

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I.

Nr. 14.

7. April.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. van Laar, *Über die Zustandsgleichung fester Stoffe (Metalle) in Zusammenhang mit deren Zusammendrückbarkeit und mit dem Druck- und Temperaturkoeffizient dieser Größe.* (Vgl. S. 1514.) Mathemat.-physikal. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 1303—20. 1925. Tavel sur Clarens.) K. WOLF.

Hubert Thomas Stanley Britton, *Untersuchung einiger basischer Kupfersalze auf elektrometrischem Wege und vom Standpunkt der Phasenregel.* Die Cu'-Konz. bei der Fällung von CuSO_4 -Lsgg. mit NaOH wird durch elektrometr. Titration mit Hilfe der Kette $\text{Cu} | 0,01\text{-mol. CuSO}_4, x \text{ NaOH} | \text{gesätt. KCl} | n. \text{KCl, Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ untersucht; für $x = 0$ ist bei 20° die EK. = $-0,006 \text{ V}$, woraus sich für das Normalpotential $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}''$ $0,343 \text{ V}$ berechnet, in Übereinstimmung mit JELLINEK u. GORDON (Ztschr. f. physik. Ch. **112**. 214; C. **1924**. II. 2731). Der Verlauf der Titrationskurve, Aussehen u. Zus. des Nd. hängen von der Geschwindigkeit des NaOH-Zusatzes ab. Sobald Abscheidung beginnt, wird die Cu-Elektrode, wahrscheinlich infolge Eintritts der Rk. $\text{Cu}'' + \text{Cu} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}'$ unzuverlässig; sie gibt während der Fällung erheblich kleinere, nach beendeter Fällung erheblich größere Cu'-Werte, als sich unter der Annahme ausschließlicher B. von $4 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ berechnet. Daher ist auch der von JELLINEK u. GORDON (l. c.) unter ähnlichen Bedingungen bestimmte Wert $1,7 \cdot 10^{-13}$ für das Löslichkeitsprod. des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ fehlerhaft; aus den Messungen des Vf. ergibt sich, in annähernder Übereinstimmung mit ALLMAND (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2151; C. **1910**. I. 728) die Größenordnung 10^{-20} . — Es werden ferner die Gleichgewichte $\text{CuO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CuO} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ bei 25° u. die Rkk. zwischen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ bezw. CuBr_2 u. NaOH untersucht. Im System $\text{CuO} - \text{SO}_3 - \text{W}$. geht die Farbe des Bodenkörpers mit steigendem SO_3 -Gehalt von braunschwarz in blaugrün über; CuO wird erst gel., wenn die feste Phase das Verhältnis $1 \text{SO}_3 : 4 \text{CuO}$ erreicht hat, bis dahin enthält die farblose fl. Phase weder Cu'' noch SO_4' . Das bas. Sulfat $4 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (vgl. S. 735) ändert beim Kochen seine Farbe nicht, wird aber durch Alkalien in ähnlich gefärbte, stärker prod. (Gemische von $4 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit hydrat. CuO) verwandelt. Andere definierte bas. Sulfate existieren bei 25° nicht. — Der Beginn der Abscheidung von bas. Cu-Chlorid aus CuCl_2 -Lsgg. durch NaOH oder NH_3 u. die Beschaffenheit des Nd. wechselt mit der Mischungsgeschwindigkeit u. der Konz. Im System $\text{CuO} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ enthält die fl. Phase erst CuCl_2 , wenn $0,5 \text{ HCl}$ auf 1 CuO kommen, von da ab besteht die feste Phase nur aus dem bas. Chlorid $4 \text{CuO} \cdot 2 \text{HCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, während sie sich vorher aus verschiedenfarbigen Schichten von grünblauem bas. Chlorid u. dunkelbraunem hydrat. CuO zusammensetzt. Das bas. Chlorid u. die Prodd. mit mehr als $0,315$ Äquivalenten Cl auf 1 Cu gehen leicht kolloidal in Lsg. — Bei langsamem Zusatz von NaOH zu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. ist die Fällung vollständig u. tritt alkal. Rk. ein, wenn $1,5$ Äquivalente NaOH auf 1 Cu kommen. Der Nd. hat die Zus. $4 \text{CuO} \cdot 2 \text{HNO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ist unl in W., schwärzt sich beim Kochen u. wird durch Alkalien viel leichter zersetzt als das bas. Sulfat oder Chlorid. — Aus CuBr_2 -Lsgg. scheidet NaOH hellblaues, amorphes in W. unl. bas. Bromid ab, das CuO u. HBr im Verhältnis $2 : 1$ enthält; es wird durch Kochen nicht verändert. Das bas. Nitrat u. Bromid gehen bei der Behandlung mit W. leicht in kolloide Suspensionen über. — Wegen der Ähnlichkeit der Verb. $4 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $4 \text{CuO} \cdot 2 \text{HCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $4 \text{CuO} \cdot 2 \text{HBr} \cdot (?) \text{H}_2\text{O}$ u. $4 \text{CuO} \cdot$

2 $\text{HNO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Zus. u. Aussehen u. wegen ihrer Schwerlöslichkeit sind sie nicht als Doppelsalze im gewöhnlichen Sinne sondern als Komplexverbb. des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aufzufassen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2796—2807. 1925.) KRÜGER.

Hubert Thomas Stanley Britton, *Elektrometrische Untersuchung der Reaktionen zwischen Alkalien und Silbernitratlösungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Änderung der $[\text{Ag}^-]$ während der Titration von AgNO_3 -Lsg. mit NaOH wird mit Hilfe der Konzentrationskette $\text{Ag} \mid 0,1\text{-n. AgNO}_3 \mid \text{gesätt. KNO}_3 \mid 0,02\text{-n. AgNO}_3, x \text{ ccm } 0,1\text{-n. NaOH} \mid \text{Ag}$ untersucht; für die EK. der Kette $\text{Ag} \mid 0,1\text{-n. AgNO}_3 \mid \text{gesätt. KNO}_3 \mid \text{n. KCl, Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$ ergibt sich bei 20° 0,456 Volt. Bei NaOH -Zusatz ist der Nd. anfangs weiß, bräunt sich dann bald u. bleibt bis zu einem beträchtlichen NaOH -Überschuß teilweise kolloidal gel.; Ag_2O scheint AgNO_3 zu adsorbieren u. dadurch peptisiert zu werden. So erklärt sich, daß der 1. Teil der Titrationskurve zu hohe Werte für das Löslichkeitsprod. des AgOH liefert; der spätere Verlauf ergibt $[\text{Ag}^-] \cdot [\text{OH}^-] = 1,51 \cdot 10^{-8}$, in guter Übereinstimmung mit BÖTTGER (Ztschr. f. physik. Ch. 46. 521. 1903; C. 1904. I. 777). Die von JELLINEK u. GORDON (Ztschr. f. physik. Ch. 112. 207; C. 1924. II. 2731) aus dem Potential $\text{Ag} \mid \text{Ag}_2\text{O}, x \text{ NaOH}$ gefundenen, niedrigeren Zahlen beruhen auf der Unzuverlässigkeit der Ag -Elektrode in Ggw. von Ag_2O , indem letzteres auf Kosten der Elektrode red. wird; Grund zur Annahme verschiedener Modifikationen des Ag_2O (vgl. RORDAM, Kong. Danske Vidensk. Meddelelser 3. Nr. 7. 1920; C. 1922. III. 46) besteht nicht. Die vom Vf. für verschiedene Stadien der Titration berechnete EK. der Kette $\text{Ag} \mid \text{Ag}_2\text{O}, \text{NaOH} \mid \text{H}_2$ beträgt im Mittel 1,167 V, während nach der von NERNST u. WARTENBERG (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 534; C. 1906. II. 380) angegebenen EK. der Knallgaskette u. der von LEWIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 158; C. 1906. I. 1404) berechneten EK. der Kette $\text{Ag} \mid \text{Ag}_2\text{O}, \text{NaOH} \mid \text{O}_2$ der Wert 1,180 V zu erwarten wäre; sie ist auch kleiner als die von LUTHER u. POKORNY (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 57. 290; C. 1908. I. 1371) gemessene Anfangsspannung, liegt aber zwischen den Werten von RORDAM. Die höchsten Werte werden unmittelbar nach der Fällung des Ag_2O erhalten.

Vf. untersucht ferner mit Hilfe der O-Elektrode die pH bei der Titration von AgNO_3 -Lsg. mit NH_3 . Die pH steigt zunächst schnell bis ca. 9, dann nur noch langsam, Kurvenknickpunkte liegen bei 1 u. 2 Moll. NH_3 auf 1 Ag. Die Abscheidung von AgOH im ersten Teil der Titration ist unvollständig u. bleibt bei Zusatz geringer Mengen HNO_3 ganz aus; feuchtes Ag_2O löst sich leicht in verd. NH_4NO_3 -Lsg., wenn auf 1 Mol. AgOH 1,1—1,2 Moll. NH_4NO_3 kommen, die relativ hohe $[\text{Ag}^-]$ solcher Lsgg. weist auf die B. stark dissoziierter Monoammino- oder Diamminosilberkomplexe hin. Die Entfernung von Ag^- durch Komplexbildung geht auch daraus hervor, daß die $[\text{Ag}^-]$ bei steigendem Zusatz von NaOH u. NH_3 , trotz der unvollständigen Fällung im letzteren Fall zunächst fast ident. ist. Vf. nimmt an, daß während des Zusatzes der ersten beiden Mole NH_3 folgende Rkk. eintreten: $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{AgOH} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ u. $\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$; aus seinen Messungen u. den Daten von BRUNI u. LEVI (Gazz. chim. ital. 47. 259; C. 1918. I. 1137) ergibt sich, daß bei weitgehender Variierung des Verhältnisses NH_3 :Ag der Bruch $[\text{Ag}^-] \cdot [\text{NH}_3]^2 / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ eine Konstante $K = 2,2 \cdot 10^{-8}$ ist; einen ähnlichen Wert berechnet Vf. aus den Messungen jener Autoren an ammoniakal. AgNO_3 -Lsgg. ($K = 2,5 \cdot 10^{-8}$). Auch BODLÄNDER u. FITTIG (Ztschr. f. physik. Ch. 39. 597; C. 1902. I. 556) u. EULER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1854. 2878; C. 1903. II. 932) fanden an ammoniakal. Lsgg. von AgCl_2 bzw. Ag_2O Dissoziationskonstanten des $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ von gleicher Größenordnung. Es ist dies eine weitere Stütze für die B. komplexer $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ -Kationen. Die Base $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ ist wahrscheinlich viel stärker als NH_3 , so daß das Salz $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ in Lsg. existenzfähig ist. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2956—70. 1925. London, Imp. Coll. of Science and Techn.) KRÜGER.

John Stanley Cartér, *Der Effekt des Aussalzens. Der Einfluß von Elektrolyten auf die Löslichkeit von Jod in Wasser.* Vf. bestimmt die Löslichkeit von J_2 in wss., mit der betreffenden Säure schwach angesäuerten Lsgg. von $NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 u. in H_2SO_4 u. HNO_3 . Die Löslichkeit von J_2 in W. bei $pH = 5$ beträgt bei 25° 1,321 mmol/l. Bei Ggw. von $NaNO_3$, Na_2SO_4 u. $NaCl$ (unter Berücksichtigung der B. von $NaCl \cdot J_2$) gilt bis zur Sättigungskonz., bei Ggw. von NaH_2PO_4 bis auf die konzentriertesten Lsgg. der Ausdruck von SETSCHENOW (Ztschr. f. physik. Ch. 4. 117. [1889]): $s = s_0 e^{-kc}$ (s u. $s_0 =$ Löslichkeit in der Elektrolytlsg. bezw. in W., $c =$ Konz. des Elektrolyten; ausgedrückt durch das Vol. der Lsg.). Die Löslichkeit des J_2 in H_2SO_4 fällt bei steigender Säurekonz., eine einfache mathemat. Beziehung besteht aber nicht. Die Löslichkeit in HNO_3 hat bei 10° ein Maximum bei ca. 25° , ein Minimum bei ca. 50% HNO_3 u. nimmt dann schnell zu; bei 35° steigt sie durchweg mit der Säurekonz. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2861—66. 1925. Leeds, Univ.) KR.

Jean Linard, *Untersuchungen über die Theorie konzentrierter Lösungen.* II. (I. vgl. TIMMERMANS, Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 276; C. 1922. I. 310). Vf. prüft die Formel von MORTIMER (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1416. 45. 633; C. 1923. I. 1385. III. 1586) $\log C = (Q/Rf)(1/T - 1/T')$, worin C die Konz., Q die Schmelzwärme der gel. Substanz, R die Gaskonstante, T der F. des reinen Lösungsm., T' der F. der Lsg., f ein von den „inneren Drucken“ des Gelösten u. des Lösungsm., in bestimmter Weise abhängiger Koeffizient ist, an binären Gemischen organ. Substanzen. In einfachen Fällen (keine Additionsverb. usw.) wird die Formel bestätigt gefunden, wobei aber Vf. für die Q des Anilins 1529—1633 cal/Mol. (statt der experimentell bestimmten 1950—2513 cal/Mol. ansetzt, für die Q des Äthylendibromids 2911—2987 (exp. 2390—2540), des CCl_4 870, des Chlorbenzols 1785, des *o*-Chlortoluols 2550 cal/Mol. — Es wurden 3 Systeme mit Additionsverb. untersucht: Nitrobenzol-Anilin (Verb. aus je 1 Mol.), Bzl.- CCl_4 (Verb. aus je 1 Mol.), Nitrobenzol- CCl_4 (Verb. 4: 1 u. 2: 3 Mol.), dann cyclo-Hexan-Anilin, cyclo-Hexan-Nitrobenzol, Naphthalin-cyclo-Hexan (Eutektikum bei $-5,6^\circ$ u. $5,6$ Mol.-% Naphthalin), Nitrobenzol-Bzl. (Eutektikum bei -24° u. ca. 51% Nitrobenzol), Bzl.-Anilin (Eutektikum bei $-28,2^\circ$ u. ca. 35% Bzl.), Anilin-Toluidin, Äthylendibromid- CCl_4 (Eutektikum bei -48° u. $18,4\%$), Äthylendibromid-Chlorbenzol (Eutektikum bei -55° u. 17% Äthylendibromid), *o*-Chlortoluol-Chlorbenzol (Eutektikum bei $-70,7^\circ$ u. $59,4\%$ Chlorbenzol), *p*-Nitrotoluol-cyclo-Hexan (Eutektikum bei $-7,5^\circ$ u. 90% cyclo-Hexan), *p*-Toluidin-cyclo-Hexan (Eutektikum bei $-6,2^\circ$ u. 10% *p*-Toluidin), *p*-Toluidin-Bzl. (Eutektikum bei $-5,2^\circ$ u. $20,2\%$ *p*-Toluidin) u. *p*-Nitrotoluol-Bzl. (Eutektikum bei $-8,5^\circ$ u. $23,4\%$ *p*-Nitrotoluol). (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 363—98. 1925. Brüssel, Univ. libre.) BIKERMAN.

Wld. Perschke und Tschufarow, *Verteilung eines Gemisches zwischen zwei nichtmischbaren Lösungsmitteln.* Vff. bestätigen durch Unterss. an einigen Systemen den Satz von NERNST, daß bei der Verteilung eines Gemisches mehrerer Stoffe zwischen 2 nichtmischbaren Lösungsm. jede einzelne Molekülgattung sich so verteilt, als ob die andere nicht zugegen wäre. — Versuchstemp. 15° . Für den Verteilungskoeffizienten von Essigsäure zwischen W. u. Amylalkohol finden Vff. 0,920, für H_2O_2 0,142. Bei Anwendung eines Gemisches von CH_3COOH u. H_2O_2 werden fast die gleichen Werte (0,944 u. 0,130) erhalten. Der Koeffizient von H_2O_2 zwischen W. u. Ä. wird zu 0,043, der von CH_3COOH zu 0,470 bestimmt. Das Gemisch gab 0,044 u. 0,490; die Unterschiede liegen wiederum innerhalb der Grenze der Versuchsfehler. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 121—26. Swerdlowsk, Polytechn. Inst. am Ural.) UL.

F. H. Constable, *Unbewegliche Atomgruppen mit starken spezifischen äußeren Feldern, als Ursache der katalytischen Wirksamkeit.* (Vgl. S. 10.) Die Ursache der katalyt. Wirksamkeit von Cu bei der Zers. von A . in Aldehyd u. Wasserstoff wird untersucht. Elektrolyt. abgeschiedenes Cu , mechan. bearbeitetes Cu u. ferner solches, das durch Red. mit Hydrazinhydrat gewonnen wurde, erwies sich als katalyt. unwirksam bei

Temp. bis zu 370°. Die Prüfung auf die katalyt. Wirksamkeit geschah in diesen, wie in den folgenden Fällen in einfacher Weise durch Überleiten von reinem A.-Dampf über die Cu-Proben, die sich in einem Verbrennungsrohr befanden, u. durch fraktionierte Dest. des erhaltenen Kondensates, u. Prüfung des ersten Anteiles mit p-Nitrophenylhydrazin auf Aldehyd. — Die Gewinnung von akt. Cu konnte auf verschiedenen Wegen geschehen; einmal durch rasche Kondensation von Cu-Dampf, oder ferner besser noch durch Überleiten von NH₃ über Cu-Drahtnetz, welches auf 820° erhitzt ist, kommt man zu solchen akt. Modifikationen. U. Mk. erwies sich das Cu als schwammig u. feinst verteilt, jedoch ging dieses unregelmäßige Aussehen bei längerer Benutzung als Katalysator bei 220—270° in ein regelmäßiges über; die Wirksamkeit des Cu wurde aber hierdurch in keiner Weise geschwächt. Es zeigte sich allgemein, daß die der Erhitzung in NH₃-Strom folgende Behandlung ohne Einfluß auf die katalyt. Wirksamkeit ist.

Cu, das durch Red. von Cupri- oder Cuprooxyd mit CO erhalten wurde, war, wenn die Reduktionstemp. 320° betrug u. Red. u. Oxydation mehrmals mit einander abwechselten, von hoher katalyt. Wirksamkeit. Durch therm. Zers. von Cu-Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat u. Valerat im CO₂-Strom wurden gut wirksame Prodd. erhalten, im N₂-Strome dagegen erhielt Vf. nur wenig wirksame Prodd., weil die als Katalysatorgift wirkenden Fettsäuren nicht völlig entfernt werden konnten. Wenn man die soeben genannten Salze vorsichtig auf der Innenwand eines Rohres antrocknen läßt u. das Rohr dann erhitzt, erhält man Cu-Häute von sehr großer Wirksamkeit. Nicht ganz so akt. war das Cu, daß durch Zers. von Cu-Salzen zwei- u. dreibas. Säuren zu erhalten war. Auf Grund dieser Ergebnisse wird eine theoret. Deutung der Verss. gegeben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 110. 283—301. Cambridge, St. John's Coll.)

HAASE.

Robert S. Livingston und **William C. Bray**, *Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in einer sauren Chlor-Chloridlösung.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2069; C. 1925. II. 1653.) Berichtigung einer Rechnung, die auf das Endergebnis ohne Einfluß ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 405—06. Berkeley [Cal.], Univ.)

JOSEPHY.

J. Hulton Wolfenden, *Kritische Potentiale des Wasserstoffs in Gegenwart von Nickel- und Kupferkatalysatoren.* Vf. benutzt eine ganz ähnliche Versuchsanordnung, wie sie von ANDREWES, DAVIES u. HORTON (S. 2170) beschrieben wurde. Es werden die Messungen der Ionisation von Wasserstoff in Ggw. von Nickel u. Kupfer angegeben; aus dem Vergleich dieser Resultate wird geschlossen, daß an der Katalysatoroberfläche beachtliche Mengen von atomarem Wasserstoff zugegen sind. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 110. 464—76. N. J. Princeton Univ.)

HAASE.

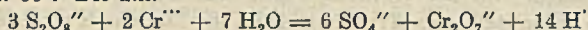
Cyril Norman Hinshelwood und **Robert Emmett Burk**, *Die Beziehung zwischen homogenen und katalytischen Reaktionen. Die katalytische Zersetzung von Jodwasserstoff an einer Platinoberfläche.* (Vgl. HINSHELWOOD u. PRICHARD, S. 299.) Der Zerfall von HJ an erhitztem Pt-Draht ist unabhängig vom Druck, also ein weiteres Beispiel für Gaszers., die als homogene Rk. bimolekular, als heterogene Rk. monomolekular verlaufen. Der Mechanismus ist wahrscheinlich einfach $HJ = H + J$. H wirkt verzögernd. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2896—2900. 1925. Oxford, Balliol Coll. u. Trinity Coll.)

KRÜGER.

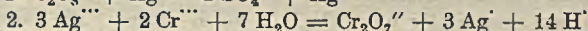
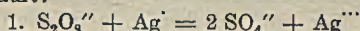
James Younger Macdonald und **Cyril Norman Hinshelwood**, *Bildung und Wachsen von Silberkeimen bei der Zersetzung von Silberozalat.* Vff. untersuchen die Geschwindigkeit der Zers. von Ag₂C₂O₄ beim Erhitzen im Vakuum durch Messung des Druckes der entwickelten Gase in bestimmten Zeitintervallen. Der Zerfall erfolgt nach der Gleichung $Ag_2C_2O_4 = 2 Ag + 2 CO_2$; er wird durch Ag-Keime, die sich während der Rk. im Raumbitter des Ag₂C₂O₄ bilden, katalyt. beschleunigt. Bei Ag₂C₂O₄, das aus AgNO₃-Lsg. mit Na₂C₂O₄ bei Überschuß an AgNO₃ gefällt wird, ist die Zersetzungsgeschwindigkeit $d x/d t$ geringer u. viel gleichmäßiger als bei Prodd., die bei

Überschuß von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ erhalten worden sind; die Art der adsorbierten Ionen scheint also eine Rolle zu spielen. Im Anfangsstadium gilt der Ausdruck $d x/d t = k(x + x_0)$, (x_0 kleine, die Anfangsgeschwindigkeit bestimmende Konstante), im späteren Verlauf besteht keine einfache Beziehung. Mahlung der Krystalle erhöht die Zersetzungsgeschwindigkeit, aber bringt die Autokatalyse nicht zum Verschwinden. Der Temperaturkoeffizient zwischen 100 u. 150° ist ca. 2,7. O_2 u. Luft verzögern den Zerfall; hieraus, sowie aus dem Einfluß adsorbierter Ionen wird geschlossen, daß die katalyt. wirksamen Ag-Keime zuerst an der Krystalloberfläche entstehen müssen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2764—71. 1925. Oxford, Balliol Coll. u. Trinity Coll.) KRÜGER.

