die Faserwisch-Theorie und ältere Holländertheorie*. Ein großer Faserwisch kann sich nur in einem Holländer mit gutem Stoffumlauf bilden. Die B. des größtmöglichen Faserwischs ist die Bedingung für die gute Leistung des Holländers. Wenn die Stoffumlaufbedingung, für die eine Formel aufgestellt ist, erfüllt ist, ist die Mahlleistung proportional mit der minutlichen Walzenmesseranzahl u. mit der Walzenmesserlänge. (Wchbl. f. Papierfabr. 57. 96—97. 148 bis 151.)
SÜVERN.

Max E. Boehm, *Das Bleichen von Papierstoff unter Druck*. In den letzten Jahren hat sich das Bleichen von Sulfitstoff in der Kälte in rotierenden Kesseln eingeführt. Es wird z. B. in 1 Stde. bei 70° F. gebleicht. Dampf wird nur bei kältestem Wetter angewendet. (Paper Industry 7. 1421. 1925.) SÜVERN.

Armin Goy, *Eine Versuchskocherei für Sulfitzellstoff in Norwegen*. Kurze Beschreibung einer Anlage in Embretsfos. (Wchbl. f. Papierfabr. 57. 152—53.) SÜVERN.

E. Belani, *Eine neue Entwässerungsvorrichtung für Zellstoffe*. Die Mosebachsche Spiralpresse wird beschrieben; Angaben über ihre Verwendung als Entwässerungsmaschine u. zum Abpressen laugenhaltiger Zellstoffe u. Vergleich zwischen einer Langsiebentwässerungsmaschine u. 4 Mosebachpressen. (Wchbl. f. Papierfabr. 57. 70—74.) SÜVERN.

Sidney Maurice Neale, *Die Natur von Lösungen von Cellulose in Cuprammoniumhydroxyd*. Verss. über Kataphorese u. Transport in Cuprammonium-Celluloselsgg. zeigten, daß Cellulose in Cuprammonium negative Ladung hat u. einige der OH-Ionen neutralisiert, somit als Säure wirkt. Dies Verh. des Polysaccharids stimmt überein mit dem einfacher Zucker, die bekanntlich mit Erdalkalien beständige bas. Salze bilden. Außerdem lassen sich die Lösungswärmen bestimmter Zucker in Cuprammonium mit der Annahme erklären, daß die Base bei der Neutralisation, selbst mit so schwachen Säuren, hoch dissoziierte Salze liefert. Man braucht also nicht eine spezif. Wrkg. des Cuprammoniums auf die Cellulose anzunehmen, die Lösungswrkg. beruht vielmehr auf der Stärke der Base, wie auch andere starke Basen, z. B. Guanidin Cellulose lösen. Für die Existenz eines Cuprammoniumcellulosats sprechen die durch Analyse einer gefällten Verb. ermittelten Werte. Die hohe Viscosität von Lsgg. u. Cellulose in Cuprammonium ist eine Eigenschaft, die häufig als die Existenz kolloidaler Ionen anzeigend angesehen wird. (Journ. Textile Inst. 16. T 363—69. 1925.) SÜVERN.

M. Dittmer, *Über das Tallöl, ein Abfallprodukt der Sulfatcellulosefabrikation*. Das Tallöl wird durch Zerlegen der auf der Schwarzlauge sich abscheidenden Seife mit Säure erhalten. Nach einer Übersicht der bisherigen Unterss. über Tallöl führt Vf. seine Arbeitsmethode an. Das von der Firma Stora Kopparberg Bergslags A.-B., Stockholm, bezogene Tallöl wird mit wss. KOH verkocht u. mit gleichen Vol. A. u. PAe. (Kp. unter 60°) ausgeschüttelt. Die PAe.-Lsg. enthält das Unverseifbare (9,1%), das zum größten Teil aus KW-stoffen besteht. Die wss. alkoh. Lsg. wird nach dem Ansäuern mit H₂SO₄ mit Ä. extrahiert u. nach dem Verjagen des Ä. der Rückstand in einen in PAe. l. u. einen in PAe. unl. Teil (2,2%) getrennt. Letzterer gibt ein braunes Pulver u. verursacht die dunkle Farbe des Tallöls. Der im PAe. l. Teil wird durch Veresterung in Harzsäuren (30,4%) u. Fettsäuren (54,9%) zerlegt. Aus der alkal. Fettsäurelsg. wird durch Extraktion mit Ä. *Phytosterin*, C₂₇H₃₈O, F. 136°, isoliert. In den Harzsäuren sind nur *Abietinsäuren*, C₂₀H₃₀O₂, F. 161—166°, nachgewiesen worden. Die Fettsäuren zeigen bei der Jodzahlbest. Abweichungen gegenüber den gewöhnlichen Fettsäuren; diese sind auf Polymerisationserscheinungen zurückzuführen. Gesätt. Fettsäuren sind nicht gefunden worden. Die ungesätt. (Öl-, *Linol*- u. *Linolensäure*) geben nach der katalyt. Hydrierung ihrer Ester u. darauffolgender Verseifung *Stearinsäure*, F. 69 bis 70°. Durch Behandlung der Tallölfettsäuren mit KMnO₄ wird *Dioxystearinsäure*, C₁₈H₃₂O₄, F. 131—132°, u. *Sativinsäure* (Tetraoxystearinsäure), C₁₈H₃₀O₆, F. 155 bis 156°, erhalten. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 262—69. Berlin.) BRAUNS.

W. L. Sondak, *Das Abgas der Ablauge*. Es wird untersucht, wie man eine möglichst starke Ablauge erhalten kann, die die Frischlauge nicht verdünnt, u. wie es zu ermöglichen ist, aus den Abgasprodd. SO₂ in ergiebigeren Maße herauszuholen u. damit S-Verbrauch bei der Zellstoffkochung herabzudrücken. (Zellstoff u. Papier 6. 33—35.) SÜVERN.

F. Schmitt, *Studie über das Celluloid*. Vf. bespricht die Bedingungen für die Stabilität der Nitrocellulose u. behandelt den Aschegehalt vor u. nach der Nitrierung. (Caoutchouc et Guttapercha 23. 12996—997.) EVERS.

Katsumoto Atsuki, *Acetanilid und Harnstoff als Plastizitätsverleiher und Stabilisatoren für Nitrocellulose im Celluloid*. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 20. 187—88. 1925. — C. 1925. I. 2517.) KAST.