Don M. Yost, *Katalyse durch Silberion bei der Oxydation von Chromsalzen durch Peroxyschwefelsäure. Die Existenz dreiwertiger Silberverbindungen.* Der Ausdruck „Peroxysäure“ wird zur Unterscheidung von gewöhnlichen Verb. höherer Wertigkeit, wie Perchlorat, Permanganat etc., für solche Säuren gewählt, die die Peroxydgruppe enthalten. Genau müßte demnach die *Überschwefelsäure*, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, *Peroxydischwefelsäure* genannt werden u. die Carosche Säure Peroxymonoschwefelsäure, der Kürze halber nennen Vff. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ *Peroxyschwefelsäure*. — Vff. messen die *Reaktionsgeschwindigkeit* zwischen $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ u. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ bei Ggw. von Ag-Salzen als Katalysator bei 25 u. 35°. Die Rk.



wurde durch Zusatz einer genügenden Menge Chloridion, das alles Ag als AgCl entfernte, gestoppt, u. $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ wurde unter gewissen Bedingungen durch *Vanadylsulfat*, VOSO_4 , quantitativ zu Cr''' reduziert, ohne daß $\text{S}_2\text{O}_8''$ angegriffen wird. Auf diese Weise konnte der Verlauf der Rk. verfolgt werden. Es ergab sich, daß die Rk.-Geschwindigkeit proportional der 1. Potenz der $\text{S}_2\text{O}_8''$ -Konz. u. der Ag^+ -Konz. ist, aber sie ist unabhängig von der Konz. des Cr''' -Ions u. wird auch von der $[\text{H}^+]$ nicht sehr beeinflusst. Diese Befunde deuten darauf hin, daß das Ag-Ion durch B. eines dreiwertigen Ag-Salzes als Zwischenverb. als Katalysatorträger wirkt, u. daß die Rk. in 2 Stufen verläuft:



Die erste dieser beiden Rkk. muß langsam verlaufen u. die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bestimmen, während die zweite sehr schnell stattfinden muß. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt bei 25° 0,333, bei 35° 0,765 bezogen auf 1 Min. u. Konz. in Mol. pro l Lsg. Daraus ergibt sich der Temp.-Koeffizient der Rk. zu 2,30. — Der Schluß auf das dreiwertige Ag wurde noch bestätigt durch Unters. des schwarzen Nd., der sich beim Mischen von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mit einem Ag-Salz bildet. Dieser Nd. ist ein Hydrolysenprod. der Zwischenverb., die in saurer Lsg. die Peroxysulfatrk. katalysiert. Best. des Verhältnisses der Oxydationswrkg. zu dem Ag-Gehalt der Verb. einerseits u. des Verhältnisses der Äquivalente des zerstörten Peroxysulfats pro Äquivalent Ag, das als schwarzer Nd. ausfiel, ergaben, daß die Verb. ein Oxyd von dreiwertigem Ag (Ag_2O_3) war, das bas. Sulfat (wahrscheinlich auch mit dreiwertigem Ag) enthielt. Das dreiwertige Ag ist in Form des festen Oxyds u. des Salzes in stark sauren Lsgg. existenzfähig. Der schwarze Nd. wurde in W., konz. HCl , HNO_3 u. HClO_4 suspendiert oder gel. u. erwies sich als sehr kräftiges Oxydationsmittel: Chloride wurden unter Cl_2 -Entw. oxydiert, Chromisalze zu Chromat, Manganosalze zu Permanganat u. MnO_2 u. NH_3 zu N_2 . Die Substanz ist kein Peroxyd vom Wasserstoffperoxydtypus, denn mit Ti-Salzlsgg. gibt sie keine Färbung; sie ähnelt den Oxyden von dreiwertigen Co, Tl u. Au. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 152—64. Pasadena [Cal.], Inst. of Technology.) JOS.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Irène Curie, *Darstellung und Reinigung des aktiven Niederschlags des Radiums bei langer Exposition.* Vf. gibt zunächst eine zusammenhängende Darstellung der Methoden,

die im Radiuminstitut in Paris zur Messung des langlebigen Nd. des Ra (Ra D, Ra E und Po) üblich sind (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1463; C. 1923. III. 1536 u. Frau CURIE, Journ. de Chim. physique 22. 143; C. 1925. III. 135). Sodann schildert Vf. eingehend die von ihr ausgeführte Reinigung u. Trennung der einzelnen Körper des langlebigen Nd. Bei Behandlung der zerstoßenen Emanationsröhrchen mit h. verd. Königswasser geht Ra D (isotop mit Pb), Ra E (isotop mit Bi), Po u. Pb, ferner etwas Alkali vom Glas u., da sich bei dem Einpressen der Emanation mittels einer Quecksilbersäule in den Röhrchen kleine Hg-Tröpfchen kondensieren, Hg mit seinen Verunreinigungen Cu u. Pb in Lsg. Zur Reinigung des akt. Nd. wird durch Fällung mit NH₃ von Alkali u. Cu getrennt. Die aus der h. salzsauren Lsg. des NH₃-Nd. mit H₂S gefällten Sulfide werden mit einer Lsg. von Ammonsulfid u. überschüssiger KOH behandelt, wodurch Hg als letzte Verunreinigung in Lsg. geht. Die ungelöst gebliebenen Sulfide werden in Königswasser gel. (Das Filtrat der H₂S-Fällung ist oft noch akt., die Fällung ist dann zu wiederholen.)

Trennung von Ra D, Ra E u. Po: Die Anwendung der Elektrolyse durch elektr. Strom z. B. in salpetersaurer Lsg. mit Goldelektroden führt zu keiner brauchbaren Trennung. Nur das Pb wird bei genügend langer Dauer quantitativ an der Anode abgeschieden. An der Kathode wurde eine Diffusion des Po in das Gold beobachtet. — Eine teilweise Trennung läßt sich durch Krystallisation erzielen. Nach Auflösung der Nitrate in schwach angesäuertem W. wird durch Zugabe von reiner HNO₃ das in konz. HNO₃ wl. Pb(NO₃)₂ zu möglichst langsamer Krystallisation gebracht. Entfernung der Fl. mittels Pipette u. rasches Waschen durch Dekantieren mit k. reiner HNO₃. Ergebnis: in der Lsg. $\frac{9}{10}$ Po u. Ra E u. weniger als $\frac{1}{20}$ Ra D. Die Anwesenheit einer geringen Menge Al in der Lsg. begünstigt die Trennung. — Zur besten Trennung führt das Niederschlagen auf Metallen. Radium E kann frei von Ra D, aber mit mittelmäßiger Ausbeute auf Ni in schwach salzsaurer Lsg. abgeschieden werden. Polonium schlägt sich auf allen nicht edleren Metallen nieder. Vf. läßt in schwach salpetersaurer Lsg. nach Zufügung eines Tropfens HCl eine dünne Silberfolie über Nacht drehen u. spült dann die Folie ab. Po schlägt sich fast quantitativ ohne Ra D u. Ra E nieder. Die Silberfolie wird in verd. HNO₃ gel., mit großem Überschuß von HCl Silberchlorid gefällt u. nach dem Absitzen die Lsg. abpipettiert. Aus dem AgCl wird durch Digerieren mit w. mäßig konz. Königsw. noch eingeschlossenes Po vollständig herausgel. Bei großen Aktivitätsstärken (über einige tausend elektrost. Einheiten pro qcm des Trägers) tritt bei obigem Verf. B. von schwarzem Silberoxyd auf, das die Abscheidung verhindert u. Adsorption der anderen Körper bewirkt. In diesem Fall wird das Po am besten in essigsaurer Lsg. nach Zufügen einer Spur HCl auf einer genügend großen Silberfolie abgeschieden. Eventuell gebildetes Silberoxyd wird in Chlorid verwandelt u. das Po wie oben herausgel. Auf Ni ist die Abscheidung noch günstiger, die Auflsg. des Po aber schwieriger. Bei geringer Substanzmenge wird zweckmäßig die auf ein sehr kleines Vol. konz. akt. Lsg. mittels einer feinen Pipette auf die Silberfläche gesopft u. nach einigen Stdn. ebenfalls mit der Pipette gewaschen. Bei einer Aktivitätsstärke von ca. 1000 elektrost. Einheiten pro qmm, die 10⁻⁵ g Po pro qcm entspricht, ist die Trägerfläche trotz aller Vorsichtsmaßregeln leicht geschwärzt. Aus einem Vergleich mit Nickelschichten von derselben Größenordnung (erhalten durch kathod. Zerstäubung auf Glas) schließt Vf. auf sichtbare Poloniummengen. (Journ. de Chim. physique 22. 471—87. 1925. Paris, Radium-Institut.)

ERBACHER.

A. Miethe und H. Stammreich, *Über die Destillation von goldhaltigem Quecksilber.* Polemik gegen RIESENFELD u. HAASE (vgl. S. 1362). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 359—62. Charlottenburg, Techn. Hochschule.)

JOSEPHY.

R. A. Millikan, *Hochfrequenzstrahlen kosmischen Ursprungs.* (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 48—55. — C. 1926. I. 1129.)

HANTKE.

W. Mund und E. Bogaert, *Über die Veränderung der Benzoldämpfe unter Einwirkung von α -Teilchen*. (Vgl. S. 831.) In einem komplizierten App. (Abb. im Original) wurde die Druckabnahme des Bzl.-Gases bei 100° nach 17 Stdn. langer Einw. von Niton bestimmt. Die zugesetzte Nt-Menge betrug $7,265 \cdot 10^{14}$ Atome, das Vol. des Bzl. 38 ccm. Es ergab sich, daß ein α -Teilchen $2,1 \cdot 10^6$ Bzl.-Moll. kondensierte, d. h. so viel, wie es Ionenpaare erzeugt. In der Tat war die kondensierte Menge noch größer (um ca. 5%), als die Druckabnahme zeigte, weil das Bzl. auch gasförmige Prodd. lieferte, die sich bei -78° noch nicht verflüssigen ließen. Das Kondensationsprod. stellte eine zähe, durchsichtige, grünlichgelbe, scharf riechende M. dar. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 410—15. 1925. Louvain, Univ.)

BIKERMAN.

R. W. Gurney, *Die Zahl der Teilchen in den β -Strahlen-Spektren von Radium B und Radium C*. Die Arbeit bildet einen experimentellen Beitrag zur Frage nach der Natur der kontinuierlichen β -Strahlenspektren von RaB u. RaC. Während ELLIS (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 121; C. 1923. I. 879) annimmt, daß sie primärer Natur sind, die emittierten β -Teilchen also direkt aus dem zerfallenden Kern stammen, vertritt MEITNER (Ztschr. f. Physik 11. 49; C. 1923. I. 999) die Ansicht, daß die β -Teilchen erst sekundär in der Elektronenhülle des Atoms ausgelöst werden, in Wirklichkeit soll nach dieser Auffassung der kontinuierliche Charakter des magnet. Spektrums nur durch eine zu geringe Auflösung vorgetäuscht sein. Vf. untersucht das magnet. Spektrum von RaB u. RaC quantitativ, indem er für jede Geschwindigkeit die Zahl der emittierten Teilchen in einem hinter einem Spalt befindlichen Faradayzylinder mißt. Weitgehende Abänderungen der Vers.-Bedingungen führen den Vf. zu dem Schluß, daß sowohl RaB wie auch RaC ein echtes kontinuierliches β -Strahlenspektrum emittieren. Das kontinuierliche Spektrum von RaB hat sein Maximum bei 170000 V u. seine obere Grenze bei 650000 V, das von RaC besitzt ein Maximum von 400000 V u. eine obere Grenze von 3150000 Volt. Die Geschwindigkeitsverteilungskurven werden für RaB u. RaC angegeben. Die Zahl der (pro zerfallendes Atom) emittierten Elektronen ist größer als eins. Weiter wird die wirkliche Zahl der Elektronen ermittelt, welche in den einzelnen Linien des Linienspektrums von RaB emittiert werden. Daraus ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit, daß eine Kern- γ -Strahlung in einen β -Strahl verwandelt wird, anstatt direkt als γ -Strahlung emittiert zu werden, das Verhältnis 1:7. Schließlich berechnet der Vf. die Wärmewirkung von RaB + C zu 5,6 Cal pro Stunde u. g. Von diesem Wert fallen 1,3 Cal auf RaB u. 4,3 Cal auf RaC. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 109. 540—61. 1925.)

STEINER.

Maurice de Broglie und Jean Thibaud, *Totalreflexion und Änderung des Brechungsindex der X-Strahlen in der Nähe einer Absorptionsunstetigkeit des Spiegels*. Messungen der Totalreflexion von Röntgenstrahlen (α -Linie der K-Serie von Wo, Mo, Cu) an verschiedenen Spiegeln ergaben für den Brechungsindex n mit der Drudeschen Dispersionstheorie übereinstimmende Werte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1034—35. 1925.)

BIKERMAN.

Keivin Burns, *Die roten Neonlinien*. Vf. bestimmt durch eine große Anzahl von Messungen die Wellenlängen der roten Ne-Linien. Durch die erzielte Übereinstimmung u. durch Vergleichung mit den Messungen anderer Autoren wird festgestellt, daß man berechtigt ist, λ in Å. noch mit der 4. Dezimale anzugeben. (Journ. Opt. Soc. America 11. 301—10. 1925.)

KELLERMANN.

Frank R. Weston, *Die Flammenspektren von Kohlenmonoxyd und Wassergas II*. (I. vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 109. 176; C. 1925. II. 2128.) Die früher mitgeteilten Verss. werden mit einer neuen Anordnung wiederholt, die wesentlich lichtstärkere Spektren liefert. Die bisherigen Resultate des Vfs. werden erneut bestätigt. Vf. faßt das Ergebnis seiner beiden Arbeiten dahin zusammen: Bei der Verbrennung von reinem, ungetrocknetem CO in der Flamme verlaufen gleichzeitig

nebeneinander zwei Vorgänge. 1. findet eine direkte Wirkung zwischen CO u. O₂ statt, diese führt zur Ausstrahlung des kontinuierlichen u. Bandenspektrums u. der blauen Flamme. 2. findet eine Rk. zwischen CO u. H₂O statt, die die Emission der Wasserdampflinien zur Folge hat. Bei Zugabe von H₂ zu dem reinen CO wird die 1. Rk. gegenüber der 2. zurückgedrängt. Im Einklang damit steht die Beobachtung, daß die Wasserdampflinien mit steigendem H₂-Zusatz stärker hervortreten, während das kontinuierliche CO-Spektrum zurücktritt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 109. 523—26. 1925.) STEINER.

Ian Sandeman, *Das sekundäre Spektrum des Wasserstoffs bei höheren Drucken*. II. (I. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 108. 607; C. 1925. II. 1930.) Um weitere Regelmäßigkeiten im sekundären Spektrum des Wasserstoffs festzustellen, arbeitete der Vf. wieder mit dem Bogenspektrum des Wasserstoffs bei höheren Drucken. Mit Hilfe dieses Spektrums wurde eine P- u. eine R-Serie ausgewählt, die mit RICHARDSON u. TANAKAS 83 Q zu der P-, Q- u. R-Kombination paßten, u. eng in Übereinstimmung mit dem Kombinationsprinzip standen. Diese Bande ist eine von den vier Banden, deren Nulllinien durch die Rydbergsche Formel gegeben sind, wenn man $n = 6, 7, 8, 9$ setzt; aus einigen schwachen Andeutungen heraus glaubt Vf. bereits auch eine Bande erhalten zu haben, bei der $n = 10$ ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 110. 326—40. St. Andrews, Univ.) HAASE.

F. H. Newman, *Das Spektrum von Kalium bei niedrigen Spannungen*. (Vgl. S. 311.) Mit Hilfe der Elektronenstoßmethode werden bei Spannungen, die unterhalb der Ionisierungsspannung des K liegen, verschiedene Linien des Spektrums angeregt u. in einem Spektrographen beobachtet. Bei 1,9 V tritt nur das 1. Glied der Hauptserie $1s - 1p$, das Dublett λ 7665 u. 7699 Å auf; bei 3,3 V kommt das 2. Glied der Hauptserie $1s - 1p$, λ 4044 u. 4047 Å hinzu, bei 3,9 V erscheint auch das 3. Dublett λ 3447 u. 3448 Å. Bei 3,7 V erscheinen die Dubletts λ 6936, 6965, 6911, 6939 Å, die ebenso wie die anderen Dubletts mit dem benutzten Spektrographen nicht aufgelöst werden konnten; sie gehören der diffusen bzw. scharfen Nebenserie an. Erreicht schließlich die die stoßenden Elektronen beschleunigende Spannung den Wert der Ionisierungsspannung von K, der 4,4 V beträgt, so wird das ganze Spektrum ausgesandt. Die Apparatur wurde auf ca. 245° gehalten, sodaß der K-Dampfdruck im Versuchsraum ungefähr 0,1 mm betrug. Auch schon mit bloßem Auge konnte die Entwicklung des Spektrums mit steigender Spannung beobachtet werden. Bei niedriger Spannung war das Leuchten von rein roter Farbe u. nahm erst bei höheren Voltzahlen die für K charakterist. violette Färbung an. (Philos. Magazine [6] 50. 796—803. 1925.) STEINER.

F. H. Newman, *Das Spektrum des Rubidiums bei niedrigen Spannungen*. Es wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei den Messungen über das Na (vgl. S. 311) die Spannungen bestimmt, bei denen die einzelnen Linien auftreten. Die das metall. Rb enthaltende Röhre wird auf 150° angeheizt u. das Rb einem Elektronenbombardement ausgesetzt. Das gefundene Potential wurde durch die Best. des theoret. Ionisationspotentials jeweils korrigiert. Es erschienen bei 1,7 V das Dublett λ 7948 u. 7800, hierauf wurde das Potential sofort auf 3,2 V gesteigert, wobei λ 4216 u. 4202 sichtbar wurden, während in dem Zwischenraum bereits λ 15290, 14754, 13667 u. 13237 erschienen waren. Bei 3,6 V trat λ 7758 u. 7619, sowie 7408 u. 7280, u. 3592 u. 3587 auf. Bei 4,2 V war das Spektrum vollkommen. Die Spektrallinien erscheinen also schon, ehe das Ionisationspotential (4,16 V) erreicht ist. (Philos. Magazine [6] 50. 1276—82. 1925.) ENSZLIN.

W. C. Mc Quarrie, *Notiz über die Spektren von Silicium und Aluminium*. Von dem Spektrum des Si sind zwar zahlreiche Linien bekannt, doch ließen sich bisher die Linien des neutralen Atoms nicht in ein Serienschema einordnen. Vf. erhält das Absorptionsspektrum von Si, da Si-Dampf sich nur schwer erzeugen läßt, mittels

der Methode des Unterwasserfunkens. Bei ihm erscheinen häufig, wie besonders eingehend von E. BLOCH u. L. BLOCH (Journ. de Physique et le Radium [6] 3. 309; C. 1923. III. 343) gezeigt wurde, die Linien des Elektrodenmetalls umgekehrt, also in Absorption, u. zwar handelt es sich bei diesen Linien stets um die Bogenlinien. Als Elektrodenmaterial benutzt der Vf. eine Legierung von 23% Si u. 77% Al. Vom Si wurde in Absorption beobachtet nur das pp' -Multipllett von λ 2528-516 bis 2506-659 Å, das erste Glied der scharfen Nebenserie 2881-585 Å erschien dagegen in Emission oder allenfalls asymmetr. umgekehrt. Unter besonderen Bedingungen wurden außer den von L. BLOCH u. E. BLOCH angegebenen Linien noch 12 weitere Absorptionslinien aufgefunden, die in einer Tabelle zusammengestellt sind. (Philos. Magazine [6] 50. 819—21. 1925.)

STEINER.

R. W. Wood, *Feinstruktur, Absorption und Zeemaneffekt der Quecksilberlinie 2536*. Bei der Bedeutung, die der Hg-Linie 2536 in der Atomphysik zukommt, hält es Vf. für wünschenswert, ihre experimentelle Unters. möglichst vollständig zu Ende zu führen. Vf. beschreibt zunächst die benutzten Apparate. Es wurden 3 verschiedene Typen von Hg-Lampen verwendet. Vf. legt besonders Sorgfalt darauf, die Selbstumkehr der Linien zu vermeiden; zu diesem Zweck wird durch einen Magneten die Entladung an die Wand des Lampenrohrs gedrückt, da die Kühlung der Lampe allein nicht ausreicht. Die Feinstruktur wird mit zwei gekreuzten Lummer-Gehrcke-Platten aus Quarz im polarisierten Licht der Linie untersucht. Die Hg-Linie 2536 besteht aus 5 Komponenten, die ungefähr gleiche Intensität u. die folgenden Abstände haben: 0,014; 0,010; 0,011 u. 0,011 Å. Bringt man zwischen Lampe u. Interferenzplatten ein mit Hg-Dampf gefülltes Absorptionsrohr, so erscheinen statt der 5 nunmehr 10 Interferenzpunkte; die Mitte jeder der 5 Komponenten wird also ungefähr im gleichen Betrage absorbiert. Die von dem Resultat des Vf. abweichenden Angaben von NAGAOKA (Japan. Journ. of Physics 2. 121; C. 1924. II. 1890) über die Feinstruktur finden ihre Erklärung darin, daß bei dem von NAGAOKA benutzten Lampenmodell Selbstumkehr nicht vermieden war, diese führt zu einer Verdoppelung der Interferenzpunkte u., wenn diese breit sind, zu einer teilweisen Verschmelzung von 2 Punkten, die zu verschiedenen Linien gehören. Die Struktur wird dann vollständig entstellt. Durch Zusatz von N₂ von 30 mm Druck zu Hg-Dampf, dessen D. der Temp. von 0° entspricht, wird die Absorption der Linie 2536 ungefähr um das zehnfache verbreitert. Die Unters. der Linie 2536 im Magnetfeld führte zu großen experimentellen Schwierigkeiten. In Emission wird nur die Komponente 1 aufgespalten, während die anderen Komponenten einfach bleiben. In Absorption liegen die Verhältnisse komplizierter. Ihre eingehende Unters. u. Deutung sind einer weiteren Arbeit vorbehalten. (Philos. Magazine [6] 50. 761—74. 1925.)

STEINER.

R. W. Wood, *Optische Anregung des Quecksilberspektrums mit kontrollierten Bahnübergängen der Elektronen*. Die Arbeit bildet die ausführliche Darstellung einer früheren vorläufigen Mitteilung (Proc. Royal Soc. London, Serie A 106. 679; C. 1925. I. 1383). Besonders zu erwähnen ist, daß das Licht der die Resonanzstrahlung erregenden Lampe auch durch ein Cl₂-Filter homogen gemacht wurde. Ferner wird der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Intensitätsverhältnisse der opt. angeregten Linien eingehender untersucht. Das Anlegen eines Magnetfeldes an die Hg-Lampe verhindert die Selbstumkehr der Linie 2536 u. erhöht damit ihre Absorption im Resonanzgefäß. Die Zahl der Übergänge $1S - 2p$, wird also vermehrt. Dies bewirkt nun eine Änderung der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Linien in dem opt. angeregten Hg-Dampf. Vf. findet, daß die Intensität von 2356 Å. sich vervierfacht, die der anderen Linien sich verachtfacht; die Intensität von 3650 Å. steigt sogar auf das sechzehnfache. (Philos. Magazine [6] 50. 774—96. 1925.)

STEINER.

W. Jevons, *Das Bandenspektrum von Zinnmonochlorid unter Darlegung von Isotopieeffekten*. Zu diesen Verss. diente im großen u. ganzen die bereits früher (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 106. 174; C. 1924. II. 1559) beschriebene Anordnung. Das Spektrum der durch unkondensierte Entladung entstehenden Linien u. Banden wurde mit einem Quarzspektrographen aufgenommen. Es ergab sich, daß es möglich war, die Mehrzahl der Hauptlinien der neuen Zinnchloridbanden in zwei Systeme zu ordnen, die Quantenzahlen der Banden jeden Systems zu bezeichnen, diese mit Bestimmtheit dem *Zinnmonochlorid*, SnCl, zuzuschreiben, den Isotopieeffekt des Chlors u. in wesentlich schwächerem Ausmaße den des Zinns, der viel komplizierter ist, zu erkennen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 110. 365—90. Woolwich, Coll.) HAASE.

Henry G. de Laszlo, *Die Absorptionsspektren und Aktivierungsstufen von Naphthalin und einigen Methylderivaten*. Es werden die Absorptionsspektren des *Naphthalins* u. einiger Methylderiv. untersucht. — Daraus ergibt sich beim *Naphthalin*, daß man fünf Elektronenzustände des Mol. unterscheiden kann. Diesen verschiedenen Elektronenübergängen entsprechen die Absorption im Ultrarot, im Sichtbaren u. im Ultraviolet, sowie die Emission bei der Kathodenluminescenz u. Fluorescenz. Das *Naphthalindampfspektrum* besteht aus einem Gebiet scharfer Banden mit Feinstruktur (λ 3200—2820 Å) u. aus einem Gebiet kontinuierlicher, strukturloser Banden (λ = 2820 bis 2500 Å). Oberhalb λ = 2820 werden die Banden kontinuierlich u. verschwommen, was einer Veränderung im Mol. entspricht, „Prädissoziationszustand“. Die Intensität der Absorption steigt sehr schnell mit jeder weiteren Anregungsstufe des Mol. In Lsg. sind die Banden im ersten Teil scharf u. schmal, im zweiten breit u. verschwommen. — Die Atomschwingungen im *Naphthalinmol.* sind durch folgende charakterist. Perioden gegeben: α = 474,4 cm⁻¹, β = 203,4 cm⁻¹, γ = 62,7 cm⁻¹. Die Konstanten α u. β erscheinen wieder in dem ultraroten Absorptionsspektrum, was als Beweis für ihre Richtigkeit gelten kann. Die Hauptfrequenz α beträgt etwa die Hälfte von der des Bzl. — Die Feinstruktur einiger ultravioletter *Naphthalindampfbanden* kann man in eine Summe dreier Parabeln zerlegen. Das nach der klass. Theorie für symmetr. Kreisel daraus berechnete Trägheitsmoment ist zu klein ($3,45 \cdot 10^{-40}$). Es wird die Hypothese aufgestellt, daß bei solchen Molekeln die Übergänge bei Rotationsanregung mehreren Quanten entsprechen, so daß das Trägheitsmoment ein Vielfaches des obigen Wertes wäre. Es wird auf $96,10 \cdot 10^{-40}$ g/qcm geschätzt; daraus wird für das Bragg'sche *Naphthalinmodell* eine Entfernung der C-Atome voneinander berechnet, die kleiner ist als 1 Å u. kleiner als die von BRAGG angenommene (1,54 Å). Sie ist so klein, daß die äußeren Elektronenbahnen mehrere C-Kerne umkreisen können. — Es besteht ein deutlicher Unterschied zwischen den Absorptionsspektren des α - u. β -*Methylnaphthalins*. Die Spektren der β -Verb. enthalten, wie das des *Naphthalins*, 2 Teile, von denen der erste stark, der zweite weniger — im Vergleich zu *Naphthalin* — nach Rot verschoben ist. Für die α -Verb. ist die Verschiebung im ersten Teil schwächer als im zweiten. — Die Hexanlösungsspektren sind gegenüber den Dampfspektren nach Rot verschoben. — Die CH₃-Gruppe wirkt verschmelzend auf die Struktur des Spektrums. Bei den *Dimethylnaphthalinen* sind alle Banden des zweiten Teils in eine zusammengeflossen. Beim 2,6- u. 2,7-*Dimethylnaphthalin* besitzt 2,6 sehr ausgeprägte Banden u. ist darin mit dem p-Xylol vergleichbar. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 369—414. 1925. Zürich, Univ.) LASCH.

B. H. Carroll, *Die photochemische Oxydation von Leukobasen*. Die photochem. Oxydation von *leuko-Malachitgrün*, *leuko-Brilliantgrün*, *leuko-Lichtgrün* (Kondensationsprod. von Benzyläthylanilin u. Benzaldehyd) u. *leuko-Furfuroldgrün* (Kondensationsprod. von Dimethylanilin u. Furfurold) in Kolloidum ist der Lichtintensität proportional; eine Induktionsperiode tritt nicht auf. Wegen der schnellen Oxydation auch im Dunkeln sind die Leukobasenfärbungen für photograph. Zwecke nicht geeignet. Zusatz von Säure setzt die Geschwindigkeit der Dunkel- u. der Lichttr. herab, Zusatz

von Basen, besonders heterocycl. u. aliphat. Amino, z. B. *Chinolin*, erhöht beide in gleichem Maße, Salpetersäureester wie *Hexanitromannit* letztere stärker als erstere. Die Beständigkeit der Leukobasen wächst mit steigendem Mol.-Gew. der an den Amino-N gebundenen Gruppe. Nach dem Trocknen der Filme nimmt die Empfindlichkeit noch eine Zeitlang zu. (Journ. Physical Chem. 30. 130—33.) KRÜGER.

A. R. Olson und C. H. Meyers, *Die Polymerisation und Hydrierung von Äthylen mittels angeregter Quecksilberatome*. Vff. setzen Äthylen u. ein Gemisch von C_2H_4 u. H_2 bei Ggw. von Hg dem Licht einer Quarzquecksilberbogenlampe aus. Bei reinem C_2H_4 trat keine Rk. ein, wenn die Linie 2536 Å im Bogen umgekehrt war, was durch einen Magneten verhindert wurde. Beim Beginn des Vers. nimmt der Druck zu, dann ab. In keinem Falle erreichte der Druck den Wert Null, es tritt also keine vollständige Polymerisation ein. Der Enddruck entspricht ungefähr der Druckzunahme zu Beginn des Vers., die etwa 25% des Anfangsdrucks beträgt. Neben dem irisierenden festen Polymerisationsprod. hatte sich wahrscheinlich C_2H_6 gebildet. Bei der Rk. von C_2H_4 mit H_2 , die ebenfalls nur bei Anwesenheit der Linie 2536 Å stattfand, ist bei allen Drucken der Enddruck gleich dem Anfangsdruck des H_2 . Die Anfangsgeschwindigkeit der Rk. ist proportional der Quadratwurzel aus dem H_2 -Druck. Demnach findet nicht die Rk. $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ statt, sondern die primäre Rk. ist $Hg^* + H_2 = Hg + 2H$ + kinet. Energie (* = angeregt). Die Resonanz des Hg-Atoms entspricht 4,9 V, die Dissoziation von H_2 3,1 Volt. Die überschüssige Energie wird zwischen Hg u. H nach dem Momentensatz verteilt. Der atomare H diffundiert aus dem Gebiet, in dem er gebildet wird, u. die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt die Geschwindigkeit der Druckabnahme. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 389—96. Berkeley [Cal.], Univ.) JOS.

W. Krauß, *Einige Beiträge zur Kenntnis des optischen Verhaltens der Tonerdefasern*. Die Doppelbrechung gewachsener Tonerdefasern, die mit Fl. von verschiedenem Brechungsindex n imbibiert werden, hat im weißen Licht bei $n = 1,52—1,54$ ein Minimum; die nach dem Verschwinden der Stäbendoppelbrechung übrigbleibende Doppelbrechung ist positiv in bezug auf die Wachstumsrichtung der Fasern. Die Restdoppelbrechung ist sehr gering u. nur an dickeren Schichten feststellbar; ihr Vorsprung ist noch ungeklärt, da die Röntgenaufnahme von Fasertonerde auf amorphe Teilchen hinweist. *Wachs, Paraffin, Stearin, Cetylalkohol u. Cholesterin* lassen sich aus ihren Schmelzen, *Cumarin, p-Kresol u. Narcein* durch Krystallisation aus ihren Lsgg. in submkr. Krystallen, die durch die Struktur der Tonerdefasern orientiert werden, in die Zwischenräume der Fasern einlagern; Ggw. von Cumarin u. p-Kresol ergibt Erhöhung der Doppelbrechung ohne Änderung des Vorzeichens, die der übrigen Stoffe negative Gesamtdoppelbrechung in bezug auf die Längsrichtung der Tonerdefasern. Die eingelagerten Stoffe ordnen sich demnach mit ihrer Längsrichtung parallel der Wachstumsrichtung der Fasern. Präparate von gewachsener Tonerde + Cetylalkohol, aus denen erstere durch HCl herausgelöst wurde, zeigen positive Doppelbrechung in bezug auf die Längsrichtung. Die Färbungen von Tonerdefasern mit *Kongorot u. Methylenblau* sind dichroit., diejenige mit *Berliner Blau* nicht. Einlagerung von J_2 in die Fasern bewirkt Erhöhung der Doppelbrechung. Beim Behandeln der Präparate von Tonerde + Cetylalkohol bzw. Tonerde + Narcein mit wss. J-Lsg. werden nur die eingelagerten Krystalle gefärbt, ihre opt. Eigenschaften bestimmen den Charakter des auftretenden Dichroismus. Dichroit. Färbungen der Fasern mit *Hg, Ag u. Au* lassen sich nach verschiedenen Methoden herstellen; durch die Färbung mit *Ag u. Au* findet Herabsetzung der Doppelbrechung statt; der Charakter der durch Hg bewirkten Änderung der Doppelbrechung konnte nicht bestimmt werden. (Kolloidchem. Beihefte 21. 282—304. Jena, Univ.) KRÜGER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Heinz Schmidt, *Über die elektrolytische Abscheidung von kohlenstoffhaltigem Eisen aus seinen Komplexverbindungen mit Carbonsäuren*. Die von SONTAG (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 333; C. 1924. II. 917) ausgeführten Unterss. über die Abscheidung kohlenstoffhaltigen Eisens aus Oxalat, Glykolat u. Succinat werden auch auf Carbonat, Citrat u. Tartrat quantitativ ausgedehnt, für Succinat erweitert u. als neu Formiat u. Acetat in den Bereich der Unterss. gezogen. Die Verss. mit Butyrat mißlingen. Die Bedingungen u. Ergebnisse sind in Tabellen enthalten. Es wurden nur die NH₄-Salze bzw. ihre Komplexe, deren Lsgg. durch Vermischen des Salzes mit der Säure mit Eisensulfat oder -chlorid erhalten werden, in Betracht gezogen. Quantitativ wurde die C-Mitabscheidung folgendermaßen bestimmt: Die komplexen Verbb. wurden der Elektrolyse unterworfen u. in dem auf einer Eisenkathode bekannten C-Gehalts gewonnenen Metall-Nd. durch Verbrennung im O₂-Strom der Gesamtkohlenstoffgehalt bestimmt. Der C im Fe ist hauptsächlich in einer Form vorhanden, die sich durch verd. Säuren unter B. kohlenstoffhaltiger Gase zersetzt. Durch Zersetzungsspannungen konnten keine Red. oder Abscheidung unbekannter Ionen (z. B. ionisierten C) nachgewiesen werden. Es wurden auch keinerlei sonstige Abbauprodukte festgestellt mit Ausnahme der minimalen Red. von Oxalat u. Formiat. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 33—41.)

SITTIG.

S. Glasstone, *Überspannung und Oberflächenkräfte an der Bleikathode*. (Vgl. Trans. Faraday Soc. 19. 808; C. 1924. II. 1444.) Vf. untersucht den Einfluß der *Oberflächen-spannung* des Elektrolyten auf die *Überspannung* einer *Pb-Kathode*, indem die *Oberflächen-spannung* durch Zusatz bathoton. Substanzen, wie A., Methylalkohol, Essigsäure, *i-Buttersäure*, *i-Butylalkohol* u. *i-Amylalkohol*, variiert wurde. Drei Typen von Elektrolyten dienten zur Unters. 1. H₂SO₄-Lsgg., die etwa 1 g-Äquivalent pro l enthielten; 2. Pufferlsg., in denen p_H von 3—11 variiert wurde, u. 3. NaOH-Lsgg., die 1 g-Äquivalent pro l enthielten. Es wurde gefunden, daß Zusatz von A., Methylalkohol oder Essigsäure zu wss. Lsgg. mit verschiedener [H⁺] nicht nur die *Oberflächen-spannung* sondern auch die *Überspannung* erniedrigt. Substanzen, welche in W. wenig l. sind u. die *Oberflächen-spannung* erniedrigen, wie *i-Buttersäure* u. *i-Amylalkohol*, bewirken anfangs ein Zunehmen der *Überspannung* der *Pb-Kathode*, bei Zusatz größerer Mengen tritt dann wieder ein Abfall der *Überspannung* ein. Zur vollständigen Theorie der *Überspannung* müssen auch die *Oberflächenkräfte*, die an der *Blasenbildung* beteiligt sind, mit herangezogen werden. (Trans. Faraday Soc. 21. 36—41. 1925. Exeter, Univ. Coll.)

JOSEPHY.

David Stockdale, *Die Allotropie des Zinks*. Tauchen 2 Elektroden desselben Metalles von konstanter Temperaturdifferenz in einen geeigneten Elektrolyten, so erfährt die EK. bei Temperatursteigerung eine plötzliche Änderung, wenn bei einer der beiden Elektroden isotrope Umwandlung eintritt. Vf. versucht dieses Prinzip zur Bestätigung des von BINGHAM (Journ. Inst. Metals 24. 333; C. 1921. I. 348) gefundenen Umwandlungspunktes des Zn zu verwenden. Die Elektroden befanden sich in den Schenkeln eines elektr. heizbaren U-Rohres, als Elektrolyt diente ein Gemisch von ZnCl₂, Zn-Oxychlorid u. 10% ZnBr₂. Wegen apparativer Schwierigkeiten waren die Messungen nicht besonders zuverlässig, machen aber die Existenz eines Umwandlungspunktes bei ca. 315° wahrscheinlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 127. 2951—56. 1925. Cambridge, Univ.)

KRÜGER.

Alfred Francis Joseph und **Henry Bowen Oakley**, *Die Wirkung von Kieselsäure auf Elektrolyte*. II. (I. vgl. JOSEPH u. HANCOCK, Journ. Chem. Soc. London 123. 2022. 1923; C. 1924. I. 1646.) Vf. ermitteln in *Wasserglaslsgg.* mit verschiedenen Zusätzen von HCl bzw. NaOH die [OH⁻] durch p_H-Messung u. finden die Na-Silicatkonz. als Differenz aus [Gesamt-Na] u. [NaCl] bzw. [OH⁻]. Wird das durch SiO₂

neutralisierte Na_2O gegen die pH aufgetragen, so entsteht eine Kurve mit einem deutlichen Knick bei $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$; für die 1. Dissoziationskonstante der Kieselsäure ergibt sich ca. 10^{-10} , für die 2. ca. 10^{-12} . Bei Behandlung von SiO_2 mit Lsgg. von NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit SiO_2 tritt sofort Neutralisation der Base ein, indem zunächst an der SiO_2 -Oberfläche festes Silicat gebildet wird, das dann unter teilweiser Hydrolyse in Lsg. geht; der Umfang der Rk. hängt von der Art u. Konz. der Base, der Menge u. Feinheit des SiO_2 u. der Löslichkeit des betreffenden Silicates ab. Bei NaOH u. KOH ist die B. von festem Silicat sehr gering u. annähernd proportional der SiO_2 -Menge, Ba-Silicat geht dagegen nur zu 50%, Ca-Silicat gar nicht in Lsg. NaCl -Zusatz erhöht die Menge von festem Silicat. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2813—18. 1925. Chartum, Wellcome Tropical Research Lab.) KRÜGER.

James Colvin, *Das Ionenaktivitätsprodukt von Wasser in Glycerin-Wasser-Gemischen*. Die Aktivitäten von H^+ u. OH' in $1/100$ -n. NaOH -Lsgg. mit verschiedenem Glycerin-gehalt bis 40% werden bei 25° mit Hilfe der EKK. der Ketten $(\text{Pt}) | \text{H}_2, 1/100$ -n. NaOH , Glycerin | gesätt. $\text{KCl} | \text{n. KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ u. $\text{Hg} | \text{HgO}, 1/100$ -n. NaOH , Glycerin | gesätt. $\text{KCl} | \text{n. KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ bestimmt u. daraus das Ionenaktivitätsprod. von W. in den Gemischen berechnet; für die EK. der Kette $\text{Hg} | \text{HgO}, 1/10$ -n. $\text{KOH} | \text{gesätt. KCl} | \text{n. KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ bei 25° ergibt sich 0,1178 Volt. Mit steigendem Glycerin-gehalt sinkt die Aktivität der OH' u. wächst die Aktivität der H^+ , Dissoziationskonstante u. Ionenaktivitätsprod. des W. bleiben konstant. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2788—92. 1925. Liverpool, Univ.) KRÜGER.

Herbert S. Harned, *Der Aktivitätskoeffizient von Chlorwasserstoffsäure in konzentrierten Lösungen starker Elektrolyte*. Die EKK. von Zellen vom Typus $\text{H}_2 | \text{HCl} (m_1), \text{MCl} (m_2) | \text{HgCl} | \text{Hg}$ wurden bei konstantem $(m_1 + m_2)$ gemessen. Die Reproduzierbarkeit der Resultate ist abhängig von der Herst. der H-Elektroden. Um genaue u. reproduzierbare Werte zu erhalten, mußte die Elektrode sofort nach dem Platinierten u. Waschen mit dest. W. in die H-Atmosphäre der Zelle gebracht werden. Die Elektrode mußte mit einer dünnen Schicht von Pt-Schwarz bedeckt sein, was durch Elektrolyse einer Lsg. von H_2PtCl_6 (mit 0,5 g Pt in 100 cem Lsg.) in einer Min. mit einer Stromdichte von 0,3 Amp. pro qcm Kathodenoberfläche erzielt wurde. Mit dickeren Schichten Pt-Schwarz wurden weniger gute Resultate erhalten, insofern sind auch die früheren Unterss. des Vf. nicht genau genug (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1808; C. 1921. I. 719. HARNED u. BRUMBAUGH, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2729; C. 1923. I. 806). Als Elektrolyte dienen KCl , NaCl , LiCl . Die meisten Messungen sind innerhalb $\pm 0,2$ mV genau, bei einigen beträgt die Fehlergrenze $\pm 0,5$ mV, was einem Fehler von 1% beim Aktivitätskoeffizienten entspricht. Die Messungen ergeben, daß sich der log des Aktivitätskoeffizienten von HCl bei konstanter Gesamtkonz. bis zu $m_1 + m_2 = 3$ -mol. linear mit der Säurekonz. ändert. Das besagt, daß in einem Gemisch bei gegebener Gesamtkonz. der log des Aktivitätskoeffizienten eines ein-einwertigen Elektrolyten eine lineare Funktion seiner Konz. ist. Für hohe Konz. ist dieses nur ein Näherungssatz, der für niedrige Konz. genau ist. — Die Ergebnisse des Vf., sowie die von BRÖNSTED u. LA MER in sehr verd. wss. Lsgg. u. die von NOYES u. BAXTER in verd. nicht-wss. Lsgg. u. die Berechnungen von SCATCHARD für konz. Lsgg. in nicht-wss. Lösungsm. liefern eine überraschend genaue Bestätigung der Theorie von DEBYE u. HÜCKEL. Vf. zeigt ferner, wie mit Hilfe dieser Theorie umgekehrt auch die Aktivitätskoeffizienten der Salze aus dem Gemisch berechnet werden können. Die Rechnung wird sowohl an den ein-einwertigen Elektrolyten NaCl , KCl , LiCl als auch an den zwei-einwertigen Salzen BaCl_2 , SrCl_2 u. CaCl_2 u. an HCl im Gemisch mit den Erdalkalichloriden durchgeführt. Rechnung u. Beobachtung (vgl. LUCASSE, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 743; C. 1925. I. 2293) stimmen ausgezeichnet überein. — Auf Lsgg. von Alkalihydroxyden kann die Theorie von DEBYE u. HÜCKEL allerdings nicht ohne Einführung eines neuen Faktors

angewandt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 326—42. Philadelphia [Penns.], Univ.) JOSEPHY.

Thomas Kerfoot Brownson und **Frank Maurice Cray**, *Die elektrische Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff und Chlorkalium in Wasser und Aceton-Wassergemischen*. Die Leitfähigkeit von HCl u. KCl in Aceton-Wassergemischen mit 5—100% W. bei Verd. von 10 bezw. 50—10000 l pro Mol wird bei 20° u. 25 gemessen u. die Äquivalentleitfähigkeit λ_{∞} nach der Methode von WASHBURN (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 122; C. **1918**. I. 1118) berechnet. Katalyt. Zers. des Acetons durch das Pt-Schwarz der Elektrode findet nicht statt. λ_{∞} von HCl ist in Gemischen von hohem Acetongehalt nur wenig verschieden von derjenigen von KCl, sie nimmt bis zu einem Minimum bei 85 Vol.-% Aceton ab u. dann wieder etwas zu. λ_{∞} von KCl hat ein Minimum bei 40 Vol.-% W.; bei kleineren Verd. ν rückt das Minimum nach höherem Acetongehalt u. fehlt für $\nu \cong 100$ ganz. Der Einfluß der Temp. auf den Dissoziationsgrad steigt mit Acetongehalt u. Elektrolytkonz. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gilt nicht, doch sind in den acetonreichen Gemischen die Abweichungen nur gering. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2923—35. 1925. Woolwich, Roy. Arsenal.) KRÜGER.

T. E. Phipps, **W. D. Lansing** und **T. G. Cooke**, *Temperatur-Leitfähigkeitskurven fester Salze*. I. *Die Halogenide von Natrium*. Die elektr. Leitfähigkeit der festen Na-Halogenide wurde über ein großes Temp.-Intervall gemessen. Die pulverisierten Kristalle wurden unter starkem Druck zu semitransparenten Platten gepreßt. Beim NaCl stimmte die Leitfähigkeit solcher Platten sehr gut mit der von natürlichen Kristallen überein. Für NaCl, NaBr, NaJ u. NaF wird die Temp.-Abhängigkeit der spezif. Leitfähigkeit κ durch Kurven mit $1/T \times 10^5$ als Abscisse u. $\log \kappa$ als Ordinate veranschaulicht. Diese Kurven setzen sich aus Geradenstücken zusammen, die bei verschiedenen Temp.-Punkten ihre Richtung ändern. Es wird angenommen, daß in dem niederen Temp.-Gebiet (zwischen Zimmertemp. u. ca. 400°) nur das Na-Ion den Strom leitet, daß aber bei höheren Temp. beide Ionen gleichzeitig leiten. Beim NaF mit dem hohen F. bei 992° deutet die Leitfähigkeitskurve darauf hin, daß sich das F-Ion unterhalb 800° nicht an der Stromleitung beteiligt. Beim NaJ u. NaF findet bei Temp., die noch weit unter dem F. dieser Salze liegen, ein abnormes Anwachsen der Leitfähigkeit statt, was bei NaCl u. NaBr nicht beobachtet wurde. — Vff. stellen eine Beziehung auf zwischen der Richtung der Leitfähigkeitskurve u. der Herauslosarbeit eines Ions aus dem Gitter u. berechnen die Werte für diese Arbeit. Es wurde gefunden, daß diese Arbeit in nahem Zusammenhang steht mit dem natürlichen Quant des Krystals, das sich aus den spez. Wärmedaten ergibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 112—25. Urbana [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

Herbert S. Harned und **Frank Evans Swindells**, *Der Aktivitätskoeffizient von Lithiumhydroxyd in Wasser und in wässerigen Lithiumchloridlösungen und die Dissoziation von Wasser in Lithiumchloridlösungen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 676. 930; C. **1925**. I. 2293. II. 142). Vff. messen die EKK. der Ketten: $H_2 | LiOH(m_2) | Li_xHg | LiOH(m_1) | H_2$; $H_2 | LiOH(m_0), LiCl(m) | Li_xHg | LiOH(m_0) | H_2$; $H_2 | HCl(m_0), LiCl(m) | AgCl | Ag$ u. berechnen daraus die Aktivitätskoeffizienten von LiOH in W. u. in wss. LiCl-Lsgg. verschiedener Konz. Die Daten sind tabellar. zusammengestellt. Ein Vergleich der Aktivitätskoeffizientenkurven (Abscisse:Konz.) von LiOH, KOH, NaOH lehrt, daß bei einer gegebenen Konz. die Aktivitätskoeffizienten in der Reihenfolge Li, Na, K zunehmen, während für die Chloride die entgegengesetzte Beziehung gilt. — Die Berechnung des Ionenaktivitätskoeffizienten u. der Ionenkonz. von W. in LiCl-Lsgg. zeigt, daß bei höheren Konz. (oberhalb 0,03 mol.) LiCl eine viel stärkere Dissoziation des W. bewirkt als NaCl u. KCl. Bei einer Konz. von 1,0-mol. LiCl-Lsg. ist die Dissoziation des W. am größten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 126—35. Philadelphia [Penns.], Univ.) JOSEPHY.

Michiharu Mizutani, *Die Dissoziation der schwachen Elektrolyte in wässrig-alkoholischen Lösungen.* III. u. IV. Mitt. (II. vgl. S. 26.) III. *Die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Alkoholempfindlichkeit der zweibasischen Säuren in Äthylalkohol.* Es werden die Messungen der im Sinne des Vf. reduzierten Dissoziationskonstanten für wss.-alkoh. Lsgg. auf die zweibas. Säuren ausgedehnt. Das p_H , welches in einer Lsg. von 0,02 Mol/l der betreffenden Säure mit 0,01 Mol NaOH bezw. mit 0,03 Mol NaOH in der wss.-alkoh. Lsg. gemessen wird, wird als erste, bezw. zweite logarithm. Dissoziationskonstante bezeichnet. $K = [H^+] \frac{[\text{Säure-Ionen}]/[\text{undissoz. Säure}]}{[\text{freie Säure}] - [H^+]}$. Bei stärkeren Säuren lautet die Formel $K = [H^+] \frac{[\text{Na-Salz}] + [H^+] }{[\text{freie Säure}] - [H^+]}$. Es wurden untersucht: *Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Apfelsäure, Fumarsäure, Maleinsäure u. o-Phthalsäure.* Das Ergebnis der Messungen war folgendes: Befinden sich beide Carboxylgruppen räumlich weit voneinander, so behalten sie angenähert ihre Selbständigkeit. Die A.-Empfindlichkeit beider Konstanten ist ziemlich dieselbe, u. zwar dieselbe wie die der zugehörigen einbas. Säuren. Je näher beide Carboxylgruppen sich innerhalb des Mol. befinden, um so stärker sind die Abweichungen von dieser Regel, u. zwar wird in diesem Falle die erste Konstante weniger, die zweite stärker A.-empfindlich als für die entsprechenden einbas. Säuren zu erwarten wäre. — Als Ergänzung der vorigen Mitt. werden noch die einbas. Säuren *Glykolsäure u. Chloressigsäure* untersucht. Der Unterschied der beiden ist in demselben Sinne wie der von *Milchsäure u. Propionsäure.* Die A.-Empfindlichkeit wird durch die Hydroxylgruppe bezw. Einführung von Cl nur wenig verringert. Die absol. Größe der Konstante steht in keiner erkennbaren Beziehung zu ihrer A.-Empfindlichkeit. — Zum Vergleich wurden noch *Phenol, Resorcin u. p-Chlorphenol* untersucht. Die Unterschiede in der A.-Empfindlichkeit zwischen Phenol u. Resorcin sind nicht groß. Der Einfluß des Cl ist aber deutlich u. in demselben Sinne wie bei der Essigsäure.