Leuchs, *Die chemischen Vorgänge bei der Reifung der Viscose*. Es wird die Gleichung aufgestellt: $5\text{CS}_2 + 12\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + 3\text{CS}(\text{SNa})_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Bei der Einw. von Säure liefert 1 Mol. Na_2S 1 Mol. H_2S , 3 Moll. $\text{CS}(\text{SNa})_2$ liefern 3 Moll. H_2S u. CS_2 . Findet man nun bei der Säurespaltung von Viscose a % H_2S u. b % CS_2 , so stammt $\frac{1}{4}a$ aus Na_2S u. $\frac{3}{4}a$ aus $\text{CS}(\text{SNa})_2$, letzteres liefert eine äquimolekulare Menge CS_2 , der an Zellstoff gebunden war. Bei der Reife erfolgt eine langsame Verseifung des Xanthogenats. Der dabei abgespaltene Rest der Dithiokohlensäure wird aber immer mit NaOH reagieren. An den verschiedenen Reifetagen betragen die Differenzen des bei der sauren Zers. freiwerdenden CS_2 nur $\frac{2}{5}$ derjenigen Menge, welche aus dem Xanthogenatzerfall entstanden war. Die Unterschiede werden dadurch so klein, daß sie eine Konstanz des Verhältnisses CS_2 : Zellstoff vortäuschen. Auch die vom Vf. eingeschlagene Versuchsanordnung (Chem.-Ztg. 47. 801; C. 1924. I. 263) bestätigt die Ergebnisse von CROSS u. BEVAN. (Kunstseide 7. 286. 1925.) SÜVERN.

Rud. Bernhardt, *Nochmals: „Die Reifung der Viscose unter besonderer Berücksichtigung der kolloidchemischen Veränderung“*. In seinem Widerspruch gegen R. O. HERZOG (vgl. S. 1738) beschäftigt Vf. sich mit der Teilchengröße des Xanthogenats, der Verringerung des Dispersitätsgrades, ultramikroskop. Unterss. u. den chem. Vorgängen bei der Reifung. (Kunstseide 7. 284—86. 1925.) SÜVERN.

Sidney D. Kirkpatrick, *Herstellung von Rayon, einer chemisch erzeugten Spinnfaser*. Die Herstellung von Viscoseseide in der Fabrik der du Pont Rayon Co. ist in kurzen Zügen geschildert. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 845—47. 1925.) SÜVERN.

A. D. Luttringer, *Die Vulkanfaser*. Vf. beschreibt die fabrikmäßige Herst. der Vulkanfaser unter Berücksichtigung der verschiedenen Patente. (Caoutchouc et Guttapercha 23. 12992—994.) EVERS.

Maurice de Kegel, *Falsche Perlen*. Die Herst. der Perlen mittels Glaskugeln u. Fischschuppenessenz, mittels Titanchlorid u. aus Perlmutterlamellen ist beschrieben. (Kunststoffe 15. 216—17. 1925. Nach Revue Générale des Matières Plastiques 1. 15—18.) SÜVERN.

A. Dauvillier, *Die Unterscheidung natürlicher und gezüchteter Perlen*. (Rev. Scientifique 64. 37—45. — C. 1925. I. 424.) ENSZLIN.

G. Bernardy, *Die Bestimmung des Quellungsgrades der Cellulose mit Hilfe der Schwalbeschen Hydrolysierzahlmethode*. Die mit dem von SCHWALBE (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 924; C. 1910. II. 339) empfohlenen App. zur Best. der Kupferzahlen erhaltenen Resultate sind auch nach Verss. von ROBINOFF (Diss., Darmstadt 1912) nicht so übereinstimmend, daß daraus ein Schluß auf den Quellungsgrad der Cellulose gezogen werden kann. Der Hauptfehler entsteht bei der Neutralisation der H_2SO_4 mit NaOH . Um diese genau durchzuführen, wird die NaOH nach Zugabe eines Tropfens Phenolphthaleins durch einen am Siedekolben angebrachten Tubus zugegeben. Die erhaltenen Resultate zeigen gute Übereinstimmung. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 259—61. Karlsruhe.) BRAUNS.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Etienne Audibert, *Über den Mechanismus des Schmelzens der Steinkohle*. Das sogen. Schmelzen der Steinkohle ist abhängig von dem Gehalt an flüchtigen Bestand-

teilen u. von der Geschwindigkeit, mit der die Temp. bis zum F. gesteigert wird. Durch rasches Erhitzen (Temp.-Erhöhung um 1° pro 0,5 Min.) ist jede Steinkohle zum Schmelzen zu bringen, während die an flüchtigen Stoffen armen Kohlen bei langsamem Erhitzen überhaupt nicht mehr schmelzen u. dadurch keinen zusammenhängenden Koks liefern. Bei raschem Erhitzen liegen die FF. zwischen 325 u. 420° (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 316—18.)

ENSZLIN.

H. Strache und Camilla Mika, *Der Einfluß der Temperatur auf die Koksausbeute bei der Tiegelverkokung*. Durch Verss. wurde der Beweis erbracht, daß infolge des Einflusses des Luftgehaltes auf die Flammentemp. eines Gases die Angabe der Flammenhöhe u. der Stellung des Tiegels über der Brennermündung nicht genügt, um für die Best. der Koksausbeute die Temp. im Innern eines Tiegels genügend genau festzulegen, daß vielmehr dazu die genaue Messung der Temp. im Innern des Tiegels mittels Le Chatelier-Elements oder von außen durch Wanner-Pyrometer erforderlich ist. Bei gleicher Innentemp. beeinflußt das Material des Tiegels nur die Schnelligkeit der Verkokung, nicht aber die Koksausbeute, doch bewährten sich Nickeltiegel wegen ihres sich durch abwechselnde Oxydation u. Red. stark ändernden Gewichts nicht. Dicke u. Wärmeleitungsfähigkeit des Tiegels sind ohne Einfluß auf die Endtemp. u. damit auch auf die Koksausbeute, wesentlich dagegen die Art der ausstrahlenden Oberfläche. Als Ausführungsvorschrift wird einstweilen empfohlen: „1 g gepulverte Kohle wird in einem Metalltiegel von 20—35 mm Durchmesser mit gut schließendem Deckel durch 7 Min. derart erhitzt, daß die Temp. im Innern des Kohlenkuchens rasch 900° erreicht u. diese Temp. während der ganzen Verkokungsdauer beibehält.“ Verss. über Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit auf die Koksbeschaffenheit u. über die Verwendung des V₂A-Stahls sollen folgen. (Gas u. Wasserfach 69. 105—07. Wien, Techn. Hochschule.)

WOLFFRAM.

Hans Broche, *Über die normale Zusammensetzung des Leichtöles von Steinkohlenurteer*. Aus eigenen u. fremden Verss. wird festgestellt, daß im Leichtöle aus Steinkohlenurteer nur sehr geringe Mengen von Bzl. u. seinen Homologen vorhanden sind u. die entgegengesetzten Befunde von SCHÜTZ wahrscheinlich auf Überhitzung des Teeres zurückzuführen sind. (Brennstoffchemie 7. 37—39.)

BÖRNSTEIN.