IV. *Die Dissoziation der schwachen Elektrolyte in Methylalkohol.* Die Vers.-Anordnung war dieselbe wie für Äthylalkohol. Von einbas. Säuren wurden untersucht: *Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, i-Valeriansäure, Milchsäure, Glykolsäure, Salicylsäure, Benzoesäure, Monochloressigsäure.* Ferner *Phenol, Resorcin, p-Chlorphenol.* Das allgemeine Resultat ist, daß der Einfluß des Methylalkohols dem Sinne nach gleich ist dem des A., nur kleiner. Ebenso ändert sich der Einfluß der Einführung von OH-Gruppen u. Cl in demselben Sinne, aber geringer als bei A. Nur die Alkoholempfindlichkeit der Phenole ist in A. besonders stark, in Methylalkohol schwach. Von zweibas. Säuren wurden untersucht: *Malonsäure, Bernsteinsäure, o-Phthalsäure, Apfelsäure, Fumarsäure, Maleinsäure.* Auch hier ist der Einfluß des Methylalkohols überall etwas kleiner als der des A., die Wrkg. aber sehr ähnlich. Es wurden noch folgende Basen untersucht: *NH₃, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin, Anilin, Methylanilin, Dimethylanilin, Pyridin u. o-Toluidin.* Wie bei A. ist die Steilheit der Kurven viel geringer als für die Säuren. Bei den alkylierten Aminen u. Anilinen wird der Unterschied der Wrkg. von Methylalkohol u. A. deutlicher mit dem Grad der Alkylierung. — Im allgemeinen ist die Wrkg. des Alkoholgehalts der Lsg. auf verschiedene Säuren gleichförmig. Durch einen bestimmten Alkoholgehalt wird die „reduzierte Dissoziationskonstante“ für alle Säuren um etwa denselben Betrag verkleinert, was besagt, daß der Aktivitätsfaktor der undissoziierten Molekeln stärker verkleinert wird als der der Ionen. Das ist nur eine andere Ausdrucksweise dafür, daß im allgemeinen die freien Säuren in Alkohol leichter l. sind als in W., ihre Alkalisalze aber nicht. Entsprechend ist es für die Basen u. ihre Chlorhydrate der Fall. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 318—26. 327—41. 1925. Nagoya, Japan, Biochem. Inst. d. Aichi-Medizin. Univ.)

LASCH.

Paule Collet, *Über den konstanten Paramagnetismus der Lösungen.* (Vgl. WEISS u. COLLET, C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2146; C. 1924. II. 810). Die temperaturunabhängige (14—50°) paramagnet. Suszeptibilität des gel. $K_2Cr_2O_7$ führt zur

atomaren Suszeptibilität χ von Cr gleich $63,3 \cdot 10^{-6}$. Die letztere fällt mit der χ von Cr in festem $K_2Cr_2O_7$ (12—90°) zusammen. χ von Co in gel. Luteokobaltchlorid ergibt sich zu $14,4 \cdot 10^{-6}$, gleichfalls temperaturunabhängig (14—50°). (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1057—58. 1925.)

BIKERMAN.

W. J. de Haas, G. J. Sizoo und H. Kamerlingh Onnes, *Über die magnetische Störung der Supraleitung bei Quecksilber*. II. (I. vgl. S. 1945.) Vff. setzen ihre Verss. fort ausgehend von der Annahme, daß der Charakter der Hysteresisschleife durch den Krystallisationszustand der kleinen Widerstände bestimmt wird. Es wird hierbei die Vorstellung entwickelt, daß infolge der langsamen Abkühlung in der Capillaren Einkristalldrahtstückchen entstehen, u. daß das Auftreten eines Sprunges die Folge des plötzlichen Supraleitendwerdens eines solchen Krystalles ist. In Zusammenfassung ergibt sich, daß, falls man einen Supraleiter in einem von Anfang an genügend starken Magnetfeld mißt, die Widerstandskurve eines Supraleiters als Funktion der Temp. keine Anomalien zeigt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 1321—34. 1925.)

K. WOLF.

P. Laffitte, *Experimentelle Untersuchungen über die Explosions- und Stoßwelle*. Zusammenfassung der bereits referierten Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1392. 177. 178. 178. 1277. 2176. 179. 1394; C. 1923. III. 1200. 1381. 1924. II. 1303. 1557. 1925. I. 1350) des Vfs. über die Bildung u. Fortpflanzung der Explosions- u. Stoßwelle u. die Spektrographie der Explosionen. (Ann. de Physique [10] 4. 587 bis 694. 1925.)

KAST.

Eugen Ryschkewitsch und Friedrich Merck, *Bestimmung des Schmelzpunktes von Graphitkohlenstoff*. Vff. verbesserten das von FAJANS u. RYSCHKEWITSCH (Naturwissenschaften 12. 304; Ztschr. f. Elektrochem. 31. 54. 63; C. 1924. II. 293. 1925. II. 387) angewendete Verf. in Anlehnung an die Arbeit von ALTERTHUM, FEHSE u. PIRANI (S. 1513). Es wird als Schmelztemp. $3845^{\circ} \pm 45$ angegeben. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 42—45.)

SITIG.

W. Swietoslawski, *Bemerkungen zu der Arbeit der Herren W. Jaeger und H. v. Steinwehr: Über die Festsetzung der Verbrennungswärmen von Normalsubstanzen*. JAEGER u. VON STEINWEHR (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 59; C. 1925. I. 992) wundern sich, daß nur der Wert von DICKINSON für Benzoesäure von der Union „Internationale“ de la Chimie pure et appliquée als Eichwert angenommen ist, während der auf Eichung der P. T. R. basierte von E. FISCHER-WREDE nur um $1^{\circ}/_{00}$ von dem neueren abweicht. Vf. bespricht die weiteren, modernen Messungen an Benzoesäure, Naphthalin u. Rohrzucker (SWIETOSLAWSKI u. POPOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 935; C. 1915. I. 943; SWIETOSLAWSKI, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2595; C. 1918. II. 597; SWIETOSLAWSKI u. STARCZEWSKA, Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 654; C. 1925. I. 187). Die Werte des Vfs. sind mit denen von DICKINSON so gut wie ident., aber anders als die von FISCHER-WREDE. Seine Zahlen stimmen ferner mit denen von VERKADE, COOPS u. HARTMANN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 241; C. 1922. IV. 187) überein. Daraus geht unzweifelhaft hervor, daß die damalige Eichung der P. T. R. zu einem um $3^{\circ}/_{00}$ zu hohen Wert geführt hat, außerdem war die Benzoesäure von FISCHER-WREDE nicht ganz rein und besaß eine um $2^{\circ}/_{00}$ zu niedrige Verbrennungswärme; hier heben sich die Fehler bis auf $1^{\circ}/_{00}$ heraus, bei Naphthalin u. Rohrzucker bleiben $3^{\circ}/_{00}$ Differenz. — Die Eichmethode der P. T. R. war nicht prakt., da die Unbekannte (der Wasserwert der Metallteile) nur $1/_{12}$ des gesamten Wasserwertes ausmachte. Die Messungen sollten mit weniger Wasser, aber dem gleichen Zubehör wiederholt werden. (Journ. de Chim. physique 22. 583—88. 1925.) W. A. ROTH.

L. I. Dana und H. Kamerlingh Onnes, *Weitere Versuche mit flüssigem Helium BA*. Vorläufige Bestimmungen der latenten Verdampfungswärme von flüssigem Helium. Vff. beschreiben an Hand einer Skizze das benutzte Calorimeter. Die graph. Darst. der Meßergebnisse führt zu einer Kurve, die die Verdampfungswärme

als Funktion der Temp. darstellt u. in der Nähe von 3° K. ein Maximum aufweist, bei niedrigeren Temp. wieder abnimmt. Vff. diskutieren die Arbeit von VER-SCHAFFELT (Archives néerland. sc. exact. et nat. [III. A.] 8. 109; C. 1925. I. 625), dessen Berechnungen für die Verdampfungswärme von He (fest oder fl.) bei $T = 0$ ca. 3,50 Cal. ergaben, während in der Nähe des absol. Nullpunktes die Verdampfungswärme sich mit der Temp. gemäß der Formel: $L = 3,5 + 1,25 T$ ändert. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 1335—39. 1925.) K. W.

L. I. Dana und H. Kamerlingh Onnes, *Weitere Versuche mit flüssigem Helium BB. Vorläufige Bestimmungen der spezifischen Wärme der Flüssigkeit von flüssigem Helium*. (Vgl. vorst. Ref.) Die angewandte Methode bestand darin, daß durch elektr. Widerstandserhöhung eine bestimmte Warmemenge einer bestimmten Menge He zugeführt u. die hervorgerufene Temp.-Erhöhung aus der Erhöhung der Dampfspannung abgeleitet wurde. Skizze des Calorimeters im Original. Drei Versuchsreihen zwischen 2,4° u. 4° K. lieferten ziemlich gut übereinstimmende Werte. Zwischen 2,5° u. 4° K. ergibt sich $c_{\text{sat}} = 0,222 T$. Vff. setzen für dieses Temperaturgebiet $C_{\text{sat}} = C_p$. Es zeigte sich, daß bei He u. H eine ähnliche Entartung stattfindet, u. zwar ist die Entartung als Funktion der reduzierten Temp. für He > H. Als Maß für eine Entartung der Fl. wird bei einem einatomigen verflüssigten Gas das prozent. Defizit der spezif. Wärme C_p mit Bezug auf das Gesetz von DULONG u. PETIT betrachtet. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 1340—44. 1925.) K. WOLF.

C. H. M. Jenkins, *Die Bestimmung der Dampftensionen des Quecksilbers, Cadmiums und Zinks durch eine modifizierte manometrische Methode*. Die Best. des Dampfdruckes von reinen Metallen oder Legierungen erfolgt in einem elektr. Widerstandsofen. Die zu untersuchende Metallprobe wird in ein V-förmiges, etwa 1,6 cm weites Rohr gefüllt, durch dessen einen verschmolzenen Schenkel ein Thermolement hindurchgeführt ist. Die Messung erfolgt durch Drehung des V-förmigen Rohres, welches das geschmolzene Metall enthält, u. Erniedrigung des äußeren Druckes bis das Metall in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Die Ablesung dieses Druckes ergibt den über der Schmelze befindlichen Druck. 3 Tabellen geben die bei Hg, Cd, Zn erhaltenen Ergebnisse. (Proc. Royal Soc. London. Serie A 110. 456—63. National Physical. Lab.) HAA.

John Smeath Thomas und William Francis Barker, *Die Partialdrucke von Wasserdampf und Schwefelsäuredampf über konzentrierten Lösungen von Schwefelsäure bei hohen Temperaturen*. Die Partialdrucke $p_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ u. $p_{\text{H}_2\text{O}}$ von H_2SO_4 u. Wasser über 89—99%ig. H_2SO_4 bei 180—300° werden nach der dynam. Methode bestimmt. Die in der Literatur angegebenen Werte von $p_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ sind sämtlich zu hoch. Die Abhängigkeit der Partialdrucke von der Temp. kann durch die Rankinesche Gleichung $\log p = \alpha - \beta/\tau - \gamma \cdot \log \tau$ (α , β u. $\gamma =$ Konstante) dargestellt werden; die Abhängigkeit von der Konz. entspricht qualitativ dem Ausdruck von DUHEM-MARGULES $d \log p_{\text{H}_2\text{SO}_4} | d \log M = d \log p_{\text{H}_2\text{O}} | d \log (1 - M)$ ($M =$ molarer Anteil an H_2SO_4 in dem fl. Gemisch), die quantitative Übereinstimmung ist, wahrscheinlich wegen Dissoziation des H_2SO_4 -Dampfes, nicht gut. Die $p_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ - u. $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Isothermen ändern bei 98,2% H_2SO_4 (also etwa bei der Zus. des konstant-sd. Gemisches) die Richtung, die Isotherme des Gesamtdrucks P hat hier ein Minimum. Die durch Extrapolation der P -Kurven auf 760 mm erhaltenen Kpp. der Lsgg. stimmen mit den allgemein angenommenen Werten nur überein, wenn vollständige Dissoziation des H_2SO_4 -Dampfes vorausgesetzt wird. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2820—31. 1925. Cape, Town, Univ.) KRÜGER.

F. E. C. Scheffer und M. Voogd, *Die Dampfdrucke des Broms*. Es wurden die Dampfdrucke des Broms in 2 Apparaten, von denen der eine bis 3 at u. der andere über 3 at anwendbar war, bestimmt. Die krit. Temp. liegt bei 311° u. 102 at. Der Kp. ergibt sich bei 760 mm zu 58,4° u. der F. zu -7,6° bei 43,1 mm Dampfdruck.

Die molekulare *Verdampfungswärme* wurde bei der Siedetemp. zu 7,27 Cal. bestimmt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 214—23. Delft, Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

E. R. Rushton und Farrington Daniels, *Der Dampfdruck von Arsenioxyd*. Vff. messen den *Dampfdruck* von festem octaedr. u. fl. As_2O_3 bei hohen Temp. bis zu ca. 500°, um daraus Kenntnis von den verschiedenen allotropen Formen des As_2O_3 zu erlangen. Die Messungen wurden mittels eines Diaphragmas nach GIBSON (vgl. Proc. Royal Soc. London 23. 1 [1912]) ausgeführt. Für fl. As_2O_3 ergibt sich die Dampfdruckgleichung: $\log P = -(2722/T) + 6,513$, die oberhalb von 315° gilt, sie ist auch bis zu 275° abwärts anwendbar für As_2O_3 , das zuvor von Temp. oberhalb 315° abgekühlt worden ist. Die Dampfdruckgleichung des octaedr. As_2O_3 ist $\log P = -(6670/T) + 13,728$. Die octaedr. Form ist instabil, aber die Umwandlung geht so langsam vor sich, daß die Gleichung für gewöhnliches festes (octaedr.) As_2O_3 bis zu 250° u. darüber gilt, was von dem Maß des Erhitzens abhängt. Beim Erhitzen hat As_2O_3 etwas unter 315° einen unbestimmten Dampfdruck, der von der Umwandlungsgeschwindigkeit in die beständigere monokline Form abhängt. Die beiden allotropen Modifikationen scheinen feste Lsgg. miteinander zu bilden. Bei Abkühlungs- u. Erhitzungskurven konnte mittels Thermoelement in der Krystallmasse keine Umwandlung festgestellt werden, sie vollzieht sich für diese Methode wahrscheinlich zu langsam. — Der *F.* von octaedr. As_2O_3 liegt bei 275°, der von monoklinem ungefähr bei 315°. Nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung werden die *Verdampfungswärmen* zu 31,5 für fl. As_2O_3 , 77,1 für octaedr. u. 71 cal/g für monoklines As_2O_3 berechnet. Daraus ergeben sich die folgenden *Schmelz- bzw. Umwandlungswärmen*: octaedr. → fl. 45,6; monoklin → fl. 39; octaedr. → monoklin 6. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 384—89. Madison [Wisc.], Univ.) JOSEPHY.

Fritz Born, *Die Messungen des Dampfdruckes von Kohlenstoff*. Die Arbeit ist eine Zusammenstellung aller bisher vorliegenden Arbeiten u. Meßmethoden des Kohlenstoffdampfdruckes. Die Ergebnisse werden verglichen u. krit. besprochen. Die zahlreichen Literaturstellen siehe im Original. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 24—31.) SITTING.

Hilyard John Eglinton Dobson, *Die Partialdrucke von wässrigem Äthylalkohol*. Vf. bestimmt die Partialdrucke von *W.* u. *A.* in Gemischen bis 90% *A.* bei 25° nach der dynam. Methode. Die Ergebnisse weichen von den Angaben von FOOTE u. SCHOLLES (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1309; C. 1911. II. 1405) z. T. wesentlich ab. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2866—73. 1925. Durham, Univ.) KRÜGER.

Wilfried Ledbury und Ethelbert William Blair, *Die Partialdrucke des Formaldehyddampfes über wässrigen Lösungen von Formaldehyd*. II. (I. vgl. LEDBURY u. BLAIR, Journ. Chem. Soc. London 127. 26; C. 1925. I. 2149.) Im Anschluß an die früheren Messungen bei 0 u. 20° werden die Partialdrucke *p* von *Formaldehyd* über seinen wss. Lsgg. bei 35 u. 45° bestimmt u. der Einfluß von *Methylalkohol-Zusatz* weiter untersucht. Bei 35° stellen sich die Gleichgewichte $n\text{-CH}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_2\text{O})_n$ viel schneller ein, als bei tieferen Temp., bei 45° oder bei Ggw. geringer Mengen CH_3OH ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O} = 0,13$) prakt. sofort. Wegen zunehmendem Gehalt an Polymerisationsprodd. ist die Differenz zwischen den Partialdrucken in den konzentrierteren Lsgg. bei gegebener Temp. weniger ausgesprochen als in den verdünnteren Lsgg. Die Abhängigkeit von der Temp. wird durch den Ausdruck $\log p = \alpha - B/\tau$ wiedergegeben, worin α je nach der Konz. 9,5—9,9 u. *B* bis zu 40% CH_2O ca. 2905 beträgt. In 15%ig. Lsgg. von Formaldehyd in konz. bzw. in 60%ig. Methylalkohol hat *p* bei 20° den 5- bzw. 3-fachen Wert, als in den entsprechenden wss. Lsgg. Die Erhöhung des CH_2O -Partialdrucks durch geringe CH_3OH -Mengen u. die Tatsache, daß Ggw. von CH_3OH der Abscheidung von Paraformaldehyd in Formalinlsgg. entgegenwirkt, läßt schließen, daß CH_3OH das Gleichgewicht zwischen monomolekularem Formaldehyd u. seinen Polymerisationsprodd. zugunsten des ersteren verschiebt. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2832—39. 1925. Holton Heath, Roy. Naval Cordite Factory.) KRÜGER.

J. H. Perry und Frank Porter, *Die Dampfdrucke von festem und flüssigem Cyanwasserstoff*. (Vgl. S. 846.) Vff. messen den Dampfdruck von festem Cyanwasserstoff von $-30,4^{\circ}$ bis zum Tripelpunkt u. von fl. HCN vom Tripelpunkt bis zu $+27,32^{\circ}$. Die Daten sind tabellar. zusammengestellt, aus ihnen ergibt sich für den festen HCN die Dampfdruckgleichung

$$\log_{10} P_{(\text{mm})} = 9.33902 - (1864,8/T),$$

$$\log_{10} P_{(\text{mm})} = 7,744603 - (1453,063/T).$$

Der F. für fl. HCN wird zu $-14,86^{\circ}$ bei einem Dampfdruck von 131,16 mm berechnet. Der n. Kp. ist $+25,65^{\circ}$. Mit Hilfe der Clapeyrnschen Gleichung wird die latente Sublimationswärme zu 316,13 cal/g, die latente Schmelzwärme zu 69,29 cal/g u. die latente Verdampfungswärme zu 246,84 cal/g berechnet. Diese Werte werden mit denen von HARA u. SHINOZAKI (Journ. Chem. Ind. [Japan] 26. 884) verglichen, deren Dampfdruckwerte etwas niedriger als die der Vff. angegeben sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 299—302. Washington [D. C.], Bureau of Mines.) JOSEPHY.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

W. Reinders, *Die elektrische Ladung kolloider Teilchen*. Hinweis auf die Differenz zwischen dem kinet. (tangential) u. elektromotor. (transversal) gemessenen Potentialsprünge an der Grenzfläche eines dispersen Teilchens u. des Dispersionsmittels. An Stelle der klass. Vorstellung von HELMHOLTZ muß eine diffuse Ionenschicht nach GOUY u. eine freie Ladung der kolloiden Teilchen angenommen werden. Dabei ergibt sich das Bedürfnis, statt des Potentialsprunges an der Phasengrenze die elektr. Ladung der Teilchen zu ermitteln. Bei Ionen von schweren Metallen wie Ag trifft die Formel von STOKES zu. Bei kolloiden Teilchen wirkt der Hof entgegengesetzt geladener Ionen hemmend auf die Bewegung der Teilchen. Die Berechnung der Ladung aus der Kathaphoresegeschwindigkeit nach STOKES liefert dadurch zu niedrige Werte. In der Formel von DEBYE u. HÜCKEL kommt in dem zugefügten Korrektionsglied der Einfluß der Elektrolytkonz. zum Ausdruck. Die Best. der Ladung in einem Falle von Seiten WINTGENS lieferte für den Korrektionsfaktor nach DEBYE u. HÜCKEL den Wert 30—60. (Chem. Weekblad 23. 130—34.) GROSZFELD.

A. Gutbier, *Zur Kolloidchemie des Wismuts*. Mitarbeit **Th. Kauter**. (Vgl. S. 848.) Die Schutzwrkg. von Hämoglobin (0,1% Lsg.) bei Darst. von kolloidem Bi durch Red. von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Glycerinlsg. mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lsg. ist wenig befriedigend. Die erhaltenen dunkelbraunen Systeme unterliegen schnell der Reoxydation, auch bei sofort angesetzter Dialyse. Dagegen liefert bei Ggw. von Hämoglobin die Red. mit Formaldehyd u. KOH bei Wasserbadtemp. bessere Ergebnisse. Die erhaltenen Systeme — sie reagieren schwach alkal. — lassen sich nach Dialyse zu schwarzbraunen Endprodukten konzentrieren, welche durch k. W. in den meisten Fällen wieder vollständig aufgenommen u. in sekundäre Systeme von gleichen Eigenschaften übergeführt werden können. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 153—56. Jena, Univ.) U1.

H. R. Kruyt und P. C. van der Willigen, *Die Stabilität von Suspensoiden unter Einfluß von Elektrolytmischungen*. (Vgl. S. 32.) Vff. gehen von dem Gedanken aus, daß jeder Elektrolyt, der die Ladung erhöht, den Grenzwert eines zweiten Elektrolyten erhöhen muß, denn je höher die Ladung, um so weiter ist man von dem krit. Potential entfernt u. um so mehr muß von dem zweiten Elektrolyten zugefügt werden, um letzteres zu erreichen. Vff. untersuchten den Grenzwert des As_2S_3 , HgS- u. Se-Sols, unter Anwendung von je zwei Elektrolyten: As_2S_3 [LiCl , MgCl_2], HgS [$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, MgCl_2 ; $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, MgCl_2 ; K_2SO_4 , MgCl_2 ; KCl , MgCl_2], Se [$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, MgCl_2 ; K_2SO_4 , MgCl_2 ; KCl , MgCl_2 ; K-Acetat, MgCl_2]. Die Verss. wurden in der Art ausgeführt, daß zu 10 cem Sol unter Umschütteln 1 cem des ersten Elektrolyten zugegeben wurde, hierauf 5 cem des zweiten Elektrolyten, in wechselnder Konz.; das Gesamtvolumen war immer 16 cem. Die Beurteilung geschah stets nach einer Nacht

Stehen (16 Stdn.). Es zeigt sich, daß der Zusatz von LiCl beim As₂S₃-Sol mehr MgCl₂ erfordert als das reine Sol (antagonist. Wrkg.). Dasselbe Ergebnis zeigen die Tabellen für das HgS-Sol: polyvalente Anionen wirken stabilisierend auf das Sol. Die Flockungswerte für das Se-Sol zeigen, daß die antagonist. Wrkg. deutlich bei K₄Fe(CN)₆, schwächer bei K₂SO₄ auftritt u. bei KCl u. K-Acetat fehlt. Während KOH die Ladung des Se-Sols erhöht, wird der Grenzwert von MgCl₂ durch KOH nicht erhöht; dagegen liefert die Kombination KOH u. BaCl₂ den erwarteten Effekt. — Die Ergebnisse der Messung der kataphoret. Geschwindigkeit des HgS-Sols in derselben Verdünnung wie bei den Ausflockungsverss. schließen sich obigen Resultaten an. K₄Fe(CN)₆ bewirkt eine starke, KCl eine schwache Erhöhung der Ladung. MgCl₂ erniedrigt sofort die Ladung. Die Messung der kataphoret. Geschwindigkeit des Se-Sols ist wiederum in Übereinstimmung mit obigen Resultaten. — Vff. untersuchten ferner Sole der Edelmetalle: Au-, Pt- u. Ag-Sol zeigen keine antagonist. Wrkg. Gewöhnlich meint man, daß das OH-Ion die Stabilität negativ geladener Sole erhöht, denn nach FREUNDLICH (Ztschr. f. physik. Ch. 44. 152 [1903]) ist für das Pt-Sol der Grenzwert für NaOH 130 Millimol, während dieser für NaCl nur 2,5 beträgt. Merkwürdigerweise ist für das Au-Sol eine ähnliche Zahl in der Literatur nicht zu finden. Vff. fanden für ein durch elektr. Zerstäubung hergestelltes Au-Sol als Grenzwert (nach 16 Stdn.) für KCl 26 Millimol, für KOH 20 Millimol. Bei einem analog hergestellten Ag-Sol, das zufälligerweise denselben Grenzwert 26 Millimol für KCl ergab, wurde wiederum für KOH 20 Millimol gefunden. Es zeigt sich außerdem, daß KOH nicht nur ungeeignet ist zwecks Herbeiführung der antagonist. Wrkng., sondern sensibilisierend sowohl auf MgCl₂ wie auf BaCl₂ wirkt. Jede Annahme, als müsse die Ladung der Edelmetallsole den absorbierten OH-Ionen zugeschrieben werden, ist abzulehnen. Vff. folgern, daß die Doppelschicht bei diesen Solen sich aus Komplexverbb. dieser Metalle aufbaut u. daß ein alkal. Milieu den Bau dieser Doppelschicht sehr nachteilig beeinflusst. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Nat. Afd. 34. 1240—47. 1925. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) K. WOLF.