K. Thimm, *Neueste Anwendungen der Acetylenbeleuchtung*. Bequeme Anwendung des in Aceton gel. (120 g in 1 l) u. in mit besonderer Schutzfüllung versehenen Stahlflaschen aufbewahrten C₂H₂ als Notbeleuchtung. Gel. C₂H₂ riecht nur schwach nach Aceton, ist nach Entfernung der P-Verbb. nicht mehr giftig u. wird neuerdings als „Narcylen“ vielfach statt CHCl₃ zu Narkosen benutzt. (Gas u. Wasserfach 69. 133—34. Berlin.)

WOLFFRAM.

Edward H. Zeitfuchs, *Spezifische Wärme, Verdampfungswärme und kritische Temperatur von kalifornischen Petroleumölen*. (Vgl. S. 1489.) Mitteilung der Werte für spezif. Wärme bei 371,1°, der Verdampfungswärme bei 38° oberhalb des mittleren Kp., sowie der krit. Temp. für die verschiedensten kaliforn. Petroleumöle, mit besonderer Berücksichtigung der Raffinationspraxis. Zahlreiche Tabellen im Original, desgl. Beschreibung prakt. App. zur Best. im Laboratorium. (Ind. and Engin. Chem. 18. 79—82. Richmond [Calif.]

GRINNE.

C. O. Willson, *Doppelte Leistungsfähigkeit einer Gasolinanlage*. Durch Abbildungen erläuterte Beschreibung einer von der Gillil and Oil Company innerhalb einiger Stdn. vollzogenen Kapazitätsverdoppelung ihrer Gasolin-Destillationsanlagen. (Oil Gas Journ. 24. Nr. 37. 146—48.)

HELLER.

Ch. Abderhalden, *Über die Herstellung von Asphalt für Straßenzwecke*. Beschreibung, Erläuterung des Verf. (Chimie et Industrie 15. 14—17.)

REINER.

R. Falck und S. Michael, *Die Bedeutung des Sublimats als Holzimprägnationsmittel*. Die Prüfung von Holzschutzmitteln erfolgte in der Weise, daß zur Gewichts-

konstanz getrocknete Holzwürfel mit Lsgg. des Imprägnationsstoffs getränkt u. nach Verdunsten des Lösungsm. in feuchtigkeitsgesätt. Luft einem Schwammherd ausgesetzt wurden. Nach dem mycoiden Wert folgen aufeinander: As-Verbb., Salze der HF u. der H₂SiF₆; an dritter Stelle HgCl₂. Etwa denselben Wert haben einige Chlorphenole, Dinitrophenol- u. Dinitrokresolsalze, noch geringeren ZnCl₂ u. CuSO₄. — Die Aufnahme von HgCl₂ durch Sägespäne ist proportional der Konz. der Lsg. Verschiedene pflanzliche Stoffe haben verschiedenes Aufnahmevermögen, *Brandsporen* (Vers. mit **van Beyma**) besonders starkes. Der Befund von VIGNON (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics [5] 128. 13) konnte nicht bestätigt werden. HgCl₂ wird vom Holz unverändert absorbiert u. erhält sich bis auf einen kleinen Teil, der zu HgCl reduziert wird, unverändert. Der Hauptvorgang der Bindung von HgCl₂ ist reine Adsorption. Das HgCl₂ ist aus Holz u. Watte auswaschbar; in der Zeit, in der NaCl-Lsg. alles extrahiert, werden von reinem W. etwa ²/₃ der Menge gel. Ein Zusatz von NaF ändert die Auswaschbarkeit nicht. Die Adsorption von HgCl₂ kann durch Zugabe von NaCl verhindert werden, nicht durch NaF. Vff. diskutieren die Resultate hinsichtlich der daraus für die Holzimprägnierung zu ziehenden Folgerungen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 186—93. Hannover-Münden.) JUNG.

F. Rooh, *Die Holzschädlinge der Meeresküsten und ihre Bekämpfung*. Wiedergabe eines Gutachtens dreier nord. Ingenieurvereinigungen in der dän. Fachzeitschrift „Ingeniøren“ 30. 287. 1921 über das Wesen der *Holzbohrmuschel*, *Teredo navalis*, über den Einfluß der Temp., des Bodengrundes, des Salzgehaltes des W. usw. auf ihr V., über die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Holzsorten, über Einw. von Wasserverunreinigungen u. über Schutzmittel. Diese zerfallen in das Umkleiden des Holzes mit Metallblechen oder durch Benageln, mit Teer- oder Asphalt-pappe, Eisenbeton u. a.; ferner in das Bestreichen der Holzteile mit Kohlenteer, Carbolineum, Kalk u. a. u. das Tränken der Holzteile mit Kreosot. Auch das Belegen des Bodengrundes mit ungelöschtem CaO oder mit Carbidadfäulen wird empfohlen. Ergänzend wird noch ein Bericht von DANØ (Ingeniøren 30. 425. 1921) über mit solchen Schutzmitteln gemachte Erfahrungen im Auszuge wiedergegeben. Danach ist die beste Art zur Bekämpfung dieses Holzschädlings, Tannenholz mit 40 mm langen Drahtstiften (je 1000 Stück 1,25 kg) zu benageln (4000 auf 1 qm Holzoberfläche) u. Kiefernholz mit Kreosot zu tränken (180 kg auf 1 cbm), jedoch dazu nur unbearbeitete runde Stämme zu benutzen, da das Kernholz diese Tränkung nicht aufnimmt, sondern nur das dieses umgebende Splintholz. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 70. 89—96. Berlin.) RÜHLE.

J. Dautrebande, *Die zementähnlichen feuerbeständigen Materialien*. An Stelle der kieselsäure- u. tonerdereichen feuerfesten Materialien eignen sich zur Auskleidung von Brennöfen jeder Art ebenso gut die weit billigeren gebrannten, aber noch nicht gemahlene Zementklinker in Form von Ziegelsteinen oder Beton. (Chaleur et Ind. 7. 75—76.) SPLITTGERBER.

Johannes Geidel und **Walther Rehwinkel**, *Indirekte Heizwertbestimmungsmethoden*. Vff. besprechen die bekanntesten Verff. zur indirekten Heizwertberechnung u. teilen ein einfacheres Verf. unter Beifügung der Formeln mit. Es beruht auf der Berechnung aus dem Heizwert der „Reinkohle“, der für alle Kohlen gleicher Herkunft gleich ist, u. dem Gehalt an Asche u. W. (Chem.-Ztg. 50. 116—17. Dresden.) JU.

J. W. Meuser Bourgognion, *Die wissenschaftliche Steinkohleuntersuchung*. Die verschiedenen Arten der Einteilung der Kohlen nach Alter, Aussehen, Brennbarkeit, Verkokungsvermögen u. Koksbeschaffenheit werden besprochen u. dann die neueren Unters. von FRANZ FISCHER u. GLUUD bzgl. Feststellung der Zersetzungstemp., Extraktion mit Bzl. unterhalb dieser Temp. im Schüttelautoklav unter Druck, Einfluß des Gehalts an festem u. öligem Bitumen auf die Koksbeschaffenheit, Gehalt derselben in den verschiedenen Kohlen je nach ihrem

Alter usw. ausführlich wiedergegeben. Auch der von FISCHER aufgestellte Stamm-
baum der Kohle, nach dem die Humuskohle vom Lignin der Pflanzen, das Bitumen
von den Wachsen u. Harzen derselben herrühren, während die Cellulose durch
Gärungsvorgänge verschwindet, wird eingehend erörtert. (Het Gas 46. 74
bis 82.) WOLFFRAM.