Mary Evelyn Laing, *Instabile Zustände von Natriumbehenatlösungen*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 109. 28; C. 1925. II. 2134.) Beim raschen Abkühlen 0,05 bis 0,5-n. Lsgg. von Na-Behenat auf Zimmertemp. können nur kurze Zeit beständige, leicht bewegliche, klare Fl. erhalten werden, die beim Erhitzen auf 90° in eine steife isotrope Gallerte übergehen; bei langsamer Abkühlung entsteht die bei Zimmertemp. stabile Form, weißes Gerinsel, das bei 88° zu einer durch einige Flocken milchig getrüben Fl. schm., die sich bei 90° in 2 klare Schichten teilt; die obere Schicht wird bei 75° wieder fest, die untere erst bei mehrstdg. Stehen bei Zimmertemp. Elektrometr. OH'-Best., Messung der Leitfähigkeit u. der Gefrierpunktserniedrigung zeigen, daß die instabilen Lsgg. sehr stark hydrolyt. gespalten sind; sie enthalten wahrscheinlich hauptsächlich undissoziierte, neutrale, kolloide Na-Behenatpartikeln, die durch saures Na-Behenat peptisiert werden; die Instabilität nimmt mit der Behenatkonz. zu. Die instabilen 0,2-n. Lsgg. gehen bei 90° in eine klare, isotrope Gallerte über. In den stabilen Lsgg. trägt das Seifengerinsel, vielleicht durch die Ionen der an seiner Oberfläche bestehenden elektr. Doppelschicht, zur Leitfähigkeit bei. Na-Behenatlg. trennt sich bei Zusatz von NaCl in 2 Schichten u. wird erst bei 100° wieder homogen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2751—55. 1925. Bristol, Univ.) KRÜGER.

Mona Adolf, *Physikalische Chemie der Globuline*. VII. Über das Verhalten von Säure- und Laugenglobulin bei Salzzusatz. (VI. vgl. Kolloidchem. Beihefte 20. 288; C. 1925. I. 1956.) In der vorliegenden Mitt. wird der Einfluß von Salzen auf die H⁺-Aktivität, die elektr. Leitfähigkeit u. die Wanderungsgeschwindigkeit der Globulinionen in Lsgg. von Säure- u. Laugenglobulin untersucht. Salze vermindern die H⁺-Aktivität C_H von Säureglobulin; an den Beispielen Globulinchlorid + KCl u. Globulinphosphat + KCl wird gezeigt, daß die C_H-Abnahme auch bei Berücksichtigung einer

Veränderung der Aktivität der Saure durch den Salzzusatz bestehen bleibt u. eine Funktion der Salzkonz. ist; sie wird wahrscheinlich durch die Verringerung der Hydrolyse des Säureglobulins infolge B. einer Salz-Säureglobulin-Verb. erklärt. Die Wirksamkeit der Salze fällt in der Reihenfolge $\text{Na-Citrat} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$; Na-Citrat beseitigt die saure Rk. fast vollkommen, ohne daß jedoch Globulin ausfällt. Die durch Salze herbeigeführte, mit der Zeit wachsende Leitfähigkeitsverminderung Δ (Summe der Einzelleitfähigkeiten — Leitfähigkeit des Gemisches) von Säureglobulinlsgg. nimmt bei steigender Salzkonz. zu, scheint aber bei Salzüberschuß einem konstanten Endwert zuzustreben; sie kann nur teilweise auf die Abnahme der C_{OH} u. der freien Ladung des Globulinions zurückgeführt werden, sondern weist auf eine chem. Rk. (Komplexbildung) zwischen Säureglobulin u. Salz hin. Bei Ggw. äquivalenter Mengen von KCl u. LiCl in Globulinchloridlsgg. ist Δ gleich, woraus geschlossen wird, daß nur Cl' vom positiven Globulinion gebunden wird, während K' bzw. Li' abdissoziiert. Mit steigender Wertigkeit des Salzanions bzw. -kations nimmt Δ zu. KCl bewirkt in Globulinchloridlsgg. Abnahme der freien Cl' -Aktivität, die einem im Salzüberschuß konstanten Minimum zustrebt; bei einer KCl-Konz. von 0,2-n. verschwindet eine Cl' -Menge, die derjenigen der ursprünglichen Globulinchloridlsg. entspricht. Überführungsverss. an Lsgg. von Globulinchlorid mit verschiedenen Zusätzen ergeben, daß Salze die Wanderungsgeschwindigkeit des Globulinions herabsetzen; die Wirksamkeit steigt mit wachsender Wertigkeit des Anions u. mit fallender Wertigkeit des Kations; K_2SO_4 u. Na-Citrat rufen sogar Umladung hervor. Auch bei Ausschluß einer Abnahme der freien Ladung der Globulinionen durch Salzüberschuß oder B. von schlechter l. Säureglobulin ist in Lsgg. von Globulinchlorid u. -phosphat eine Abnahme der Viscosität durch Neutralsalze nachzuweisen.

In Na-Globulinatlsgg. vermindert Salzzusatz die OH' -Aktivität C_{OH} in einem mit der Wertigkeit des Kations steigendem Grade; in einigen Fällen tritt sogar saure Rk. ein. Die C_{OH} -Abnahme läßt sich nicht nur durch Zurückdrängung der Hydrolyse erklären, sondern ist als Beweis für die B. einer komplexen Salz-Na-Globulinatverb. anzusehen, bei der ein beträchtlicher Teil des Salzes ionogen gebunden ist. Infolge B. solcher Komplexe bleibt die Leitfähigkeit von Na-Globulinatlsgg. schon bei kleinen Salzzusätzen hinter der berechneten Summe der Einzelleitfähigkeiten zurück u. zwar um so stärker, je höher die Wertigkeit des Kations ist. Ggw. von Salzen führt ferner Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit, bisweilen sogar Umladung der negativen Globulinionen herbei; die Wirksamkeit steigt mit der Wertigkeit des Kations u. fällt mit zunehmender Wertigkeit des Anions. $[\text{Cl}']$ -Messungen mit der Kalomel-Elektrode in neutralen Na-Globulinatlsgg. mit verschiedenen Zusätzen lassen auf eine unter Cl' -Abspaltung erfolgende komplexe Bindung von Hg_2Cl_2 an negative Globulinionen schließen. (Kolloidchem. Beihefte 21. 241—31. Wien.) KRÜGER.

Neil K. Adam, Robert S. Morrell und Ronald G. W. Norrish, *Vergleich der Methoden zur Messung der Polarität von Oberflächen*. Vff. bestimmen die Polarität der Oberflächen von Glas, Stearinsäure, Paraffin u. verschiedenen Lacken durch Messung des Kontaktwinkels (vgl. ADAM u. JESSOP, Journ. Chem. Soc. London 127. 1863; C. 1925. II. 2239) u. der katalyt. Aktivität für die Rkk. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2$ u. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2$ (vgl. NORRISH, Journ. Chem. Soc. London 123. 3006. 1923; C. 1924. I. 1764) u. vergleichen die Ergebnisse mit der Neigung der Lacke, in feuchter Luft „Hauch zu bekommen“. Die Messung der Kontaktwinkel muß unmittelbar nach der Immersion in W. erfolgen, da längeres Einweichen zu niedrige Werte gibt. Die Resultate der beiden Methoden entsprechen einander nicht; Stearinsäure hat ein nur wenig größeres Attraktionsvermögen für W. als Paraffin, aber eine bedeutend höhere katalyt. Aktivität; Glas hat geringere katalyt. Aktivität als Stearinsäure aber stärkeres Attraktionsvermögen für W. Wahrscheinlich können bei den Katalysoverss. die reagierenden Molekeln bis zu einer gewissen Tiefe in die Lackschicht eindringen u. auch nach innen

gckehrte polare Gruppen erreichen. Die Größe des Kontaktwinkels gegen W. u. die Neigung zum Anlaufen gehen parallel. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2793—95. 1925.) KRÜGER.

Otto Blüh, *Untersuchung von Kolloidpartikeln in Wechselfeldern verschiedener Fr. quenzen.* (Ann. der Physik [4] 78. 177—94. 1925. — C. 1926. I. 1373.) LASCH.

Helmut Mommsen, *Versuche über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Dialysegeschwindigkeit.* BETHE (Ztschr. f. physik. Ch. 112. 250; C. 1924. II. 2639) u. TERADA (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 199; C. 1924. II. 596) haben für die Diffusion in capillaren Räumen von Membranen eine Formel aufgestellt, die für Nicht-elektrolyte mit der Praxis gut übereinstimmt, von der aber Elektrolyte deutliche Abweichungen zeigen. — Die Ionen werden nämlich in ihrer Durchtrittsgeschwindigkeit durch Änderung des p_H -Wertes sehr deutlich beeinflußt, was nicht allein auf eine Durchlässigkeitsänderung der Membran zurückgeführt werden kann, u. zwar aus folgenden Gründen: Beim Durchpressen von reinem W., $\frac{1}{500}$ -n. NaOH oder $\frac{1}{500}$ -n. HCl durch Pergamenthülsen ist ein Unterschied in der Durchtrittsgeschwindigkeit nicht feststellbar. Nichtelektrolyte, wie *Harnstoff* u. *Traubenzucker* werden in ihrer Dialysegeschwindigkeit durch alkal. Milieu nicht beeinflußt. Bei saurer Rk. ist meist eine geringe Steigerung der Dialysegeschwindigkeit bemerkbar, die aber nicht ins Gewicht fällt. — Bei Elektrolyten beschleunigt eine Steigerung des p_H die Dialyse von Anionen, Verminderung des p_H die Dialyse von Kationen. — Es ist anzunehmen, daß Ladungsänderungen der Membran, die auf Anelektrolyte keinen oder nur einen geringen Einfluß gewinnen können, Ursache der Erscheinungen bei Elektrolyten sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 347—56. 1925. Frankfurt a. M., Inst. f. animal. Physiol., THEODOR-STERN-Haus.) LASCH.

Luigi De Caro, *Über Membrangleichgewichte in der Physiologie. I. Gleichgewicht zwischen Lösungen von Gelatinechloriden verschiedener Konzentration.* Wie stellt sich das Membrangleichgewicht ein, wenn sich auf beiden Seiten einer Membran Kolloid-elektrolyte verschiedener Konz. befinden? Theorie u. experimentelle Prüfung führen zu dem Ergebnis, daß ein Gleichgewicht sich einstellt, bei dem die Konz. des nicht-diffusiblen Ions gleich der Differenz der Konz. der beiden nicht diffusiblen Ionen ist. Der höhere osmot. Druck herrscht da, wo auch die höhere Konz. des nicht diffusiblen Ions sich befindet. Membranpotential wächst mit der Größe der Konz.-Differenz der nichtdiffusiblen Ionen. (Arch. d. science biol. 7. 128—42; Ber. ges. Physiol. 32. 407. 1925. Neapel, Istit. di fisiol. Ref. KAISER.) OPPENHEIMER.

Ernest Walter John Mardles, *Quellung und Dispersion einiger kolloider Substanzen in Äther-Alkoholgemischen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 2244. 1924; C. 1925. I. 1054.) Der Quellungsgrad von *Cellulosenitrat* u. *-acetat* u. *Zanzibar-Kopal* in *Ä.-A.* u. in *Anisol-Benzylalkohol* hat bei bestimmter Zus. des Quellungsmitteis ein Maximum; dies liegt für Cellulosenitrat u. *Ä.-A.* (in Ggw. von etwas W.) bei 50 Vol.-% *A.*, für Zanzibar-Kopal u. *Ä.-A.* bei 30 Vol.-% *A.* Der Quellungsgrad von Cellulosenitrat in *Phenol-Anisol* u. von vulkanisiertem *Kautschuk* in *Ä.-A.* fällt kontinuierlich mit dem Phenol- bzw. dem *A.-Gehalt*. An den Beispielen: Celluloseacetat + Anisol-Benzylalkohol u. Kopal + *Ä.-A.* wird gezeigt, daß das optimale Quellungsmitteil zugleich das beste Lösungsm. ist. Die Viscosität der Sole von Nitrocellulose in *Ä.-Ä.*, *A.-Benzylmethyläther*, *A.-Anisol* hat etwa bei der Zus. des Gemisches mit höchstem Lösungsvermögen ein Minimum, die Differenz zwischen den DD. des Lösungsm. u. des Sols ein Maximum. Die Oberflächenspannung von *Ä.*, *A.* u. seiner Gemische mit *Ä.*, Benzylmethyläther u. Anisol wird durch zahlreiche kolloide Substanzen — Cellulosenitrat, *Drachenblut*, *Kupferoleat*, *Tannin*, *Kauriharz*, *Nachtblau*, *Schellack*, *K-Oleat* u. *-Stearat*, *Mastix* — etwas erhöht, Chlorophyll ist wirkungslos. — Das gesteigerte Quellungs- u. Lösungsvermögen von Gemischen erklärt Vf. damit, daß die eine, selbst wenig reaktionsfähige Komponente einerseits als Verdünnungsmittel wirkt u. die

Assoziation der anderen Komponente mit reaktionsfähigen Gruppen herabdrückt, u. daß sie ferner auch, u. zwar offenbar in einfachen molekularen Verhältnissen, in die aus den Molekeln der letzteren u. den Kolloidteilchen gebildeten Komplexe eintritt. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2940—51. 1925. London, Univ.) KRÜGER.

Alexander Gorbatschew, *Ein Nachtrag zur Arbeit „Ein Versuch zur Herleitung der Adsorptionsisothermen“*. Vf. gibt einen Nachtrag zu seiner Arbeit (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 129; C. 1925. II. 2134). Die kinet. Betrachtung des Gleichgewichts zwischen einer gasförmigen Phase u. einer Adsorptionsschicht ergibt die Gleichung:

$$f(x) = \frac{C}{M} \cdot A \quad \text{oder} \quad x = -\frac{C}{M} \frac{dK}{dx}$$

M ist eine Konstante, C die Gaskonz. in der Gasphase, A die Arbeit, welche 1 Molekel beim Verlassen des Adsorbenten gegen die Adsorptionskräfte leistet, dK/dx die Feldspannungsabnahme bei Adsorption eines Molekels. Aus dieser u. aus der Gleichung von G. SCHMIDT $x = C \cdot M/K$ leitet Vf. die Isotherme von LANGMUIR, von REICHINSTEIN, die Isothermen von SCHMIDT u. von FREUNDLICH-BOEDEKER, ferner die Isotherme von WILLIAMS u. die von GIBBS ab. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 357—60. 1925. Reval.) LASCH.

Nikolai Schilow und **Sophie Pewsner**, *Adhäsionskräfte in Lösungen*. VI. *Experimentelles über die Adsorption aus gemischten Lösungsmitteln*. (V. vgl. S. 1381.) Es wird die Adsorption durch Kohle aus gemischten Lösungsm. bei folgenden Salzen: CoCl_2 , MnCl_2 , CaCl_2 , KBr , CuCl_2 , KJ , CdJ_2 u. folgenden Säuren: H_2SO_4 , HNO_3 , Benzoesäure, Salicylsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure untersucht. Alle Verbb. wurden in $1/40$ -n. Lsgg. angewendet, J in $1/10$ -n. Die untersuchten Lösungsmittelgemische waren A.-W., A.-Ä., Toluol.-A., Toluol.-Ä. — Die Kurven, welche den Zusammenhang zwischen der adsorbierten Menge u. der Zus. des lösenden Gemisches darstellen, verlaufen von Fall zu Fall individuell, erinnern aber deutlich an die von D., DD., Oberflächenspannung, Leitfähigkeit u. andere in gemischten Lösungsm. Sie liegen entweder zwischen den Werten für die reinen Lösungsm. oder sie weisen einen Minimumbereich der Zwischenwerte auf, wie die meisten Salze in A.-W.-Gemischen. In Gemischen, welche kein W. enthalten, durchlaufen sämtliche Adsorptionskurven einen Minimumbereich der Zwischenwerte. — Die Adsorption aus gemischten Lösungsm. ist manchmal sehr schwach im Vergleich zu der aus reinen Lösungsm. Besonders ist dies bei Benzoesäure u. Toluol.-A. der Fall. Im allgemeinen sind die Zusammenhänge nur qualitativer Natur u. lassen viele Abweichungen beobachten. Die Adsorptionsvorgänge greifen tief in die molekulare Natur der drei beteiligten Stoffe ein, weshalb ein sehr kompliziertes Bild zu Stande kommt. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 361—68. 1925. Moskau, Physikal. chem. Lab. d. Russ. Wiss. Chem. Inst.) LASCH.

B. Anorganische Chemie.

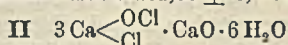
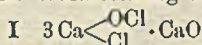
A. Kling und **A. Lassieur**, *Über den Wasserstoffexponenten des Wassers*. Das in einer Pt-Apparatur dest. oder durch fraktionierte Krystallisation gereinigte W. hat $p_{\text{H}} = 5,8$ (colorimetr. oder potentiometr. nach Zusatz von KCl bestimmt). Obwohl das W. keine CO_2 enthalten konnte, wurde es mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ titriert; die bis zur Erreichung des Neutralpunktes verbrauchte Barytmenge war ca. 5—6-mal größer, als der H_2CO_3 entsprechen dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1062—64. 1925.) B1.

William D. Harkins und **Francis A. Jenkins**, *Die Trennung des Elementes Chlor in Isotope*. Die leichte Fraktion. Den Vff. ist es gelungen, durch eine Reihe systemat. Diffusionsverss. durch die Wände von porösen Porzellanpfeifenstielen Chlor vom At.-Gew. 35,418 zu erhalten. Dieser At.-Gew.-Wert ist um 0,039 Einheiten niedriger als der gewöhnliche u. um 0,097 Einheiten niedriger als der bisher bei der

Isotopentrennung höchste gefundene Wert von 35,515 (vgl. HARKINS u. BROEKER, *Nature* 105. 230; C. 1921. I. 697). Diese Differenz von fast $\frac{1}{10}$ oder von 1 Teil auf 365 stellt die höchste Differenz dar, die bisher in dem At.-Gew. eines Elementes experimentell erzeugt worden ist. Die At.-Geww. wurden durch Best. des Verhältnisses der Gewichte von reinstem Ag zu sehr reinem AgCl in Quarzflaschen ermittelt, wobei weder Ag noch AgCl von einem Gefäß in ein anderes gebracht zu werden brauchte, sondern alle Wägungen wurden im selben Quarzgefäß ausgeführt. — Die Diffusionsvorr. ist im Original genau beschrieben u. die Wrkg. der einzelnen Diffusionsverss. berechnet, desgleichen ist die Reinigung der zur At.-Gew.-Best. benutzten Substanzen näher angegeben. (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 48. 58—69. Chicago [Ill.], Univ.)

JOSEPHY.

Bernhard Neumann und Frederick Hauck, *Die Konstitution des Chlorkalks*. Vf. geht zunächst auf die Interess. mehrerer Forscher über die Zus. des Chlorkalks ein. Alle bisherigen Verss., die Konst. aufzuklären, scheiterten wegen der Verwendung unreiner Ausgangsstoffe, hauptsächlich CO₂-haltigen Kalks u. CO₂-haltigen Chlors. Unter Verwendung von ganz reinem Kalkhydrat u. reinem Cl₂ stellt Vf. Chlorkalk her u. untersucht dessen Eigenschaften u. Konst. Er kommt zu folgenden Ergebnissen: Bei langem Stehen des Chlorkalks sinkt zuerst der Gehalt an bleichendem Cl, bleibt dann aber auf 39,0% stehen, wenn die Gefäße verschlossen sind. Bei offenstehenden Proben nimmt der Gehalt an bleichendem Cl dauernd ab. Im Sonnenlicht tritt Umlagerung in CaCl₂ u. Ca(ClO₃)₂ ein. Beim Abblasen nicht gebundenen Chlors durch Luft, N₂ oder CO₂ hinterbleibt stets ein Prod. mit 39,0% Cl. Das Verhältnis von chloriertem Kalk zu unchloriertem wird stets wie 3:1 gefunden, der Chlorkalk hat danach die Formel I. Als Wärmetönung für 1 g Chlorkalk werden 101,55 ± 0,7 cal, für 1 g Cl



252,0 ± 2,0 cal erhalten. Feuchtes CO₂, auch schon CaCO₃ im Kalkhydrat, bewirken eine völlige Umwandlung des bleichenden Cl in CaCl₂. Auch durch Chlorierung unter Druck konnte nicht alles Kalkhydrat chloriert werden. Oberhalb 85° zersetzt sich Chlorkalk lebhaft. Chloriert man unter Luftabschluß bei 65—70°, so tritt im Verhältnis 5:1 Chlorid u. Chlorathlor auf. Zum Beweise für die Gültigkeit der von ODLING (*Handbuch der Chemie*, deutsche Ausgabe I, 59 [1861]) angegebenen Formel Ca(OCl)Cl wurde reiner Chlorkalk unter Luftabschluß auf 70—80° erhitzt u. dabei in CaCl₂ u. Ca(ClO₃)₂ im Verhältnis 5:1 umgelagert. Dem reinen Chlorkalk kommt Formel II zu. (*Ztschr. f. Elektrochem.* 32. 18—31.)

SITTING.

Ernst Schlumberger, *Studien an technischem Calciumcarbid*. I. Vf. zeigt 17 nach metallograph. Verf. aufgenommene Schlibfbilder von *techn. Calciumcarbid* mit verschiedenem Gehalt an CaC₂. Das Strukturbild wird in Beziehung zu dem von RUFF u. FÖRSTER (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 131. 321; C. 1924. I. 465) aufgenommenen Schmelzdiagramm des Systems CaO-CaC₂ (+ Verunreinigungen) diskutiert. Der mkr. Befund führt zur Annahme einer eutekt. Zus. bei ~ 60% CaC₂. Messungen des elektr. Widerstandes ergeben am selben Stück nach verschiedenen Richtungen Unterschiede von 100—200%. Die Abhängigkeit des Widerstandes vom CaC₂-Gehalt zeigt folgendes Bild: Von 94% CaC₂ (spez. Widerstand pro cem-Würfel $\sigma = \sim 450 \Omega$) abwärts steigt der Widerstand stark an u. erreicht bei 65—70% sein Maximum. ($\sigma = \sim 120,000$), dann folgt rapides Absinken, so daß bei 40% $\sigma = 1 \approx 4 \Omega$ beträgt. Eine bündige Deutung steht noch aus. Der Temp.-Koeffizient des elektr. Widerstandes ergibt sich aus der Formel: $\log \sigma_t = \log \sigma_0 (1 - 0,0012 t)$. Auch die Azotierbarkeit des Carbides scheint strukturbedingt zu sein. Bei eutekt. Zus. ist die Korngröße am feinsten, die akt. Oberfläche mithin am größten (mittl. $\phi \sim \frac{1}{30}$ mm); damit decken sich die Erfahrungen der Praxis. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 39. 213—20.)

HEIMANN.

C. Matignon und J. Cathala, *Einwirkung des Phosgens auf Berylliumoxyd. Darstellung des Berylliumchlorids*. Bei Erhitzung von BeO im COCl_2 -Strom bildet sich BeCl_2 , das mit dem Phosgen entfernt wird, so daß die Gewichtsabnahme des BeO ein Maß der Rk. ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Temp. (350 bis 1000°) u. der Strömungsgeschwindigkeit von COCl_2 (920—1915 ccm/Std.) zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1066—68. 1925.)

BIKERMAN.

M. M. Windsor, *Einige Doppelfluoride von Zirkon*. Vf. stellt Doppelfluoride von Zr u. einigen organ. Basen dar durch Auflösen von ZrO_2 in HF u. Zugabe einer alkoh. Lsg. einer äquivalenten Menge der Base. Die Salze wurden entweder durch Krystallisation erhalten oder durch Aceton ausgefällt. Zur Ermittlung der Zus. wurden bestimmt Zr , F , N der Base oder das Alkaloid aus der opt. Rotation der Salzlsg. u. Krystallwasser. Folgende Zr -Doppelfluoride wurden erhalten: mit *Anilin*, $(\text{An})_2\text{H}_2\text{ZrF}_6$, Würfel, mit *Brucin* $(\text{Bru})_2\text{H}_2\text{ZrF}_6$, Nadeln, mit *Cinchonin* $(\text{Cin})_2\text{H}_2\text{ZrF}_6$, mkr. Würfel, mit *Chinin* $\text{Ch}(\text{ZrF}_4)_2$, mkr. Würfel, mit *Chinidin*, $\text{Chd}(\text{HZrF}_5)$, mkr. Würfel, mit *Strychnin* $(\text{Str})_3(\text{HZrF}_5)_2$, lange, flache Platten. Bei der Darst. des Anilinsalzes wurden neben den weißen auch rote Krystalle erhalten, die von einem Doppelfluorid eines Oxydationsprod. des Anilins herrühren müssen. Ein krystallin. Doppelfluorid mit *Cinchonidin* zu erhalten, gelang nicht. Alle Salze waren ll. in h. u. k. W. u. in A., nur das Strychninsalz löst sich in k. W. nur langsam. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 310—12. Lexington [Kent.], Univ.)

JOSEPHY.

Samuel Glasstone und Ernest J. Riggs, *Komplexbildung in Bleinitratlösungen*. II. *Das quaternäre System Kaliumnitrat-Bleinitrat-Bariumnitrat-Wasser*. (I. vgl. GLASSTONE u. SAUNDERS, Journ. Chem. Soc. London 123. 2134; C. 1923. III. 1440.) Es werden die Gleichgewichte KNO_3 - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -W., $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -W. u. KNO_3 - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -W. bei 25° u. 50° untersucht. In den ternären Systemen kommen außer den einfachen Salzen das Doppelsalz $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ bzw. Mischkrystalle von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ u. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ als feste Phasen vor; in dem quaternären System scheinen Mischkrystalle von $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit einem unter diesen Bedingungen allein nicht beständigen Doppelsalz $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ aufzutreten. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2846—54. 1925. Exeter, Univ.)

KRÜGER.

Hans Reihlen, *Über die cis-trans-Isomerie koordinativ vierwertiger Komplexsalze*. Auf Grund theoret. Unterss. über die Lagerung der Liganden bei koordinativ vierwertigen Schwermetallkomplexen zeigt Vf., daß die von SCHLESINGER (S. 44) entdeckte *Isomerie bei Cu(2-Verbb.* nur durch Annahme räumlicher u. zwar tetraedr. Lagerung der vier Liganden um das Cu -Atom gedeutet werden kann. Für das Dreiringsystem, wie es bei Äthylen-bis- $[\alpha\text{-iminoessigsäure}]$ - Cu vorliegt, mit drei asymmetr. Atomen: N , N u. Cu , gibt es hierbei nur eine spannungsfreie Lage. Es herrschen die gleichen Verhältnisse wie sie auch J. MEISENHEIMER (LIEBIGS Ann. 438. 217; C. 1924. II. 2323) für di-en-Sarkosin-Cobalt(3-)Chlorid annimmt. Die Pentamethylen-bis- $[\alpha\text{-iminoessigsäure}]$ kann zwei, die Heptamethylen-bis- $[\alpha\text{-iminoessigsäure}]$ drei Racemate geben. Dabei wären bei Polymethylenringen, die mehrere spannungsfreie Lagen einnehmen könnten, eigentlich noch mehr Isomere möglich, doch nimmt Vf. an, daß stets eine Lage stark bevorzugt ist. Komplizierter liegen die Verhältnisse bei den von SCHLESINGER untersuchten Säuren vom Typus $\text{COOH} \cdot \text{C} \cdot \text{RR}_1 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{NHCR}_1 \cdot \text{COOH}$ (Iminopropion- u. Imino-phenyl-essigsäure), welche vier asymmetr. Atome, je zwei untereinander gleiche N u. C , enthalten. Hier sind keine isomeren Cu -Verbb. gefunden worden — zwanzig wären theoret. möglich —, was Vf. dadurch erklärt, daß die Konfiguration der beiden C -Atome schon vor der Komplexbildung festliegt, u. deshalb imstande ist, die Konfiguration der N -Atome mit zu bestimmen. Dadurch würde — wenn die Säure in der Mesoform vorlag, eine —, wenn sie als Racemat vorlag, eine andere racem. Form so bevorzugt, daß keine Iso-

mere entstehen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 71—76. Karlsruhe, Techn. Hochsch.)

ULMANN.

D. Organische Chemie.

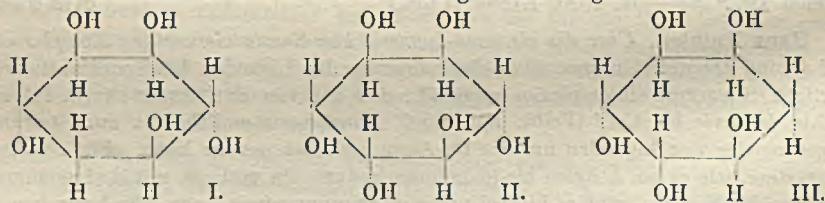
C. A. Rojahn und Jos. Schulten, *Über die Verwendbarkeit des Lithiums an Stelle von Natrium bei organischen Synthesen*. Das benutzte Li von der Frankfurter Metallbank A.-G. konnte, da eine dünne Schicht von Nitrid u. Amid vor weiteren Angriffen schützt, ohne weiteren Schutz im Exsiccator aufbewahrt werden. Es war bis auf geringe Mengen Ca u. Mg rein, enthielt aber an einigen Stellen harte, schwarze Einschlüsse bis Linsengröße, anscheinend von Amid u. Carbid, die bei Schneiden usw. unter Funken sprühen verbrannten. Es wurden Verss. mit diesem Li u. mit Na vergleichend angestellt bzgl. folgender Rkk.: 1. Verätherung mit A. — 2. Fittigsche KW-stoffsynthese. — 3. Darst. von Säurehydrid aus Chlorid u. Alkalisalz. — 4. Einführung von Alkyl mittels der Alkaliacetessigester- u. -malonester. — 5. Kondensation mittels der Alkoholate. — 6. Perkinsche Zimtsäuresynthese. — 7. Pinakonsynthese. — 8. Darst. von Orthoameisensäureester. — 9. Ketonsynthesen mit Salzen von Fett- u. aromat. Säuren. — Ferner wurde Verwendung des Li statt Mg in der Grignardschen Rk. ohne Erfolg versucht. Meist wurden mit Li statt Na geringere Ausbeuten erreicht, bessero aber bei Alkylierung des Acetessigesters u. bei Darst. der Ketone (9.) Namentlich näherte sich die Ausbeute an Aceton aus Li-Acetat der theoret. (Vgl. auch KRÖNIG Ztschr. f. angew. Ch. 37. 669; C. 1924. II. 1680.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 499 bis 501.)

SPIEGEL.

H. van de Walle und A. Henne, *Die Stereoisomeren des Chlorjodäthylens*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 399—410. 1925. — C. 1926. I. 870.)

BKM.

P. Karrer, *Die Konfiguration des d-Quercits*. Es gelingt nicht, inakt. Inosit u. Quercit mit Aceton oder Benzaldehyd zu kondensieren. Doch kann man für den d-Quercit auf Grund des bekannten Tatsachenmaterials die Konfiguration auf zwei Möglichkeiten einengen. Von den 10 theoret. denkbaren cis-trans-isomeren Formeln scheiden vier s. gebaute aus. Von den übrigen kommen auf Grund des oxydativen Abbaus zu Schleimsäure nur I. u. III. in Frage. Ein Vergleich dieser Formeln mit

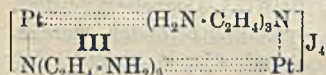


der des akt. Inosits (II.) zeigt, daß alle drei in der Konfiguration sämtlicher asymm. C-Atome übereinstimmen. Bei I. u. III. fehlt nur ein OH. d-Quercit entspricht also konfigurativ dem akt. Inosit (Galaktosekonfiguration). Weiter folgt, daß aus dem eingangs mitgeteilten Widerstand gegen Kondensationen keine Schlüsse auf die Stellung der OH-Gruppen gezogen werden dürfen. (Helv. chim. Acta 9. 116—17. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

F. G. Mann und W. J. Pope, β, β', β'' -Triaminotriäthylamin und seine komplexen Metallverbindungen. In Fortsetzung früherer Unterss., die das 1,2,3-Triamino-propan zum Gegenstand hatten (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 107. 80—92; C. 1925. I. 1175) wird in analoger Weise das β, β', β'' -Triaminotriäthylamin, $N(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_3$, auf seine Fähigkeit hin untersucht, mit dreiwertigen Metallen Komplexverb. einzugehen. Von einer Herabsetzung der bas. Eigenschaften des tertiären Aminoradikals kann im Gegensatz zu den Äußerungen RISTENPARTS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2530 [1896]) nicht die Rede sein. In allen Fällen, bei denen Koordi-

nation besteht, verhält sich das Triaminotriäthylamin als ein vierbas. Amin. So konnten von den Vff. dargestellt werden: Salztypen, wie *Dichlorotriaminotriäthylaminplatinidichlorid*, $[\text{Cl}_2\text{PtN}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2)_3]\cdot\text{Cl}_2$ (I) u. *Triaminotriäthylaminplatinodijodid*, $[\text{PtN}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2)_3]\cdot\text{J}_2$ (II). — Einfache tertiäre Amine (Triäthylamin) veranlassen im Gegensatz hierzu keine B. von koordinativen Verbb. Die Einführung der drei Aminogruppen scheint ster. auf das tertiäre N-Atom im Sinne einer Begünstigung der koordinativen Neigung zu wirken, wenigstens bei I, während diese Deutung bei II nicht möglich ist. — Zur Darst. von Triaminotriäthylamin wurde vergeblich versucht, das α,α',α'' -*Tricyantrimethylamin* direkt zu reduzieren, wobei nur Zers.-Prodd. erhalten werden konnten. Es wurde daher wieder nach der Methode von RISTENPART gearbeitet u. Verbesserungen erzielt besonders bei der Verseifung des *Triphthalimidotriäthylamins*. Triaminotriäthylamin kann reagieren als Triamin u. als Tetramin. Wird eine konz. Lsg. der Base in verd. HCl in A. gegossen, so entsteht das *Trihydrochlorid*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3\cdot 3\text{HCl}$, jedoch in konz. HCl bei langsamer Krystallisation das *Tetrahydrochlorid*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3\cdot 4\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$. In den dargestellten zwei Aurichloriden, Platinchloriden u. Rhodochloriden verhält sich das Amin als drei- u. viersäurige Base. Bei der Koordination mit Metallen jedoch ist es ausschließlich viersäurige Base. Die koordinativen Verbb. mit zwei- u. dreiwertigem Pt stellen neue Typen dar, indem sie die ersten dieser Art mit einem aliph. Tetramin sind. Für das Triaminotriäthylaminplatinodijodid (II) wird die Formulierung III vorgeschlagen; doch sollen zur Klärung der Konst.-Fragen Mol.-Gew.-Bestst. abgewartet werden.



Versuche. Geschmolzenes *Bromäthylphthalimid* wird zu $\frac{2}{3}$ in ein weites Gefäß gefüllt u. durch eine weite Röhre trockenes Ammoniak eingeleitet.

Nach 8 Stdn. wird das Prod. viscos, u. nach dem

Abkühlen wird mit h. A. das pulverisierte Prod. extrahiert, wodurch unverändertes Ausgangsmaterial von dem unl. Rk.-Prod. entfernt wird. *Triphthalimidotriäthylamin* wird aus Eg. umkrystallisiert u. zeigt dann F. 193° (korr.). — Die Verseifung geschieht vorteilhafter durch Kochen mit verd. HCl (1:1) mäßig während 7 Stdn. Man kühlt die klare Lsg. u. trennt von der ausgeschiedenen Phthalsäure; das eingengte Filtrat wird in A. gegossen, wodurch das *Trihydrochlorid*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4\text{Cl}_3$, als weißes Pulver ausfällt. Bei langsamer Krystallisation: das *Tetrahydrochlorid*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{ON}_4\text{Cl}_4$, F. $167\text{--}169^\circ$ unter Zers. — *Triaminotriäthylaminidihydrojodidmonohydrochlorid*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3\cdot 2\text{HJ}, \text{HCl}$, F. oberhalb 300° . — *Tricarbamidotriäthylamin*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_3$, sintert bei 140° u. schm. unter Zers. bei $167\text{--}168^\circ$. — Verss., durch Erhitzen des Triaminotriäthylamintrihydrochlorids über den F. unter Abspaltung von NH_4Cl zu *N-Aminoäthylpiperazin* oder *Triäthylendiamin* zu kommen, waren bis jetzt ohne direkten Erfolg. — *Aurichlorid des Triaminotriäthylamintrihydrochlorids*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3\cdot 3\text{HCl}, 3\text{AuCl}_3$, orangefarbige Nadeln. — *Aurichlorid des Tetrahydrochlorids*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3\cdot 4\text{HCl}, 2\text{AuCl}_3$, schwachgelbe Krystalle, F. $187\text{--}189^\circ$ unter Zers. — *Triaminotriäthylaminmercurichlorid*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3\cdot 3\text{HCl}, 5\text{HgCl}_2$, farblose Nadeln, F. $202\text{--}204^\circ$ unter Zers. — *Rhodochlorid des Triaminotriäthylamintrihydrochlorids*, $2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_3\cdot 6\text{HCl}, 3\text{RhCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$, sintert bei 257° u. schm. zu einer braunen Fl. bei 280° . — *Rhodochlorid des Tetrahydrochlorids*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3\cdot 4\text{HCl}, 2\text{RhCl}_2$, schwach gelbgraues amorphes Pulver ohne F. bis 300° . — *Ruthenichlorid des Tetrahydrochlorids*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3\cdot 4\text{HCl}, 2\text{RuCl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$, bronzefarbene Krystalle, F. oberhalb 280° . — *Platinchlorid des Triaminotriäthylamintrihydrochlorids*, $2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3\cdot 6\text{HCl}, 3\text{PtCl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$, dunkelrote Krystallblätter. — *Platinchlorid des Tetrahydrochlorids*, $2(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_3\cdot 4\text{HCl}), 3\text{PtCl}_4, 10\text{H}_2\text{O}$, orangefarbene Nadeln, dunkelt bei 225° , F. $231\text{--}232^\circ$ unter Zers. — *Platinchlorid des Tetrahydrochlorids*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3\cdot 4\text{HCl}, 2\text{PtCl}_4, 10\text{H}_2\text{O}$, dunkelorangefarbene Krystalle, verlieren W. bei 80° , dunkeln bei 260° u. dann F. 271 bis 273° unter Zers.

Bei den nun aufgeführten metallkoordinierten Derivv. des Triaminotriäthylamins ist die Abkürzung „tren“ benutzt zur Bezeichnung eines Mol. $N(C_2H_5NH_2)_3$. — *Dichlorotriaminotriäthylaminplatinidichlorid*, $[Cl_2Pt\ tren]Cl_2$, orangefarbiges Pulver (aus h. W.), dunkelt bei 240° , F. $263\text{--}266^\circ$ unter Zers. — *Dichlorotriaminotriäthylaminplatinidijodid*, $[Cl_2Pt\ tren]J_2$, dunkelrote Krystalle, dunkeln bei 225° u. Zers. bei $233\text{--}237^\circ$. — *Dichlorotriaminotriäthylaminplatinichlorid*, $[Cl_2Pt\ tren]PtCl_6 \cdot 2H_2O$, orangebraune Krystalle, dunkeln bei 275° , F. $287\text{--}280^\circ$ unter Zers. — *Dichlorotriaminotriäthylaminplatinoplatinocyanid*, $[Cl_2Pt\ tren]Pt(CN)_4$, farblose Nadeln, dunkeln bei 225° , oder gelbe Krystalle, F. oberhalb 300° . — *Triaminotriäthylaminplatinoplatinochlorid*, $[Pt\ tren]PtCl_4$, amorphes Pulver, sintert bei 265° , F. $270\text{--}275^\circ$. — *Triaminotriäthylaminplatinodijodid*, $[Pt\ tren]J_2$, cremfarbige amorphe Verb., dunkelt bei 260° , F. 267 bis 269° unter Zers. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 109. 444—58. 1925.) HORST.

P. Karrer und **Harry Salomon**, *Über die Glycerinphosphorsäuren aus Lecithin*. Ein histor. Überblick zeigt, daß die Chemie der *Glycerinphosphorsäuren* erneuter Bearbeitung bedarf. — Vff. fanden zunächst ein gutes Verf. zur Trennung von *glycerin- α -phosphorsäurem Ba* (I.) u. *glycerin- β -phosphorsäurem Ba* (II.). Letzteres bildet mit $Ba(NO_3)_2$ ein ausgezeichnet kristallisiertes Doppelsalz der Zus. $2C_3H_7O_8PBa$, $Ba(NO_3)_2$, von dem 100 Teile W. von 18° nur 0,8 Teile aufnehmen. Daß sich dieses Salz von der β -Säure ableitet, folgt daraus, daß die aus ihm frei gemachte Säure, das Ba-Salz u. der *methylierte Dimethylester* (IV.) opt.-inakt. sind, während Derivv. der

- I. $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OPO_3Ba)$
- II. $CH_2(OH) \cdot CH(OPO_3Ba) \cdot CH_2(OH)$
- III. $CH_2(OCH_3) \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2[OPO(OCH_3)_2]$
- IV. $CH_2(OCH_3) \cdot CH[OPO(OCH_3)_2] \cdot CH_2(OCH_3)$
- V. $CH_2(OCH_3) \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2(OPO_3Ba)$

anderen Säure, die kein $Ba(NO_3)_2$ -Doppelsalz liefert, opt.-akt. befunden wurden. Damit stimmt überein, daß aus Acetonglycerin nach FISCHER u. PFÄHLER (Ber.

Dtsch. Chem. Ges. 53. 1615; C. 1920. III. 826) synthetisierte α -Säure zur B. obigen Doppelsalzes nicht befähigt ist, wohl aber synthet. bereitete β -Säure. Die Konst. beider Säuren ist damit unzweifelhaft festgelegt. BAILLY (Ann. de Chimie [9] 6. 96; C. 1917. I. 308) hat mit der Verteilung der Formeln das Richtige getroffen. Gleich diesem Autor haben auch Vff. mit ihrem neuen Verf. festgestellt, daß das glycerinphosphorsäure Na des Handels überwiegend aus dem Salz der β -Säure besteht. Die Schwerlöslichkeit des Doppelsalzes erlaubt es, die β -Säure in einem Gemisch beider Säuren annähernd quantitativ zu bestimmen. Man löst 1 g rohes Ba-Salz in 10 ccm W., fügt 0,8 g $Ba(NO_3)_2$ in 10 ccm W. hinzu, saugt nach 12 Stdn. den Nd. ab, wäscht ihn mit 4 ccm eisk. W., A., Ä., trocknet, wiegt u. zählt wegen der Löslichkeit des Salzes 0,2 g hinzu. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, daß im Ei- u. Gehirnlecithin bedeutende Mengen (80% u. mehr) β -Säure enthalten sind. Außer Lecithin wurden auch eine in A. wl. u. eine darin unl. Phosphatidfraktion aus Eiern („Kephalin“ u. „Sphingomyelin“) untersucht; erstere enthielt mindestens 45%, letztere ca. 70% β -Säure. Auch in pflanzlichen Phosphatiden findet sich die β -Säure; ein aus Erbsenmehl extrahiertes Präparat ergab einen Gehalt von mindestens 30%. — Die einander widersprechenden Angaben über die opt. Aktivität von rohem glycerinphosphorsäurem Ba lassen den Verdacht aufkommen, daß dieselbe auf Beimengungen anderer Art zurückzuführen sei. Vff. haben sich daher bemüht, ein einheitliches Präparat des α -Salzes (I.) zu isolieren, was erhebliche Schwierigkeiten bereitet, aber mittels des Doppelsalzes der β -Säure u. auf Grund der geringeren Löslichkeit des α -Salzes in h. als in k. W. gelingt. I. hat sich zwar als opt.-inakt. erwiesen, was obigen Verdacht bzgl. Beimengungen bestätigt, aber der aus ihm leicht erhaltliche *methylierte Dimethylester* (III.) ist deutlich opt.-akt., u. zwar stets linksdrehend, gleichgültig, ob er aus Ei- oder pflanzlichen Phosphatiden herrührt. Der höchste beobachtete Wert für die spezif. Drehung betrug $-3,2^\circ$, wahrscheinlich liegt der der ganz reinen

Substanz noch etwas höher. Dagegen besaß das aus rohem Ba-Salz gewonnene Ester-gemisch eine $2\frac{1}{2}$ - bis 5-mal geringere Drehung, woraus von einer ganz anderen Seite her folgt, daß die Rohsalze Gemische von I. u. II. sind, in denen II. überwiegt. — Vers., die Konfiguration der α -Säure durch Abspaltung des Säurerestes aus III. u. Oxydation des entstandenen Glycerindimethyläthers zum konfigurativ bekannten Glycerinsäuredimethyläther zu bestimmen, scheiterten an der außerordentlichen Beständigkeit von III. gegen hydrolysierende Agenzien.

Versuche. Als Ausgangsmaterialien dienten eine große Zahl von Eilecithinen des Handels, ferner solche nach dem Verf. von ESCHER (S. 411) gewonnene, die wahrscheinlich am reinsten sind. Sie werden mit k. 10% ig. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. verseift, Überschuß der letzteren mit CO_2 entfernt, Filtrat mit A. gefällt, Nd. mehrmals umgefällt. Die Mutterlauge hinterläßt beim Eindampfen einen Sirup von glycerinphosphorsaurem Cholin, aus dessen konz. wss. Lsg. eine alkoh. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. weitere Mengen des Ba-Salzes niederschlägt. Letzteres ist ein weißes, in W. sl., amorphes Pulver. Verd. Lsgg. scheiden beim Kochen reines I. aus, aus konz. Lsgg. fällt mehr oder weniger II. mit aus. — Verb. $2\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PBa}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Zur Lsg. des rohen Ba-Salzes in 5–10 Teilen W. gibt man die halbe Gewichtsmenge $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in wenig h. W. Zur Analyse in viel h. W. lösen u. einengen. Krystallin. Krusten. — *Glycerin- β -phosphorsäure*. Man schüttelt das vorige eine Stde. mit etwas weniger n. H_2SO_4 , als zum Ausfällen von $\frac{2}{3}$ des gesamten Ba notwendig, filtriert, dunstet im Vakuum über P_2O_5 ein, löst in absol. A. u. dunstet das Filtrat nochmals ein. Sirup, reeht beständig. — *Ba-Salz*, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PBa} + \text{H}_2\text{O}$ (II.). Säure in A. lösen, mit W. verd., $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bis zur alkal. Rk. zugeben, CO_2 einleiten, Filtrat eindampfen. Sl. in W., mit A. Fällung. — *Dimethylester des Glycerin- β -phosphorsäuredimethyläthers*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{P}$ (IV.). II. wird mit Na_2CO_3 oder Na_2SO_4 in das Na-Salz, dieses mit AgNO_3 in das Ag-Salz übergeführt (Fällung durch A. vervollständigen), letzteres in 8 Moll. CH_3J eingetragen, nach Zusatz von 3 Moll. Ag_2O gekocht. Schwach aromat. riechende Fl., $\text{Kp.}_{0.8}$ 126–128°, ll. in A., Ä., wl. in W. — *Glycerin- α -phosphorsaures Ba* (I.). Man versetzt 10 g rohes Ba-Salz mit ca. 3,4 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, saugt nach mehreren Stdn. ab, engt das Filtrat ein, läßt erkalten, filtriert nochmals, kocht einige Min., saugt den Nd. h. ab, wäscht mit h. W. u. reinigt das Salz durch 5- bis 6-maliges Lösen in k. W., Filtrieren u. Kochen. — Einfacher ist die Darst. des *Dimethylesters des Glycerin- α -phosphorsäuredimethyläthers*, $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_8\text{P}$ (III.). Zur konz. wss. Lsg. des rohen Ba-Salzes gibt man 2 Moll. AgNO_3 u. das gleiche Vol. A. Der hellgelbe Nd. besteht aus dem Ag-Salz der α -Säure, wenig Ag-Salz der β -Säure u. dem Ba-Doppelsalz der β -Säure [infolge des bei der Umsetzung gebildeten $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$] u. wird wie oben methyliert. $\text{Kp.}_{0.8}$ 124–126°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -2,63^\circ$ bzw. $-3,28^\circ$ (in A.), sonst völlig wie IV. Ausbeute ca. 10% (berechnet auf das ganze Salzgemisch), also ungefähr dem Gehalt des Lecithins an α -Säure (15–20%) entsprechend. — Verwandelt man jedoch das rohe Ba-Salz über das Na-Salz in ein Gemisch der Ag-Salze beider Säuren u. methyliert dieses, so erhält man ein Estergemisch von $[\alpha]_{\text{D}} = -0,7^\circ$ bzw. $-1,3^\circ$. Bei einem Gehalt von 80% an β -Verb. würde sich daraus für reines III. $[\alpha]_{\text{D}} = -3,5^\circ$ bis -6° berechnen. — Auch in dem aus Erbsenmehl extrahierten Phosphatid konnten erhebliche Mengen α -Säure in Form des Esters III. nachgewiesen werden; letzterer zeigte $[\alpha]_{\text{D}} = -2,42^\circ$ (in A.). — *Ba-Salz des Glycerin- α -phosphorsäuredimethyläthers*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{PBa} + \text{H}_2\text{O}$ (V.). Wurde bei der Hydrolyse von III. ($[\alpha]_{\text{D}} = -2,63^\circ$) mit 5% ig. HCl (Rohr, 24 Stdn.) gelegentlich gewonnen. Blättchen aus 50% ig. A., sl. in h., weniger l. in k. W. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +3,11^\circ$ (in W.), berechnet für wasserfreies Salz. (Helv. chim. Acta 9. 3–23.)