—, *Auf welche Art und Weise man Proben von Rohöl und dessen Produkten
nehmen soll.* Eingehende Anleitung insbesondere zur Probenahme aus Fässern,
Zisternen u. großen Behältern in Naphthagruben u. in Petroleumraffinerien. Ge-
eignete Probenehmer sind abgebildet. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 23. 64—65, 75—76.) HL.

Howard G. Vesper, *Laboratoriumsdestillationsanalysen von Petroleum. Mit
besonderer Berücksichtigung der südkalifornischen Rohöle.* Zu einer vollständigen
Analyse gehören Best. von D., % Sediment u. W., Viscosität, Brennpunkt, Flamm-
punkt, sowie fraktionierte Dest. Im Original Vorschriften zur Dest. von Rohöl,
Naphtha u. Teer. Resultate in Tabellen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 64—67. El
Segundo [Calif.]) GRIMME.

Wilbert J. Huff, *Nachweis und Bestimmung von Spuren von Schwefelkohlenstoff
in kleinen Gasvolumina.* Die Methode der Vff. zum Nachweis u. zur Best. geringer
Mengen CS₂ in kleinen Mengen anderer Gase, insbesondere *Leuchtgas*, ist im
wesentlichen dieselbe, wie die von HARDING u. DORAN (Journ. Americ. Chem. Soc.
29. 1476 [1907]), die auf der B. von *Cu-Xanthogenat* beruht. Nachdem aus dem
Gas durch Durchleiten durch KOH CO₂ entfernt u. es durch H₂SO₄ getrocknet war,
wurde es in einem besonders konstruierten Absorptionsapp. in alkoh. KOH geleitet.
Diese Lsg. wurde dann erwärmt u. gerührt, um die Gase auszutreiben, abgekühlt,
mit Eg. angesäuert u. mit einem gemessenen Vol. 0,01-n. CuSO₄-Lsg. behandelt,
deren Überschuß, nachdem die Lsg. über Nacht gestanden hatte u. dann filtriert
worden war, jodometr. bestimmt wurde. Wurde zu der zu titrierenden CuSO₄-Lsg.
KJ zugesetzt u. das daraus freigemachte Jod mit Na₂S₂O₃ titriert, so wurde kein
scharfer Endpunkt erhalten; beim Stehen färbte sich die Lsg. immer wieder von
neuem blau. Vff. dampften darum das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne ein,
nehmen den Rückstand mit 5 cem HCl (1 Tl. konz. HCl auf 15 Tl. W.) auf, geben
1 g fein gepulvertes KJ zu, lassen 3 Minuten stehen u. titrieren mit 0,01-n. Na₂S₂O₈-
Lsg. mit Stärke als Indicator. Vff. geben Beleganalysen, die unter der Annahme
berechnet sind, daß dem *Cu-Xanthogenat* die Formel Cu(CS₂OC₂H₅)₂ zukommt. Die
Methode gestattet, 0,02 mg CS₂ in 100 cem Gas nachzuweisen, u. 1 mg CS₂ in einem
etwas größeren Gasvol. genau zu bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 81
bis 87. Baltimore [Md.], JOHNS HOPKINS Univ.) JOSEPHY.

Fr. Ulrich und K. Kather, *Die Bestimmung der Phenole im Rohammoniak-
wasser der Kokereien und Gasanstalten.* Die Methoden zur Best. von Phenolen in
Gaswässern nach KOPPESCHAAR, MESSINGER u. VORTMANN berücksichtigen nicht
die im Gaswasser enthaltenen Substanzen, die ebenfalls mit Br oder J reagieren
wie H₂S, (NH₄)₂S₂O₃ oder sind wie die Methode von SKIRROW für die Technik zu
umständlich. Zur Ermittlung einer brauchbaren Schnellmethode untersuchten Vff.
den Verlauf der Bromierung mit synthet. *Phenol- u. Kresollsgg.*, deren Zus. u.
Konz. der der Gaswässer ungefähr gleich. Br wird als Gemisch gleicher Voll. einer
¹/₁₀₀-n. KBrO₃- u. einer ⁵/₁₀₀-n. KBr-Lsg. zur Einw. gebracht u. das unverbrauchte
Br nach Zugabe von KJ-Lsg. titriert. Dabei verbrauchten 1 Mol. *Phenol*, 1 Mol. *o*-,
1 Mol. *m*-, 1 Mol. *p*-*Kresol* je 3 Atome Br. Weiter wird gezeigt, daß auch aus Ge-
mischen von Phenol- u. Kresolen bei bekanntem Durchschnitts-Mol.-Gew. sich die
Menge Phenol + Kresole durch Br-Verbrauch bestimmen läßt. Die Entfernung
des störenden H₂S u. (NH₄)₂S₂O₃ geschieht durch Extraktion der Phenole aus der
Lsg. mit Bzl. unter Zusatz von Chinolin; aus dieser Lsg. werden die Phenole
durch NaOH ausgewaschen u. dann wie oben bestimmt. Verschiedene Ammoniak-

wässer wurden nach dieser Methode geprüft u. die Ergebnisse mit denen einer bisher in der Versuchsanstalt der Stinneszechen angewandten Methode verglichen u. durch die übereinstimmenden Ergebnisse die Brauchbarkeit der neuen Methode nachgewiesen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 229—32. Essen, Lab. der Stinneszechen.)

LEHMANN.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Th. Körner, *Beiträge zur Geschichte der Gerberei und der Gerbereichemie*. Bericht über die Unterss. von LOUIS LÉMERY (Histoire de l'académie royale des sciences Paris 1707. 538) u. CASPAR NEUMANN (MÜMLER, Physik. u. medicin. Abhandlungen der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Gotha 1781. 1. Bd. 203) über die Fe-Rkk. der Gerbstoffe. (Ledertechn. Rdsch. 17. 177—80. 1925.)

LOEWE.