LINDENBAUM.

P. Karrer und P. Benz, *Die Spaltung der Glycerin- α -phosphorsäure in optisch aktive Formen*. Aus Acetonglycerin synthetisierte *Glycerin- α -phosphorsäure* wird in das Ba-Salz übergeführt. Zur Lsg. von 5 g desselben in k. W. gibt man 6,8 g Chinin-

sulfat in sd. W., kocht u. filtriert. Die beim Erkalten ausfallenden Nadeln von *glycerin- α -phosphorsäurem Chinin*, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2, C_3H_9O_6P$, zeigten nach zweimaligem Umkrystallisieren aus W. F. 155°, $[\alpha]_D = -147,5^\circ$ (in A.). Zur Zerlegung wurde das Salz in h. W. gel., $Ba(OH)_2$ -Lsg. bis zur alkal. Rk. zugesetzt, CO_2 eingeleitet, Filtrat nach Extraktion mit Chlf. eingeeignet u. das *glycerin- α -phosphorsäure Ba* mit A. gefällt. Es zeigte in 2%ig. wss. Lsg. im 2 dm-Rohr keine Drehung. Daher wurde es nach dem im vorst. Ref. angegebenen Verf. in den *Dimethylester des l-Glycerin- α -phosphorsäuredimethyläthers*, $C_8H_{17}O_6P$, übergeführt. Derselbe zeigte Kp._{0,4} 110°, $[\alpha]_D = -1,76^\circ$ (in A.). Die Spaltung war also unvollkommen, da aus Lecithin dargestellter Ester einen Höchstwert von $-3,2^\circ$ ergeben hatte. (Helv. chim. Acta 9. 23—25. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

G. Weißenberger, F. Schuster und H. Pamer, Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XII. Die Chloressigsäuren und das Pentachloräthan. (XI. vgl. S. 2303.) Unters. an den drei Chloressigsäuren zeigten, daß die *Mono- u. Dichloressigsäure* mit Aceton, Essigsäuremethyl- u. Äthylester u. Äthyläther Molekülverb. des Typus 1:1 liefern, während *Trichloressigsäure* eine nicht zu interpretierende Kurve gibt. Da die Gruppen $\equiv CCl_2$ u. $\text{---}CCl_2$ kein Restvalenzkraftfeld besitzen, so ist anzunehmen, daß in den zwei ersten Molekülverb. das Carboxyl die Bindungsstelle abgibt u. das Cl lediglich aktivierend wirkt. Im Falle der Trichloressigsäure tritt dann die bereits früher untersuchte Gruppe $\text{---}CCl_3$ in Konkurrenz mit dem Carboxyl, was die Resultate verschleiert. Andererseits zeigt Dichloressigsäure in Bzl. eine positive, *Pentachloräthan* dagegen eine negative Kurve, was, da das Carboxyl auf Bzl. nicht anspricht, die obigen Erwägungen stützt. Da CCl_4 keine Molekülverb. liefert, erscheint es wahrscheinlich, daß das Valenzzentrum am C-Atom liegt u. zwar nur, wenn neben 3Cl-Bindungen eine Bindung nach H oder C gerichtet ist. *Pentachloräthan* gibt in Aceton, Essigsäuremethyl u. -äthylester u. Äthyläther negative Kurven, welche Molekülverb. im Verhältnis 1:1 wahrscheinlich machen. Ferner wurden die Mischungswärmen der genannten Systeme untersucht u. im allgemeinen Übereinstimmung mit den Resultaten der Dampfdruckkurven erhalten, d. h. dem Minimum der Dampfdruckkurve entspricht ein Maximum der Wärmetönung. Die spez. Wärmen wurden für *Pentachloräthan* bei 18—53° zu 0,219 u. für *Essigsäuremethylester* bei 18—42° zu 0,502 gefunden. (Monatshefte f. Chemie 46. 281—89. 1925.)

TAUBE.

G. Weißenberger, F. Schuster und H. Pamer, Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XIII. Studien zur Berechnung von Dampfdruckkurven. (XII. vgl. vorst. Ref.) Vff. unterziehen das Funktionspaar $p_1 = P_1 (1 - x)^a$; $p_2 = P_2 x^a$ von MARGULES einer Nachprüfung an den binären Systemen der Chloressigsäuren u. dem *Pentachloräthan* (l. c.). Die Gleichungen liefern $\alpha = (\lg p_1 - \lg P_1) / \lg (1 - x)$, doch konnten von 18 Systemen nur 6 in Übereinstimmung mit dieser Formel gebracht werden; in sämtlichen Fällen von Nebervalenzbetätigung ist $\alpha > 1$. In den übrigen 12 Systemen zeigt α eine Kurve, deren Maximum einem einfachen Molverhältnis entspricht. Da α bei Annäherung an den reinen Stoff einem Grenzwert zustrebt, läßt sich dieser durch graph. Extrapolation für den Molbruch 1 errechnen u. es folgt hieraus:

$$\alpha = a + b(1-x)^m x^n$$

(vgl. Monatshefte f. Chemie 45. 437; C. 1925. II. 1425), wo a den Grenzwert, b eine Konstante u. m u. n die Molzahlen sind. Nach der so erweiterten Formel:

$$p_1 = P_1 (1 - x)^{a+b(1-x)^m x^n}$$

können von 18 Systemen 10 in befriedigende Übereinstimmung mit der Messung gebracht werden. (Monatshefte f. Chemie 46. 291—94. 1925.)

TAUBE.

G. Weißenberger, F. Schuster und J. Lielacher, Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XIV. Die Chlorphenole und das Bromoform. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Unters. an den Systemen *p-Chlorphenol* in Aceton, Essigsäuremethylester, Methyl-

alkohol u. Bzl. zeigen, daß sich das Chlorphenol qualitativ dem Phenol vollkommen analog verhält, jedoch Molekülverb. vom Typus 1:1 bildet. Die Stärke des Restvalenzkraftfeldes bleibt gegenüber dem Phenol unverändert. Um weitere Aufschlüsse über die Gruppe $-\text{CCl}_3$ zu gewinnen, wurden ferner binäre Systeme mit Bromoform untersucht u. zu diesem Zweck zunächst die van der Waalschen Konstanten zu $a = 12,9$, $b = 0,0731$ u. die spez. Wärme zu $0,124$ bestimmt. In den Systemen Bromoform-Aceton u. Bromoform-Essigsäuremethylester decken sich die Dampfdruckkurven nach **RAOULT-VAN'THOFF** u. **VAN LAAR** vollkommen, es liegt eine Molekülverb. 1:1 vor. Im Falle des Systems Bromoform-Äthyläther liegt die van Laarsche Kurve ein wenig über der Raoult-van't Hoff'schen, die Differenzkurven ergeben beide eine Molekülverb. 1:1. Die Stärke des Nebervalenzkraftfeldes ist im Bromoform beträchtlich schwächer als im Chl_f . (Monatshefte f. Chemie **46**. 295—300. 1925.) TAUBE.

G. Weißenberger, F. Schuster und J. Lielacher, *Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XV. Aromatische Amine.* (XIV. vgl. vorst. Ref.) Das System Anilin-Aceton zeigt eine Molekülverb. 1:1 an, die Dampfdruckkurven nach **RAOULT-VAN'THOFF** u. **VAN LAAR** fallen zusammen. Im System Anilin-Essigsäuremethylester zeigt die Differenzkurve ein Minimum bei 0,4, die Kurve der Mischungswärme ein Maximum bei 0,6. Die Verschiebung wird durch Assoziation der Komponenten hervorgerufen; es liegt eine Molekülverb. 1:1 vor. Das System Anilin-Methylalkohol liefert nur nach **VAN LAAR** eine negative Kurve, welche eine Molekülverb. 1:1 anzeigt. Im System Anilin-Chloroform fallen die berechneten Kurven mit den experimentell gefundenen zusammen, es liegt somit keine Molekülverb. vor, die Mischungswärme ist dementsprechend unmeßbar klein. Das System Anilin-Benzol liefert positive Differenzkurven, was auf Assoziation hindeutet. Die Systeme Dimethylanilin-Aceton, Essigsäuremethylester u. Methylalkohol sind im Gegensatz zu den Kurven des unsubstituierten Amins positiv. Das System Dimethylanilin-Chloroform besitzt eine Molekülverb. 1:1, das Maximum der Wärmetönung ist nach 0,6 verschoben (s. o.). Das System Dimethylanilin-Benzol zeigt positive Differenzkurven, Molekülverb. liegen nicht vor. Im allgemeinen verhalten sich die aromat. Amine den Phenolen analog, die NH_2 -Gruppe ist bzgl. des Restvalenzkraftfeldes der OH-Gruppe gleichzusetzen, der Ersatz der H-Atome des Amins durch Alkyl entspricht der Verätherung des phenol. Hydroxyls; das Restvalenzkraftfeld der aromat. Amine u. ihrer Deriv. ist bedeutend schwächer als das der Phenole. (Monatshefte f. Chemie **46**. 301—07. 1925. Wien, Univ.) TAUBE.

Louis Longchambon, *Über die Weinsäuren.* Es ist Vf. gelungen, die bisher scheinbar noch niemals in absol. reiner Form erhaltene *anti-Weinsäure* völlig rein darzustellen, u. zwar sowohl wasserfrei als mit H_2O . Sie verhält sich also nach dieser Richtung wie die Traubensäure. Im Anschluß an diese Verss. konnte auch die *d-Weinsäure* in ein Hydrat übergeführt werden. — *anti-Weinsäurehydrat*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Man kocht *d-Weinsäure* in überschüssiger wss. NaOH ca. 3 Stdn., säuert mit HCl an, gibt CaCl_2 zu, zerlegt die Ca-Salze mit H_2SO_4 (1:1 Vol.) u. engt die Fl. ein. Beim Erkalten fällt fast sämtliche Traubensäure aus, nach weiterem Einengen das *anti-Weinsäurehydrat*, das zur Trennung von CaSO_4 noch mehrfach umkristallisiert wird. Große triklin Tafeln, $a:b:c = 0,6424:1:0,7925$, $\alpha = 90^\circ 16'$, $\beta = 96^\circ 31'$, $\gamma = 75^\circ 46'$, F. oberhalb 120° im Krystallwasser, D. 1,668. — *Wasserfreie anti-Weinsäure*. Durch Krystallisieren aus stark schwefelsaurer Lsg. oder besser aus W. oberhalb 50° . Orthorhomb. Oktaeder, $a:b:c = 0,9467:1:1,2265$, F. $159-160^\circ$, D. 1,737. — *d-Weinsäurehydrat*. Durch Impfen einer gesätt. Lsg. bei 0° oder tiefer mit einem Krystall des Hydrats oder einem solchen von saurem Li-Tartrat. Orthorhomb. Krystalle, $a:b:c = 0,4716:1:0,5304$, D. 1,582, linksdrehend wie die Krystalle der wasserfreien Form. Verliert das H_2O schon bei Zimmertemp. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 473—74.) LINDENBAUM.

A. R. Bowen, H. G. Shatwell und A. W. Nash, *Die thermische Zersetzung der Cellulose unter hydrierenden Bedingungen.* Behandlung der Cellulose (Baumwolle) mit H ohne Katalysatoren: Die Baumwolle wurde in einer H-Atmosphäre 9 Stdn. bis zur Maximaltemp. von 429° erhitzt. Während der Verss. nahm der Druck in dem benutzten Autoklaven um durchschnittlich 3,5 at zu; demnach ist kein H verbraucht worden; oder die aus der Baumwolle entwickelte Gasmenge ist größer als die absorbierte H-Menge. Das Gas bestand aus H (90—99%) mit geringen Beimengungen von CO₂, CO u. CH₄. An fl. Prodd. wurden etwas Leichtöl u. Teer erhalten. — Behandlung der Cellulose mit H in Ggw. von *Katalysatoren*: Als Katalysatoren wurden Nickeloxalat u. Ferrivanadat verwandt, die auf der Faser gefällt wurden; danach wurde die Cellulose bei 110° getrocknet. Die Maximaltemp. bei der Einw. von H betrug 400 bis 440°. In Ggw. von Nickel wurde fast die gesamte Cellulose in Fl. oder Gase umgewandelt, während der Vanadiumkatalysator geringere Wirksamkeit zeigte. Der mit Ni erhaltene Teer (22,9 g aus 100 g Cellulose) war vollständig in Chf. l.; D_{15,5} 1,0840; Gehalt an Carbonsäuren: 0, an Phenolen: 2,31%, an Neutralöl: 76,85%. Das Neutralöl bestand nicht aus reinen KW-stoffen, sondern war sauerstoffhaltig (1,2—5,9% O). — Destruktive Dest. von Cellulose: Von den verwandten Katalysatoren (Nickeloxyd, Ferrivanadat u. Vanadinpentoxyd) verursacht NiO die größte Gasentw. u. den größten Koksrückstand. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 507—11. 526. 1925. Birmingham, Univ.)

ZANDER.

P. Billon, *Über die Reduktion von Oximen mit Natrium und absolutem Alkohol. Zerlegung der so erhaltenen racemischen Amine in ihre optischen Antipoden mittels d-Weinsäure.* Vf. hat Oxime von Ketonen der allgemeinen Formeln Ar·CO·Ar' u. Ar·CO·Alk mit Na u. absol. A. nach dem vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1054; C. 1925. I. 483) angegebenen Verf. zu *rac. Aminen* reduziert. Die Ausbeuten betragen 85% u. mehr. — *p-Tolylphenylaminomethan.* Aus den stereoisomeren *p-Tolylphenylketoximen.* Kp.₇₆₀ 296°, Kp.₁₄ 172°. Wurde auch kristallisiert erhalten. F. 40°. *Hydrochlorid,* F. ca. 250° (Zers.). — *p-Anisylphenylaminomethan.* Aus den stereoisomeren *p-Anisylphenylketoximen.* Kp.₃₀ 205°. *Hydrochlorid,* F. 190° (bloc Maquenne). — *1-Phenyl-1-aminoäthan.* Aus Acetophenonoxim. Kp.₇₆₀ 183°, Kp.₂₂ 84°. *Hydrochlorid,* F. 158°. — *1-Phenyl-1-aminopropan.* Aus Propiophenonoxim. Kp.₇₆₀ 206°, Kp.₁₈ 88°. *Hydrochlorid,* F. 194°. — *1-Phenyl-1-aminobutan.* Aus Propylphenylketoxim. Kp.₇₆₀ 220°, Kp.₁₄ 102°. *Hydrochlorid,* F. 265°. — *1-Phenyl-2-methyl-1-aminopropan.* Aus *i*-Propylphenylketoxim. Kp.₇₆₀ 213°, Kp.₁₄ 95°. *Hydrochlorid,* F. 275°. — Von diesen Aminen ist bisher nur das *1-Phenyl-1-aminoäthan* in die opt. Antipoden zerlegt worden (vgl. LOVEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2315 [1896]). Vf. hat auch das *1-Phenyl-1-aminopropan* durch fraktionierte Krystallisation des *d-Tartrats,* F. 166°, aus absol. A. zerlegt. *d-Amin,* [α]_D = +9° 30'. *l-Amin,* [α]_D = -10° 30'. *d-Hydrochlorid,* F. 180°. *l-Hydrochlorid,* F. 195°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 470—73.)

LINDENBAUM.

Franz Hein und W. Eißner, *Über das Tetraphenylchrom (C₆H₅)₄Cr.* VI. Mitt. *Über chromorganische Verbindungen.* (V. vgl. HEIN u. SPAETE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 899; C. 1924. III. 939.) Von den Organochromverb. haben die Tetraphenylchromsalze besonderes Interesse wegen ihrer B. aus dem Pentaphenylchromhydroxyd, ihrer relativen Beständigkeit u. bzgl. der Wertigkeit des Cr. Nach vielen Verss. gelang es, das der Base (C₆H₅)₄CrOH u. ihren Salzen zugrunde liegende Radikal, das *Tetraphenylchrom,* (C₆H₅)₄Cr, der ersten eigentlichen Organochromverb. durch Elektrolyse des (C₆H₅)₄CrJ in fl. NH₃ mit Hilfe des von SCHLUBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2818; C. 1922. I. 315) empfohlenen App. mit auswechselbarer Kathode darzustellen. Das (C₆H₅)₄Cr scheidet sich als kupferroter, glänzender oder orangeroter, kristallin. Belag auf der Kathode ab, der leicht Diphenyl abspaltet u. im frischen Zustand glatt unter B. von (C₆H₅)₄CrOH in A. in Lsg. geht. Die intensive Farbe des (C₆H₅)₄Cr, ebenso

die des Hydroxyds u. der Salze, zeigt den Chromophor-Charakter des Radikals. Das Cr scheint in der Verb. vierwertig zu sein. Da mangels eines geeigneten Lösungsm. Mol.-Gew.-Bestst. nicht ausgeführt werden konnten, halten die Verf. es für nötig, dem Tetraphenylchrom die Formel $[(C_6H_5)_4Cr]_n$ zu geben, wobei n im Vergleich mit den analogen Pb- u. Sn-Verbb. gleich 2 sein könnte, u. im Hinblick auf die farbigen Hexaaryldiphenylplumbane (KRAUSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 173; C. 1920. I. 705) glauben sie, daß sich in indifferenten Medien Dissoziationsgleichgewichte mit der monomeren Form einstellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 362—66. Leipzig, Univ.) BRAUNS.

S. Namestkin und D. Kursanow, *Die Dehydratation des Benzylalkohols nach der Xanthogenatmethode*. Bei den bisherigen Verss. zur Dehydratation des Benzylalkohols wurden zu stark wirkende W.-Abspaltungsmittel angewendet u. keine eindeutig definierbaren Rk.-Prodd. erhalten. Vff. versuchten die in anderen Fällen sehr gut bewährte Tschugaeffsche Xanthogenatmethode. Die Zers. des Benzylxanthogensäuremethylesters beim Erhitzen ergab Stilben, wahrscheinlich entstanden durch Zusammenlegung je zweier bei der Rk. frei werdender Radikale C_6H_5-CH- . — Benzylxanthogensäuremethylester, $C_9H_{10}OS_2$, aus der Säure mit Methylsulfat, aus A. u. Ä. F. 29°. — Benzylxanthogensäureäthylester, $C_{10}H_{12}OS_2$, wie vorst. Verb. aus Diäthylsulfat, gelbes Öl, Kp.₁₄ 170—171°. — Benzylxanthogensäureamid, C_8H_9ONS , aus dem Methylester u. alkoh. NH_3 , aus A., F. 61,5—62°. — Verb. $C_{28}H_{26}S$, als Nebenprod. der Zers. des $C_9H_{10}OS_2$, welches bei 350° nicht überdestillierte, ll. in Chlf., wl. in Bzl. u. Essigester, swl. in A. u. Ä., aus Bzl. als hellgelbe Substanz, F. 184—185°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 112. 164—68. Moskau, Univ.) LEHMANN.

S. Namestkin und Lydia Brüssowa, *Über die quantitative Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von gesättigten und tricyclischen; zugleich ein Beitrag zur Lösung der Frage nach der Richtung der Dehydratation der Alkohole*. In der von PRILESCHAJEFF gefundenen Rk. zwischen Ä.- u. Chlf.-Lsgg. von Benzoylhydroperoxyd mit KW-stoffen ist eine sichere Methode gegeben, um zu entscheiden, ob ein KW-stoff eine Doppelbindung oder einen dreigliedrigen Ring enthält. Die Anwendung der Methode auf die bei der Dehydratation von Alkoholen gebildeten KW-stoffe läßt erkennen, ob die Rk. zur B. einer 1,2-Doppelbindung geführt hat oder in Richtung 1,3 unter B. eines dreigliedrigen Ringes vor sich gegangen ist. Bei einigem Überschuß von Benzoylhydroperoxyd verlief die Rk. mit ungesätt. KW-stoffen quantitativ, während die isomeren tricycl. KW-stoffe, wie Tricyclen, cyclo-Fenchen unter gleichen Bedingungen mit Benzoylhydroperoxyd gar nicht reagierten. Die Menge des nicht verbrauchten Benzoylhydroperoxyds ist titrierbar, und somit ist die Methode zu einer schnellen Best. der Richtung des Verlaufs der Dehydratation anwendbar; außerdem kann sie zur Best. der Zahl der Doppelbindungen in einem KW-stoff dienen. Von der Chlf.-Lsg. des Benzoylhydroperoxyds mit 0,4—0,5% akt. O wurde die doppelte theoret. Menge mit je 0,2—0,3 g KW-stoff 2—3 Tage lang stehen gelassen und ein Leervers. daneben angesetzt. Nach Zugabe von KJ-Lsg. u. 10%ig. H_2SO_4 wurde titriert. An einer Reihe von Beispielen wird die Brauchbarkeit der Methode dargelegt: *Menthen* wurde zu 99%, *Limonen* (Schimmel) zu 100% oxydiert; *Tricyclen* enthielt 3,5% ungesätt. KW-stoff, wahrscheinlich Camphen; *Fenchocyclen* (cyclo-Fenchen), $C_{10}H_{16}$, war fast reiner tricycl. KW-stoff; α -Methylcamphen, F. 44—48°, enthielt 98% ungesätt. KW-stoff u. 2% vermutlich von Methylcyclen, F. 110,5—111°. — *Bornylen*, aus A., F. 101,5—102,5°, enthielt 80% Bornylen u. 20% Tricyclen; von einem Gemisch von gesätt. u. ungesätt. KW-stoff (Menthan u. Limonen) wurde durch Benzoylhydroperoxyd nur der ungesätt. KW-stoff oxydiert. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 112. 169—76. Moskau, Univ.) LEHM.

S. C. J. Olivier, *Über die Einführung von zwei Atomen Brom in Acet-m-toluidid*. Für die aus Acet-m-toluidid darstellbaren Dibromverbb., 1-Methyl-3-amino-4,6-dibrombenzol (I) u. 1-Methyl-3-amino-2,6-dibrombenzol (II), geben NEVILLE u. WINTHER

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 971 [1880]) F. 74,6—75,5° bzw. F. 33—35° an. Vf. findet für I 76—77°, für II dagegen 66,5—67°; NEVILE u. WINTHER haben statt II offenbar ein eutekt. Gemisch von I u. II in Händen gehabt. — Die Behandlung von *m*-Toluidin in essigsaurer Lsg. mit 2 Moll. Br ergab große Menge Tribrom-toluidin; dagegen entstanden bei Verwendung von Acet-*m*-toluidid, ebenfalls in essigsaurer Lsg., keine nennenswerten Mengen des Tribromderiv.; dementsprechend ist die B. des Monobromderiv. nur gering. Nach dem Abkühlen u. längerem Stehenlassen wird mit alkoh. Kalilauge verseift, W. zugesetzt, mit H₂SO₄ neutralisiert, der A. verdampft u. filtriert. Ausbeute an Rohprod. ca. 93% der Theorie. Fraktionierte Krystallisation ergab I (F. 76—77°); aus den Mutterlaugen wurde ein Prod. vom F. 33—35° isoliert (eutekt. Gemisch von I u. II; vgl. NEVILE u. WINTHER, l. c.). Verss., das Gemisch durch fraktionierte Krystallisation aus A. zu trennen, waren ohne Erfolg. Die Isolierung von II gelang schließlich durch Fraktionierung des nicht verseiften Rohprod. (Gemisch der Dibromacet-*m*-toluidide) aus A. Aus den ersten Fraktionen wurde 1-Methyl-3-acetylamino-4,6-dibrombenzol, F. 171,5—172,5°, swl. in k. A., isoliert, das bei der Verseifung I ergab. Aus den Mutterlaugen wurde 1-Methyl-3-acetylamino-2,6-dibrombenzol, F. 117—128°, erhalten, farblose Nadeln aus A., ll. in A., das bei der Verseifung II ergab. Gesamtausbeute an II ca. 10%. Die Konst. von I u. II wurden durch Überführung in 2,4-Dibrombenzoesäure, F. 172,5—173,5°, bzw. 2,6-Dibrombenzoesäure, F. 150—151°, bewiesen. — Für die Gemische von I u. II wird die F.-Kurve gegeben, aus der sich ergibt, daß die von NEVILE u. WINTHER erhaltene Verb. (F. 33—35°) das eutekt. Gemisch von I u. II mit ca. 55% I darstellt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 1109—12. 1925. Wageningen.) ZANDER.