Arthur W. Thomas und **Stuart B. Foster**, *Die Wirkung ultravioletter Strahlen auf Hautproteine*. Trockenes Hautpulver wurde in offenen Schalen unter gelegentlichem Umrühren mehrere Wochen lang den Strahlen einer Cooper-Hewitt-Hg-Quarzlampe ausgesetzt, wobei das sich bildende O₃ abgesaugt wurde. Das Hautpulver wurde ebenso wie bei einem Parallelvers. in N-Atmosphäre kanariengelb gefärbt. Wurde so behandeltes Hautpulver 6 Stdn. mit W. bei Zimmertemp. geschüttelt, so gingen 27,8% in Lsg. Je 2 g (Trockensubstanz) behandelten u. unbehandelten Hautpulvers wurden mit je 100 ccm eines durch Zentrifugieren von unl. Anteilen befreiten Hemlockrindenextraktes (auf 3,92% Trockensubstanz verd.) bei p_H 3,0, 5,0 u. 8,5 ferner mit je 200 ccm einer 1,87%ig. Chinonlsg. bei p_H 7 u. 96 Stdn. bei Zimmertemp. gegerbt. Eine Gerbung trat überall ein; bestrahltes, gegerbtes Hautpulver hatte nach der Wilson-Kernschen Methode untersucht bei der Gerbung mit Hemlockrindenextrakt bei p_H 5 u. bei der mit Chinon bei p_H 7 u. 9 an Gewicht verloren. Ermittlung des bei der Chinongerbung in Lsg. gegangenen N-Gehaltes in weiteren Versuchsreihen ergaben, daß bis 24,8% des Hautpulvers in Lsg. gingen. Die Aufnahmefähigkeit von Hautpulver für Hemlockrindenextrakt wird durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht herabgesetzt u. für Chinon kaum verändert, eine Tatsache, die Vf. als einen Beweis für die Verschiedenheit der Vorgänge bei der vegetabil. u. der Chinongerbung ansehen. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 490—94. 1925. New York, Columbia Univ.)

LOEWE.

Urbain J. Thuau, *Vorschriften zur ökonomischen Herstellung von Chrombrühen*. Prakt. Vorschriften für die Bereitung von Cr-Brühen durch Red. von Na₂Cr₂O₇ durch Holzspäne. (Le Cuir Technique 17. 128—30. 1925.)

LOEWE.

Grasser, *Der Chemismus der Gerbbrühen und seine praktische Anwendung*. Die spezif. Gerbwrgk. verschiedener vegetabil. Gerbmittlextrakte ist nicht so sehr auf die verschiedene chem. Konst. der in ihnen enthaltenen Gerbstoffe als auf die qualitative u. quantitative Verschiedenheit der beigemengten „Nichtgerbstoffe“ zurückzuführen, welche also eigentlich den Charakter des Leders bestimmen. Nach Ansicht des Vf. (Collegium 1919. 309; C. 1920. II. 352) ist der Zucker im Tannin nur adsorptiv gebunden; die betreffenden Arbeiten NIERENSTEINS werden gegen die EMIL FISCHERS und seiner Schule gestellt. Die moderne p_H-Best. in der Gerberei wird als unnötige Komplikation abgelehnt. (Le Cuir Technique 17. 106—109. 1925. Brünn, Ecole techn. supérieur.)

GERNGROSS.

Louis Meunier und **J. P. L. Roussel**, *Die Rolle des Magnesiumsulfates bei den Schnellgerbungsmethoden*. Die bekannte, die Entstehung dunkler Ränder u. brüchiger Narben verhinnde Wrkg. des Zusatzes von MgSO₄ zu den hochkonz. Gerbbrühen bei der Schnellgerbung wird auf Grund von Verss. folgendermaßen erklärt. MgSO₄ hat eine starke Gerbstoff fällende u. aufhellende Wrkg., besonders bei Gerbstoffen

der Protocatechurreihe. Beim Trocknen der mit solchen MgSO₄-haltigen Gerbbrühen gefüllten Leder wird im Innern der Gerbstoff gefällt u. an der Oberfläche des Leders verdunsten dann nur mehr die stark entgerbten u. entfärbten Legg. (Halle aux cuirs 1925. 107—15. Lyon, Ecole franc. de tannerie.) GERNGROSS.

U. J. Thuau und Lucien Favre, *Reinigung von Gerbereiabwässern durch schwefelige Säure*. (Halle aux cuirs 1925. 56—62. — C. 1926. I. 1624.) GERNGROSS.

H. Péricaud, *Die Salzfleckenbildung ein autolytischer Vorgang*. Vf. sieht die Ursache von Salzflecken nicht in der Tätigkeit von Bakterien sondern in der eines proteolyt. Fermentes. Im allgemeinen wird die Wrkg. dieses Fermentes durch ein Antiferment aufgehoben. Unter besonderen, günstigen Bedingungen entsteht indessen so viel Protease, daß das Antiferment seine Wrkg. nicht ganz aufheben kann u. Salzflecken auftreten. (Le Cuir Technique 17. 208. 1925.) LOEWE.

H. Schmidt, *Über ein Gerbverfahren mit Chinon*. Enthält im wesentlichen eine Besprechung der Arbeit von THOMAS u. KELLY (Ind. and Engin. Chem. 16. 925; C. 1925. II. 123) über Chinongerbung. (Ledertech. Rdsch. 17. 162—63. 1925.) LOEWE.

Urbain J. Thuau, *Die Bedeutung der Nichtgerbstoffe bei der vegetabilischen Gerbung*. (Vgl. S. 1344.) Krit. Zusammenstellung verschiedener Arbeiten über die Rolle der Nichtgerbstoffe bei der vegetabil. Gerbung. (Le Cuir Technique 17. 173—76. 1925.) LOEWE.

Wilhelm Weithase, *Die Herstellung von Velour-Leder*. Vorschriften für Neutralisieren, Fetten u. Zurichten der Fleischseite von chrombarem Kalbleder zum Zwecke der Herst. von Velourleder. (Ledertech. Rdsch. 17. 161—62. 1925.) LOEWE.

Ch. Monnet und A. Deforge, *Die Mimosa und die französische Gerberei*. Eingehende illustrierte Beschreibung des V., der Kultur, der Entrindung der Mimosa, der Analyse ihres Gerbstoffes, der Extrakt darst.; endlich Mitteilung statist. kommerzieller Daten. (Halle aux cuirs 1925. 129—58. 161—84.) GERNGROSS.

Otto Zohlen, *Synthetische Gerbstoffe*. Eingehende Besprechung der Eigenschaften u. prakt. Verwendungsarten von Neradol D, Neradol ND, Ordoval G, Ordoval 2G, Gerbstoff F u. FC. Letzterer ist ein festes Gerbstoff-F-Präparat. Die Ordovale u. Gerbstoff F sind so wenig sauer, daß sie auch in konz. Form verwendet werden können. Ordovale sind ohne Formalinverwendung dargestellte Sulfosäuren höherer KW-stoffe aus der Anthracenreihe. (Gerber 51. 201—204. 1925. Ludwigshafen a. Rh.) GERNGROSS.

Meunier, Chambard und Jamet, *Herstellung des Analysenhautpulvers*. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 200. — C. 1926. I. 554.) (Le Cuir Technique 17. 178—82. Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 510. 1925.) GERNGROSS.

Georges Hugonin, *Bemerkungen über eine neue Methode der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration*. Besprechung der spektrophotometr. Methode für die Best. der [H⁺]. (Vgl. DE LA BRUÈRE, Journ. Soc. Leathers Trades' Chemists 9. 427. 1925; C. 1926. I. 554.) (Le Cuir Technique 17. 210—17, 232—37. 1925.) Gg.

Allen Rogers, *Vorschläge zur Prüfung von Schuhoberledern*. Zur Prüfung von Oberledern schlägt Vf. folgende Bestst. vor, die, wie er an umfangreichen Vers. Reihen feststellen konnte, zur Charakteristik genügen: die gewöhnliche Reißfestigkeit, die Größe des Widerstandes gegen Ausreißen von Löchern u. bei reinem Cr-Leder die Kochprobe. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 495—97. 1925. Brooklyn [N. Y.] Pratt Institute.) LOEWE.

Paul Chambard, *Bemerkungen über die offizielle Methode der Chromlederanalyse*. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists. 9. 216. 1925; C. 1926. I. 1347.) (Le Cuir Technique 17. 182. 1925.) LOEWE.

Ernest Mezey, *Über die Definition und Bestimmung der Adstringenz der pflanzlichen Gerbmittel*. Unter Annahme der Procter-Wilsonschen Gerbtheorie ist die Adstringenz dem Sinne und dem Werte nach definiert durch die Potentialdifferenz zwischen positiv geladener Haut u. negativ geladenem Gerbstoff. THOMAS u. FOSTER, (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 191; C. 1922. II. 1236) haben die Ladung der verschiedenen Gerbstoffe in wss. Lsgg. elektrometr. gemessen u. den Zusammenhang mit der Adstringenz festgestellt. Nach den Verss. des Vf. (Journ. Soc. Leathers Trades' Chemists 9. 218. 141; C. 1926. I. 1345. 1347) ist jedoch das Gerbvermögen nicht proportional der Adstringenz u. die Adstringenz ist nicht umgekehrt proportional dem Diffusionsvermögen des Gerbstoffes in die Haut, so daß wir einstweilen kein prakt. Maß für Adstringenz besitzen. (Le Cuir Technique 17. 195—96. 1925.) Gc.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

J. W. Mc Bain und **D. G. Hopkins**, *Klebstofffilme*. (Vgl. Journ. Physical Chem. 29. 195; C. 1925. I. 1892.) Die Best. der Zerreißfestigkeit von Klebungen aus Holz, Papier u. a. gibt, abgesehen von ihrer umständlichen Ausführung u. schlechten Reproduzierbarkeit, kein richtiges Maß für die mechan. Eigenschaften eines *Klebmittels*, da die Zerreißfestigkeit der verleimten Materialien im allgemeinen nur wenig größer, oft sogar geringer ist, als die der Klebmittelschicht. Vf. schlagen daher vor, die Zerreißfestigkeit dünner Klebstofffilme, die man durch Aufgießen der betreffenden Lsgg. auf eingefettete Ferrotypplatten in leicht abziehbarer Form erhält, zu messen, u. untersuchen nach ihrer Methode (Beschreibung u. Abbildung der Belastungsvorr. im Original) Filme aus *Hausenblase*, verschiedenen Sorten *Leim* u. *Gelatine*, Leim mit festen Füllstoffen u. Leim u. Gelatine mit Zusatz verschiedener gel. Substanzen. Guter Leim u. gute Gelatine des Handels geben eine Zerreißfestigkeit bis 870 kg/qcm, gereinigte Hausenblase u. hoch gereinigte Gelatine eine geringere; aus neutraler u. aus 0,1-n. salzsaurer Lsg. hergestellte Leimfilme sind nahezu gleich fest, aus schwach alkal. Lsg. gegossene erheblich schlechter. Mehrwöchentliches Erhitzen der wss. Lsgg. auf ca. 55° schädigt die Zerreißfestigkeit nur sehr wenig, Einw. höherer Temp., besonders bei Ggw. von Säure oder Alkali stärker, wobei zugleich die Filme brüchig werden. Zusatz geringer Mengen PbSO₄ (10—15%) oder von Formalin sind ohne Einfluß, größere Mengen PbSO₄, ZnO, Aloxid u. dgl., Na-Benzoat, -formiat, -salicylat u. Glucose wirken ungünstig. Die höchste Zerreißfestigkeit geben belichtete Filme aus K₂Cr₂O₇-haltigen Leimlsgg. (Journ. Physical Chem. 30. 114—25. Bristol, Univ.) KRÜGER.

Pfeiffer & Dr. Schwandner G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh., *Wasserbeständiger Leim aus Caseinalkaliverbindungen*, gek. durch Zusatz von die Caseinverb. bei Zufügen von W. ausflockenden Verb., wie insbesondere Aluminiumsulfat, Alaun usw., die in solcher Menge zugefügt werden, daß noch ein Teil des Cascins l. bleibt. -Z. B. werden 70 g Casein, 20 g Na₂CO₃, 10 g CaO gemischt u. mit 3% Al₂(SO₄)₃ oder 5% Al₂(SO₄)₃·K₂SO₄·24H₂O versetzt. Der Leim ist in W. völlig unl. (D. R. P. 424745 Kl. 22i vom 3/12. 1924, ausg. 29/1. 1926.) RÖHMER.

Léopold Gustave François Amand Wattecamps, Belgien, *Weißer, flüssiger Leim für Papier und Pappe*. Man mischt ZnCl₂, CaCl₂, NaCl, NH₄-Cl in wss. Lsg., fügt Reisstärke, Kartoffelmehl u. weißes Dextrin u. schließlich MnCl₂ hinzu. (F. P. 597747 vom 8/5. 1925, ausg. 27/11. 1925. Blg. Prior. 1/3. 1922.) MAI.

Richard Berliner, Berlin, *Herstellung von geschmeidig bleibenden und nicht klebenden Gelatineverschlufkapseln*, dad. gek., daß die in an sich bekannter Weise geformten Kapseln alsbald nach der Erstarrung der Einw. einer Acetonlsg. ausgesetzt werden. (D. R. P. 424746 Kl. 22i vom 6/4. 1924, ausg. 29/1. 1926.) RÖ.

Louis Bierling, Deutschland, *Herstellung von Leim oder Gelatine aus tierischen*

Rohstoffen. Die leimgebende Substanz wird in außen erhitzten Gefäßen erhitzt, so daß der Leim ausschwitzt. (F. P. 600156 vom 25/5. 1925, ausg. 1/2. 1926.) MAI.

Paur & Co., A.-G., Dresden, *Herstellung eines Klebenmittels für paraffinierte Papiere*, dad. gek., daß man Gummi arabicum im lauwarmen W. anrührt, Invertzuckerlsg. u. alkoh. Harz- oder Kunstharzlg. zufügt u. kräftig rührt. — 2. dad. gek., daß man 600 g Gummi arabicum in 600 g lauwarmem W. anrührt, 1000 g Invertzuckerlsg. u. 2000 g Harzlg. zufügt u. kräftig rührt. (D. R. P. 421682 Kl. 22 i vom 4/5. 1924, ausg. 16/11. 1925.) RÖHMER.

Minnesota Mining & Manufacturing Co., St. Paul, Minnesota, übert. von: **Francis G. Okie,** St. Paul, Minnesota, *Klebstoff* bestehend aus 3 Teilen eines Trockners, 4 Teilen Bleiweiß u. 17 Teilen Firnis. (A. P. 1565 027 vom 4/3. 1922, ausg. 8/12. 1925.) KAUSCH.

Minnesota Mining & Manufacturing Company, St. Paul, übert. von: **Francis Gurney Okie,** Philadelphia, *Klebstoff.* Man mischt z. B. einzeln 1. Bleiweiß, Harz; 2. Magnesiumborat, Harz; 3. Harz, Trockenmittel, Leinölfirnis. 1. u. 2. werden gemengt u. gemahlen u. dann 3. zugesetzt u. nochmals gemahlen. (E. P. 219342 vom 6/2. 1923, ausg. 10/9. 1924. A. Prior. 4/3. 1922.) MAI.

Minnesota Mining & Manufacturing Company, St. Paul, übert. von: **Francis Gurney Okie,** Philadelphia, *Klebstoff.* Der Klebstoff, der insbesondere zur Herst. von Sandpapier dient, besteht aus einer Lsg. von Harz (Dammar-Harz), der Leinöl, Trockenstoffe u. gegebenenfalls, nicht trocknende Öle (Ricinusöl) zur Verzögerung der Trockengeschwindigkeit, zugesetzt werden. (E. P. 219343 vom 6/2. 1923, ausg. 10/9. 1924. A. Prior. 4/3. 1922.) MAI.

Walter Leonhardt, Berlin-Tempelhof, *Herstellung eines Klebstoffs.* Man behandelt Stärke unter vermindertem Druck u. Durchleitung von Luft oder indifferenten Gasen mit einem Alkali oder Alkalicarbonat. Während dieser Behandlung kann man der M. NH₃, ein Alkalibisulfat, ein Alkaliacetat oder Anilin zusetzen. (E. P. 221279 vom 8/6. 1923, ausg. 2/10. 1924.) OELKER.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

—, *Schuhwichsen, Lederappreturen, Kaltpoliertinten, Schnellschwärzen, Bohnermassen.* Verschiedene Vorschriften nach Angaben der Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., Leverkusen. (Farbe u. Lack 1925. 623—24.) SÜVERN.

Valentin Dietz, Langenlonsheim, Rheinpr., *Drucken von hektographischen Druckflächen mittels fetter Druckfarben*, dad. gek., daß man die Hektographenmasse mit aliphat. oder aromat. Aminen u. die zur Herst. des zu vervielfältigenden Originals verwendeten Schreibmittel (Tinten, Farben, Stifte usw.) mit solchen Metallsalzen versetzt, die mit den der Hektographenmasse zugesetzten Aminen unl. Verb. ergeben. — Es gelingt, durchaus tonreine Abzüge in großer Anzahl herzustellen, ohne daß ein Befeuchten der Druckfläche während des Druckens erforderlich ist. (D. R. P. 423 039 Kl. 15k vom 21/10. 1924, ausg. 18/12. 1925.) OELKER.

Wilhelm Scheffer und **Paul Knoche,** Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung von Hektographenmasse*, dad. gek., daß der Agar-Agar mit Borax, oxydierenden Stoffen wie H₂O₂, A.-Säuren u. ihren Verb., Oxyverb., wie Milchsäure u. deren Verb., in Ggw. von überschüssigem Alkali behandelt wird. (D. R. P. 421270 Kl. 151 vom 8/1. 1924, ausg. 9/11. 1925.) RÖHMER.

Walter Frobenius, Kitzingen a. M., *Herstellung eines Poliermittels* aus Gemischen oder Emulsionen aus Ölen, Wachsen u. organ. Lösungsm., wie A. u. Aceton, dad. gek., daß dieser M. *Methylformazyl* zugesetzt wird. — Das Prod. dient zum Auftragen auf alte oder neue Lackierungen, die es vor unmittelbarer Einw. von Gas, Feuchtigkeit, Staub, sowie vor rascher B. von Rissen oder Sprüngen

schützt u. ihnen außerdem erhöhten Glanz verleiht. Das *Methylformazyl* verharzt in Ggw. von Alkoholen bei dem Kp. der letzteren naheliegenden Temp. Die hierzu erforderliche Wärme wird z. B. durch die beim Polieren angewendete Reibung erzeugt. Das entstandene Harz bildet mit den anderen Bestandteilen des Mittels eine hauchdünne, unsichtbare u. unfühlbare, leicht oxydierbare Schutzschicht. (D. R. P. 423 321 Kl. 22g vom 8/3. 1924, ausg. 24/12. 1925.) SCHALL.

Lawrence E. Whitlock, Le Roy, V. St. A., *Desinfektions- und Reinigungsmittel*, bestehend aus Gemischen von 90—98 Teilen NaHSO_4 u. 2—10 Teilen sog. vegetabil. Elfenbein. (A. P. 1563 604 vom 27/9. 1924, ausg. 1/12. 1925.) KÜHLING.

Bert Buhr, Sumner (Jowa). *Politur* aus Leinöl, Bzn. u. erhitztem oder nicht erhitztem Skunksöl. (A. P. 1566 576 vom 9/9. 1924, ausg. 22/12. 1925.) MAI.

Charles W. Dees, Ellensburg, Washington, *Emaillereinigungsmittel*, bestehend aus einer Mischung von etwa 5% CH_3COOH , $12\frac{1}{2}\%$ NH_3 , 25% pulverisierte Tripel u. $57\frac{1}{2}\%$ W. (A. P. 1568 323 vom 27/11. 1923, ausg. 5/1. 1926.) KAUSCH.

Thomas S. Noguchi, New York, *Reinigungsmittel* für Automobilteile usw., bestehend aus gemahlenden, geschälten Erdnüssen (2 Tle.) u. *Campher* (1 Tl.). (A. P. 568 910 vom 22/9. 1924, ausg. 5/1. 1926.) KAUSCH.

Antoine Basset, Frankreich, *Reinigungsflüssigkeit für Parkett, Möbel, Linoleum und andere zu wachsende Flächen*. Man setzt zu dem Wachs 25—50% weiße Seife u. mischt ferner Mineralöl, Zitronenöl, Mirbanöl u. Fichtenöl hinzu. (F. P. 598 077 vom 21/8. 1924, ausg. 5/12. 1925.) KAUSCH.

Ernst Müller, Herisan, Schweiz, *Poliermittel für Möbel und andere Holzgegenstände*. Man schmilzt Wachs in gereinigtem Terpentinöl u. versetzt unter Rühren mit einer Lsg. von Schellack in A. (Schwz. P. 101170 vom 12/4. 1923, ausg. 1/9. 1923.) FRANZ.

XXIV. Photographie.

E. v. Angerer, *Infektion der Dunkelkammer durch Rotsensibilisatoren*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Rotsensibilisatoren *Pinachrom*, *Dicyanin* u. besonders *Pinacyanol* in äußerst geringen Konz. noch wirksam sind ($1:10^{-13}$). Spuren dieser Stoffe, die an den benutzten Schalen hängen geblieben sind, geben beim späteren Entwickeln von Platten zu Mißerfolgen Anlaß. (Physikal. Ztschr. 26. 864. 1925.) KELLERMANN.

Max Huber, Stuttgart, *Fixieren von Kohlepapier-Durchschlägen*, dad. gek., daß der in üblicher Weise hergestellte Durchschlag derart der Wärme ausgesetzt wird, daß das Bindemittel des Farbstoffes zum Schmelzen kommt. — Es wird eine im Papier festsitzende, nicht mehr verwischbare, kräftige Durchschrift erzielt. (D. R. P. 424 954 Kl. 15k vom 31/3. 1925, ausg. 3/2. 1926.) OELKER.

Milan Deghenghi, Österreich, *Polygraphische Reproduktion*. Den bei Reproduktionsverss. üblichen Farben wird anstelle von NH_3 ein Gemisch von $\text{NH}_4\text{-S-CN}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Glycerin u. wenig HCl zugefügt. (F. P. 597 960 vom 11/5. 1925, ausg. 3/12. 1925.) KÜHLING.

Hermann Diernhofer, Großschönau, Sa., *Verfahren, lösliche Farben von photographischen Farbträgerkopien auf ein einziges mit Gelatineschicht versehenes Bildaufnahmeblatt registerhaltig aufzubringen*, dad. gek., daß der bereits mit wenigstens 1 Teildruck versehene getrocknete Abzug vorübergehend in W. getaucht u. sodann sofort an der Schichtoberseite weitgehend von W. befreit wird, im Papier jedoch naß u. ausgedehnt bleibt, dann mit der Schichtseite gegen die trockene, noch nicht eingefärbte Druckplatte für den nächsten Teildruck gelegt, zur Deckung gebracht u. ihre gegenseitige Lage fixiert wird, worauf der Abzug unter Beibehaltung seiner

Lagensicherung gegenüber der Druckplatte von dieser hochgeschwenkt, gegebenenfalls mit einem Schutzblatt überdeckt u. sodann die Druckplatte eingefärbt u. der neue Abzug bewirkt wird. (D. R. P. 424568 Kl. 57b vom 18/1. 1924, ausg. 26/1. 1926.)

KÜHLING.

Hermann Diernhofer, Großschönau, Sa., *Herstellung von Drucken oder Farbenphotographien auf Glas, Papier o. dgl. in abgeänderten Farben*, 1. dad. gek., daß die Druckformen nach den von einer photograph. Mehrfarbenaufnahme erhaltenen Teilbildern in beliebig verschiedenen Farbenzusammenstellungen zu farbigen Mustern zusammengedrückt werden oder die Teilbilder selbst so gefärbt übereinander gelegt werden. — 2. dad. gek., daß die Druckformen nicht nur von den Teilnegativen, sondern auch von den Teildiaspositiven kopiert werden. — Außer den n. Grundfarben werden auch stark abweichende Farben benutzt. (D. R. P. 424569 Kl. 57b vom 28/8. 1924, ausg. 26/1. 1926.)

KÜHLING.

J. Leyde, Wien, *Färben von Kinematographenfilmen*. Die nicht mit der Emulsionsschicht überzogene Seite des Films wird mit einer Lsg. eines Farbstoffes in einer Celluloidlsg. gefärbt; um den Film nur in bestimmten Abständen färben zu zu können, verwendet man zum Auftragen der Farbstofflsg. Walzen, die erhöhte Ausschnitte in der Größe eines Bildes haben, die Walzen sind so angeordnet, daß sie, ohne den Film zu berühren, nur so nahe an den Film kommen, daß gerade die Farbstofflsg. übertragen wird, in einem bestimmten Abstand kann eine gleiche Farbwalze angeordnet werden, die ein anderes Bild des Filmes mit einer anderen Farbe färbt, man kann mit dieser Vorr. drei oder mehr Farben in bestimmten Abständen auf den Film aufbringen. (E. P. 241009 vom 14/10. 1924, ausg. 5/11. 1925.)

FRANZ.

Albert Veitinger, Stuttgart-Cannstatt, *Herstellung von Abziehfilmen*, wobei Gelatine oder ähnliche Kolloide von einer mit Gelatine oder ähnlichen Stoffen versehenen Unterlage, z. B. Gelatinefolien von Gelatinefolien oder dem betreffenden Stoff abziehbar gemacht werden, dad. gek., daß der Gelatineunterguß mit Oxydationsmitteln, Metallsalzen (ausgenommen lichtempfindlichen Chromsalzen) oder Härtungsmitteln oder Gerbmitteln oder wasserentziehenden Mitteln oder ultravioletten bezw. chem. akt. Strahlen u. eventuellem nachherigem Belichten, Auswaschen u. Trocknen behandelt u. als Unterlage der abziehbar zu machenden gelatinehaltigen Schicht benutzt wird. — Die Herst. von Gelatinefolien kann ohne Verwendung von Glas erfolgen, z. B. mit einer Papierunterlage. (D. R. P. 422913 Kl. 57b vom 25/12. 1923, ausg. 15/12. 1925.)

KÜHLING.

Pathé Cinéma, Anciens Établissements Pathé Frères, Paris, *Schutzbandüberzug für photographische Filme*, dessen mit der Emulsion des Films in Berührung tretende Fläche aus einer oder mehreren Lagen aus Zellstoffirnis besteht, 1. dad. gek., daß zwischen das Band u. die Firnissschicht oder -schichten eine Gelatineschicht eingeschaltet ist. — 2. dad. gek., daß zwischen die einzelnen Firnissschichten Gelatineschichten eingeschaltet sind. — Es wird sicherer Schutz der Filme gegen Verletzungen chem. oder mechan. Art erzielt. (D. R. P. 423894 Kl. 57b vom 7/6. 1924, ausg. 13/1. 1926. F. Prior. 19/4. 1924.)

KÜHLING.

Kodak Ltd., London, übert. von: **John George Capstaff**, Rochester, Monroe, V. St. A., *Photographische Reversalverfahren*. Photograph. Bilder werden durch ein Reversalverf. in der Weise hergestellt, daß man von einem photograph. lichtempfindlichen Element, das ein Silbersalzbild enthält, bestimmte dieser Ag-Salze entfernt, ehe das Silbersalzbild in ein beständiges sichtbares Bild übergeführt ist. (E. P. 218632 vom 4/6. 1924, ausg. 27/8. 1924. A. Prior. 5/7. 1923.)

KAUSCH.