L. Elion, Mitteilung über die Chlorierung der *o*- u. *p*-Aminobenzoensäure. Beim Einleiten von Chlor in Anthranilsäure in Eg.-Lsg. unter Wasserkühlung entsteht bald ein Nd., der nach Zusatz von Natriumsulfidlg. abfiltriert, gewaschen u. mit NaOH wieder in Lsg. gebracht wird. Das gleichzeitig in geringen Mengen entstandene 2,4,6-Trichloranilin bleibt hierbei ungelöst u. wird abgetrennt. Nach dem Ansäuern fällt die 3,5-Dichlor-2-aminobenzoensäure, C₇H₅O₂NCl₂, in 75% Ausbeute der Theorie aus, kleine, farblose Nadeln aus A., F. 231°. — 3,5-Dichloracetylanthranil, C₉H₆O₂NCl₂, aus vorigem durch 1/4-stdg. Kochen mit Acetanhydrid, Tafeln aus A., F. 151°. — 3,5-Dichlor-2-acetylamino-2-aminobenzoensäure, C₉H₇O₂NCl₂, aus vorigem durch Kochen mit verd. NaOH, in dem bald Lsg. eintritt, u. Ansäuern, farblose Nadeln aus A., F. 203°. — 3,5-Dichlor-4-aminobenzoensäure, analog der Anthranilsäure aus *p*-Aminobenzoensäure, Ausbeute ca. 35% der Theorie; die Ausbeute ist hier geringer, da sich größere Mengen 2,4,6-Trichloranilin bilden. Die in *p*-Stellung zur Aminogruppe befindliche Carboxylgruppe wird demnach leichter durch Cl verdrängt als die *o*-ständige. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 1106—08. 1925. Utrecht, Univ.) ZAND.

Géza Zemplén, Bemerkungen zur Arbeit von Ernst Waser: Untersuchungen in der Phenylalaninreihe. VI. Decarboxylierung des Tyrosins und des Leucins. Vf. weist die von Waser (S. 1400) an seinem Verf. zur Darst. von Tyramin geübte Kritik zurück. In der Patentschrift ist von Diphenylmethan nicht die Rede, sondern von Diphenylamin, welches besondere Vorteile bietet. (Helv. chim. Acta 9. 115. Budapest, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

L. Ruzicka und E. A. Rudolph, Höhere Terpenverbindungen. XXVII. Zur Kenntnis der Azulene. (XXVI. vgl. Ruzicka, Meyer u. Pfeiffer, S. 374.) Die Unters. des blauen KW-stoffs Azulen bietet erstens wegen seiner auffallenden Färbung, zweitens wegen seiner möglichen Beziehung zu den Sesquiterpenen Interesse. Denn das Azulen ist isomer mit dem Cadalin, u. bei der Dehydrierung mancher Sesquiterpene mit S entsteht eine blaue Substanz mit den Eigenschaften des Azulens (vgl. Ruzicka, Pontalti u. Balas, Helv. chim. Acta 6. 859; C. 1924. I. 43). Vff.

haben den KW-stoff außer aus Schafgarbenöl auch aus Kamillenöl isoliert, welches mindestens 4,5% davon enthält u. wohl das azulenreichste äther. Öl sein dürfte. Die Azulene beider Herkunft sind völlig ident. Die Formel $C_{15}H_{18}$ wurde durch Analysen des über das Pikrat gereinigten KW-stoffs, des Pikrats u. Styphnats bestätigt. Die von KREMERS (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 717; C. 1923. III. 48) aufgestellte Konst.-Formel ist zweifellos unrichtig. Ein derartiges Benzofulvenderiv. könnte höchstens gelb sein u. sollte glatt zu Methylphthalsäure oxydiert werden, während Vff. mit alkal. $KMnO_4$ -Lsg. weder eine Phthalsäure noch Aceton erhielten, sondern nur CO_2 u. ein Gemisch niederer Fettsäuren. Daraus folgt, daß Azulen keinen arom. Ring enthält. — Vers., das Azulen mittels HCO_2H zu isomerisieren, waren ohne Erfolg. — Nicht ganz zutreffend sind auch die Angaben von SHERNDAL u. KREMERS über die Red. des Azulens. Mit Na tritt sowohl in feuchtem Ä. wie in A. Entfärbung ein, aber definierte Prodd. konnten nicht gefaßt werden. Erfolgreicher war die Red. mit Na u. Amylalkohol. Es entsteht ein *Hexahydroazulen* (allerdings nicht ganz O-frei erhalten), also ein Isomeres der gewöhnlichen Sesquiterpene. Daß aber kein Hydronaphthalinderiv. vorliegt, zeigt die Dehydrierung mit S, welche viel energischer verläuft wie bei den Sesquiterpenen u. Azulen zurückliefert. Die Oxydation des Hexahydroazulens mit alkal. $KMnO_4$ ergab nichts Brauchbares. — Bei der katalyt. Hydrierung des Azulens soll nach SHERNDAL ein KW-stoff $C_{15}H_{26}$, nach KREMERS $C_{15}H_{28}$ entstehen. Beide Autoren haben die Formeln nur aus dem H-Verbrauch erschlossen u. geben übrigen übereinstimmende physikal. Konstanten an. Vff. fanden, daß die Formel $C_{15}H_{28}$ richtig ist u. die Mol.-Refr. am besten für einen bicycl., einfach ungesätt. KW-stoff stimmt. Diese KW-stoffe scheinen also eine schwer hydrierbare Doppelbindung zu enthalten, wie manchmal bei höheren Terpenverbb. beobachtet.

Zur Entscheidung der Frage, ob das Azulen zu den Sesquiterpenen Beziehungen hat, wurden die blauen KW-stoffe näher untersucht, welche RUZICKA u. PONTALTI (l. c.) durch Dehydrierung einiger Sesquiterpene erhalten hatten. Die aus Eucalyptusglobulus-Öl u. Guajol gewonnenen Prodd. (*Eucazulen* u. *Guajazulen* genannt) besitzen zwar die gleiche Zus. u. fast denselben Kp. wie das Azulen aus Schafgarben- oder Kamillenöl (von nun an *Chamazulen* genannt), aber die FF. der Pikrate u. Styphnate zeigen, daß die KW-stoffe verschieden sind. Ob auch Eucazulen u. Guajazulen unter sich verschieden sind, ist noch ungewiß. Besonders wertvoll ist die B. eines Azulens aus dem wohldefinierten, obwohl seiner Konst. nach unbekanntem Guajol, einem bicycl., einfach ungesätt. Alkohol der Formel $C_{15}H_{26}O$. Aus seinem Anhydrierungsprod., Guajen, erhielten Vff. durch gemäßigte Hydrierung ein *Dihydroguajen*. [Guajol selbst ist zu einem Tetrahydroguajen hydriert worden, was wieder auf eine schwer hydrierbare Doppelbindung schließen läßt.] Da dieses nun fast die gleichen Konstanten aufweist wie obiges *Octohydrochamazulen*, so dürften auch dieses u. mithin das Chamazulen selbst bicycl. sein. Auch die prakt. Identität der Absorptionsspektra beider Azulene (vgl. unten) läßt auf ihren sehr ähnlichen Bau schließen. Auch das Guajazulen liefert ein *Octohydroderiv.*, das nach der Mol.-Refr. bicycl., einfach ungesätt. ist, muß also gleichfalls bicycl. sein. Es erhebt sich nun die Frage, ob die beiden Azulene skelettident, d. h. nur durch verschiedene Lage der Doppelbindungen voneinander abweichend, oder skelettisomer sind. Im ersteren Falle sollten die Dehydrierungsprodd. der Octohydroderiv. ident. sein. Es ergab sich jedoch, daß Octohydrochamazulen von S in Chamazulen, Octohydroguajazulen (u. auch Dihydroguajen) in Guajazulen zurückverwandelt werden. Daher dürften die beiden Azulene skelettisomer sein, falls nicht etwa die Doppelbindung der Octohydroderiv. eine verschiedene Lage aufweisen sollte.

Vf. besprechen sodann die Arbeit von HERZENBERG u. RUHEMANN (S. 1336) u. sind der Ansicht, daß deren Folgerungen bzgl. der Identität ihrer auf verschiedenen Wegen gewonnenen blauen KW-stoffe der Nachprüfung durch Vergleich der Pikrate

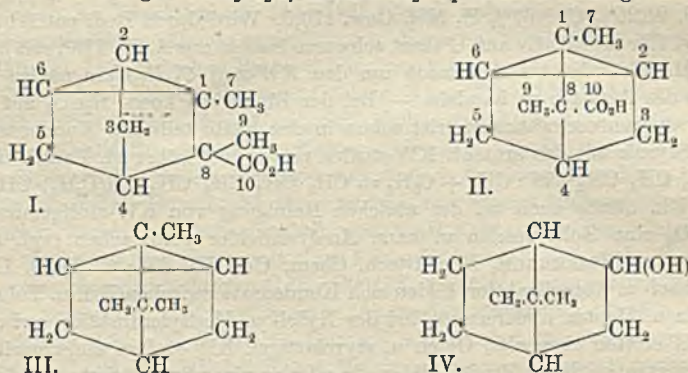
u. Styphnate bedürfen. — Die Absorptionsspektren des Chamazulens u. Guajazulens (näheres vgl. Original) sind prakt. ident. Da die Octohydroderiv. nur eine geringfügige Absorption im äußersten Ultraviolett aufweisen, so muß man schließen, daß die Absorption der Azulene im sichtbaren Teil nur durch die Anordnung der Doppelbindungen, nicht durch das C-Gerüst bedingt ist. Aus der Identität der Spektren im sichtbaren Teil darf nicht auf Identität der KW-stoffe geschlossen werden, vielmehr ist eingehende Unters. im äußersten Ultraviolett erforderlich. — Aus den bisherigen Unterss. geht nur hervor, daß die Farbe der Azulene durch eine unbekannt Gruppierung von 5 C-Doppelbindungen (ohne aromat. Ring) in einem bicycl., dem mancher Sesquiterpene nahestehenden C-Gerüst bedingt wird. Ein stark ungesätt. Zentrum (z. B. 3-wertiger C) kommt nicht in Frage, da Entfärbung erst nach Aufnahme von 4—5 H eintritt.

Versuche. *Chamazulen*, $C_{15}H_{18}$. 1. Aus Schafgarbenöl. Dieses wird fraktioniert, die Fraktion Kp.₁₂ 110—170° mit PAc verd., unter starker Kühlung wenig H_3PO_4 (D. 1,7) zugesetzt, 5 Min. geschüttelt, absetzen gelassen, Säureschicht mit Eiswasser u. Ä. zerlegt. Das Prod. wird im Vakuum oder mit Dampf dest., in sd. A. in das Pikrat übergeführt, dieses mit w. 5%₁₀g. NaOH zerlegt, Prod. in Ä. aufgenommen, dest. 2,8 kg Schafgarbenöl lieferten 46 g reines Azulen. — 2. Aus Kamillenöl. Wird vorher nicht dest., sonst wie beschrieben. Ausbeute 4,6%₁₀. Kp.₁₁ 159°, D.₄¹⁸ 0,9881. *Pikrat*, $C_{21}H_{21}O_7N_3$, schwarze Nadeln aus A., F. 115°. *Styphnat*, schwarze Kryställchen aus A. oder CH_3OH , F. 95—96°. — *Eucazulen*, $C_{15}H_{18}$. Die Fraktion Kp.₁₂ 121 bis 135° des Eucalyptusglobulus-Öls wird weiter fraktioniert u. jede Fraktion für sich mit S in bekannter Weise dehydriert. Die Dehydrierungsprodd. werden gemeinsam, wie oben auf Azulen verarbeitet, doch ist hier längeres Schütteln mit H_3PO_4 erforderlich. Ausbeute 2—3%₁₀ obiger Fraktion. Kp._{0,5} ca. 135°. *Pikrat*, $C_{21}H_{21}O_7N_3$, schwarze Nadelchen aus A., F. 118—120°. *Styphnat*, aus A. oder CH_3OH , F. 122—23°. — *Guajazulen*, $C_{15}H_{18}$. Aus Guajol nach RUZICKA u. PONTALTI (l. c.) dargestelltes Guajazulen wird mit S dehydriert. Weiter wie oben. Ausbeute 20%₁₀ (auf Guajen berechnet). Kp.₁₁ 164°, D.₄¹⁸ 0,9759. *Pikrat*, $C_{21}H_{21}O_7N_3$, schwarze Nadelchen, F. 122°. *Styphnat*, schwarze Nadelchen aus CH_3OH , F. 105—106°. — *Hexahydrochamazulen*, $C_{15}H_{24}$, nach Dest. über Na Kp._{0,1} 94—95°, D.₄²⁰ 0,9177, $n_D^{20} = 1,5200$. Enthielt noch über 1%₁₀ O, der auch durch mehrfache Dest. über Na u. K (hierbei stets starke Zers.) nicht entfernt werden konnte. — *Octohydrochamazulen*, $C_{16}H_{26}$. Durch Hydrieren in k. Essigester (+ Pt) bei 0,1 at Überdruck. Entfärbung erst nach Aufnahme von ca. 2,5 H_2 . Dünnes Öl, Kp.₁₃ 119—121°, D.₄²⁰ 0,8932, $n_D^{20} = 1,4856$, oxydabel. — *Octohydroguajazulen*, $C_{16}H_{26}$. Darst. analog bei 60°. Kp.₁₁ 123—125°, D.₄²⁰ 0,8872, $n_D^{20} = 1,4834$, oxydabel. Entfärbt Br in CS_2 sofort unter HBr-Entw. — *Dihydroguajen*, $C_{15}H_{26}$. Darst. in k. Essigester. Kp.₁₅ 124—125°, D.₄²⁰ 0,8955, $n_D^{20} = 1,4894$. (Helv. chim. Acta 9. 118—40.)

LINDENBAUM.

L. Ruzicka und Fr. Liebl, *Über die Konstitution der Teresantalsäure*. Zunächst sei bemerkt, daß die Formeln I. („Camphenform“) u. II. („Campherform“), welche SEMMLER für die *Teresantalsäure* offen gelassen hat, nur zwei verschiedene Schreibweisen ein u. derselben Formel sind. — Aus der CO_2 -Abspaltung zu Santen ergibt sich, obwohl die Konst. des letzteren feststeht, weder die Stellung des CO_2H noch die Lage des aus Wahrscheinlichkeitsgründen angenommenen Dreiringes. Schon SEMMLER u. BARTELT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3101 [1907]) haben die Stellung des CO_2H aufzuklären versucht. Sie erhielten vom Teresantalsäuremethylester aus über das Teresantalol (den II. entsprechenden Alkohol) durch Einw. von PCl_5 auf dieses u. Red. des Chlorids einen fl. KW-stoff, den sie zwar als Teresantalan bezeichnen, der jedoch ein ungesätt. Isomeres des festen *Tricyclens* (III.) ist, wahrscheinlich durch Ringsprengung bei der Chlorierung entstanden. Vf. erhielten nun tatsächlich III., als sie das Teresantalol zum *Teresantal* (dem II. entsprechenden Aldehyd) oxy-

dierten u. dessen Semicarbazon nach dem Verf. von WOLFF spalteten. III. lieferte mit Eg.-H₂SO₄ *i-Bornylacetat*, dieses *i-Borneol* (IV.) u. letzteres durch Oxydation *Campher*. Das CO₂H befindet sich demnach an der in II. bezeichneten Stelle. Noch nicht einwandfrei bewiesen ist die Lage des Dreiringes, aber die Anlagerung des OH an das C-Atom 2 beweist, daß dieses ein Bestandteil des labilen Ringes sein muß. Damit ist die Richtigkeit der Formel II. äußerst wahrscheinlich geworden. — *Teresantalal*. Eine Lsg. von Teresantalol (dargestellt nach SEMMLER u. BARTELT) in Bzl. wird mit einer Lsg. von K₂Cr₂O₇ in verd. H₂SO₄ mehrere Stdn. geschüttelt, dann



auf dem Wasserbad erhitzt, mit Soda versetzt u. der rohe Aldehyd übergeführt in das *Semicarbazon*, C₁₁H₁₇ON₃, Nadelchen aus CH₃OH, F. 217°. — *Tricyclen* (III.). Aus dem Semicarbazon mit NaOC₂H₅-Lsg. (Rohr, 180°, 8 Stdn.), mit W. verdünnen, mit PAe. ausziehen. Kp. 150—152°, F. ca. 55° (statt 64°), wahrscheinlich verunreinigt durch *Camphen*. (Helv. chim. Acta 9. 140—44. Zürich, Techn. Hochsch.) LB.

P. Schläpfer und **O. Stadler**, *Untersuchungen über den Cuprenteer. Beitrag zur Kenntnis pyrogenen Acetylenkondensationen*. Bei der techn. Gewinnung des Cuprens durch Überleiten von Rohacetylen über Cu bei ca. 300° entsteht als Nebenprod. eine teerartige Fl., die Vff. als *Cuprenteer* bezeichnen. Nach Angaben des Elektrizitätswerkes Lonza, welches Vffn. das Untersuchungsmaterial zur Verfügung gestellt hat, erhält man 75—80% Cupren, 5,5—7% Cuprenteer u. 13—17% Abgase. Über die chem. Natur des Cuprens herrscht noch völliges Dunkel, es besteht aus hochmolekularen KW-stoffen mit wechselndem C- u. H-Gehalt, reaktionsträge, unl. — Vff. haben sich eingehend mit dem Cuprenteer befaßt. Er ist grünlichblau, ziemlich leichtfl., neutral, stark ungesätt. D.¹⁵ im Mittel ca. 0,89. Eine Probe enthielt 89,38% C, 9,78% H, 0,04% S, 0,80% O + N. Verbrennungswärme pro g = 10329 cal. Der Teer wurde durch fraktionierte Dest., zuerst unter at-Druck, dann im gewöhnlichen Vakuum, schließlich im Hochvakuum, in eine Reihe von Fraktionen zerlegt, die als Vorlauf, Benzol-, Toluol-, Xylol-, Mesitylen-, Naphthalin- u. Methylnaphthalinfraktion bezeichnet wurden. Zur Trennung der KW-stofffreien u. Isolierung bezw. Identifizierung einzelner KW-stoffe dienten chem. u. physikal. Verf. Einzelheiten, Tabellen, Kurven vgl. Original. Zuammenfassend ist zu sagen, daß der Cuprenteer ein ausgesprochen aromat., aber stark ungesätt. Teer ist. Der Hauptanteil besteht aus gesätt. aromat. KW-stoffen der Benzol- u. Naphthalinreihe nebst wenigen Vertretern der Anthracenreihe. Der Benzol- u. Naphthalinkern ist ein- u. mehrfach durch CH₃, C₂H₅, selten C₃H₇, substituiert. Als zweitwichtigste Körperklasse sind Olefine u. Styrole vorhanden; Hexen, Hepten u. Octen wurden nachgewiesen, höhere Olefine liegen nicht vor. Nur der Vorlauf enthält geringe Mengen Paraffine. Dieser Befund erklärt, daß der Teer auch keine Ringverb. mit längeren Seitenketten enthält. Zur B. höherer Paraffine fehlt ja auch von Anfang an der H. Der Vergleich mit aus Acetylen nach

anderen Verff. u. bei höheren Temp. gewonnenen Teeren zeigt, daß sich der Cuprenteer von diesen durch seinen großen Gehalt an ungesätt. Bestandteilen unterscheidet, der wesentlich auf die niedrige Bildungstemp. zurückzuführen ist, während das Cu nur physikal. zu wirken scheint. — Von besonderem Interesse ist, daß in den hochsd. Fraktionen (Kp._{0,5} 85—125°) ein *blauer KW-stoff* enthalten ist. Zur Isolierung desselben haben sich Vff. des für das Azulen angegebenen Verf. bedient. Es genügt, auf die Abhandlung von RUZICKA u. RUDOLPH (vorvorst. Ref.) zu verweisen. Die Ausbeute aus den genannten Fraktionen betrug 2,2—2,5%. Der KW-stoff zeigte Kp._{0,7} 95—100°, D.¹⁵ 0,9889, 91,25% C, 8,61% H, Mol.-Gew. 170,3. Wird durch Red. entfärbt, nimmt 4Br additiv, 1Br substitutiv auf. *Pikrat*, schwarze Nadeln aus A., F. 118°, mit 58,29% C u. 4,72% H. Es scheint sich danach um den *KW-stoff* C₁₄H₁₆, ein nächst niederes Homologes des Azulens, zu handeln. — Bei der Einw. von konz. H₂SO₄ auf die verschiedenen Cuprenteerfraktionen tritt schon in der Kälte teilweise Kondensation der Olefine u. Styrole mit den aromat. KW-stoffen zu ca. 100° höher sd. Prodd. ein, z. B.:

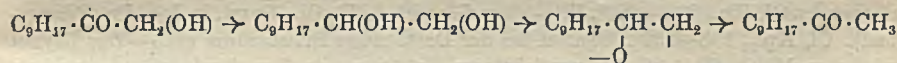
$$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3.$$

Diese Rk. dürfte auch bei der üblichen Reinigung von KW-stoffgemischen mit konz. H₂SO₄ eine Rolle spielen u. kann Analysenfehler verursachen (vgl. SCHÜTZ, BUSCHMANN u. WISSEBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56: 871; C. 1923. II. 1125). Bei der Benzol- u. Toluolfraction bilden sich Kondensate zwischen Bzl. u. Toluol einerseits, Hexen u. Hepten andererseits, bei der Xylol- u. Mesitylenfraction zwischen den aromat. KW-stoffen einerseits, Octen u. styrolartigen KW-stoffen andererseits. Analysen u. Konstanten dieser Prodd., die mehr oder weniger komplizierte Gemische darstellen, vgl. Original. (Helv. chim. Acta 9. 185—99. Zürich, Techn. Hochsch.) LB.

H. Rupe und **F. Fehmann**, *Über neue Derivate des Campholcarbinols*. Das *Campholcarbinol*, C₉H₁₇·CH₂(OH), das RUPE u. LÄUGER (Helv. chim. Acta 3. 272; C. 1920. I. 800) aus dem Campholsäurephenylester dargestellt haben, läßt sich ebensogut aus dem Äthylester gewinnen, wenn man die alkoh. Lsg. von 70 g schnell zu 65 g Na fließen läßt, mit Dampf dest. u. das Prod. über die Phthalestersäure reinigt. Dabei entsteht auch etwas *neutraler Phthalester des Campholcarbinols*, C₆H₄(CO₂C₁₀H₁₉)₂, der bei der Dampfdest. der alkal. Fl. zurückbleibt, Nadeln aus verd. A., F. 80°, meist ll., wird von sd. alkoh. KOH verseift. Gesamtausbeute an Carbinol 55%. — *Campholbrommethan*, C₉H₁₇·CH₂Br. Aus dem Carbinol mit gesätt. Eg.-HBr (100°, 16 Stdn.). Beim Verjagen des Ä. darf die Temp. nicht über 60° steigen. Dünnes, unangenehm riechendes Öl, Kp.₉ 94—95°, zers. sich an Luft u. Licht. Bei Dest. unter at-Druck fast völlige HBr-Abspaltung. — *KW-stoff* C₁₀H₁₈. Durch Schütteln des vorigen mit Ag-Acetat in Eg. Nach Dest. über Na Kp._{7,22} 164°. — Behandelt man das Bromid mit Mg (durch C₂H₅Br aktiviert) in sd. Ä. u. fraktioniert nach üblicher Zerlegung das Rohprod., so besteht die erste Fraktion, Kp.₉ 46—48°, aus einem Gemisch der *KW-stoffe* C₁₆H₁₈ u. C₁₀H₂₀. Die dritte Fraktion liefert bei nochmaliger Dest. den *KW-stoff* C₂₀H₃₈ (Würtz-Fittig-Synthese), dickes, angenehm terpenartig riechendes Öl, Kp.₁₀ 177—178°. — *Campholmethylanilin*, C₉H₁₇·CH₂·NH·C₆H₅. Aus dem Bromid u. Anilin (150°, 20 Stdn.). Ein Vorlauf vom Kp.₉ 46—50° besteht aus obigem KW-stoff C₁₆H₁₈. Hauptprod. ist ein dickes, gelbliches Öl, Kp.₉ 173°, das allmählich erstarrt; haarförmige Krystalle aus PAe., F. 59°, meist ll. *Hydrochlorid*, C₁₆H₂₆NCl, mit HCl-Gas in Ä., Nadeln, F. 156° (Zers.), l. in k. W., beim Erwärmen Hydrolyse. *Nitrosamin*, gelbes Öl, nicht unzers. destillierbar. — Den mehrfach erwähnten KW-stoff C₁₀H₁₈ hat auch **Briellmann** (noch nicht veröffentlicht) aus Campholcarbinol u. ZnCl₂ oder besser sirupöser H₃PO₄ erhalten; addiert in Eg. HBr, u. dieses Bromid gibt mit Anilin obiges Anilid. — *Campholcarbinolphenylthiourethan*, C₆H₅·NH·CS·OC₁₀H₁₉. Mit Phenylsenfö (Rohr, 120—130°, 16 Stdn.). Nadeln aus Bzn., dann 80%ig. A., F. 101°, wl. in k. Bzl., Bzn., sonst ll. — Zur Darst. der folgenden *Campholcarbinolester* erhitzt man je 1 Mol. Carbinol u. Säurechlorid mit 2 Moll. Pyridin 2 Stdn. auf dem Wasserbad. Opt. Unters. derselben vgl. nachst. Ref. —

Acetat, $C_{12}H_{22}O_2$, Kp.₉ 101°, angenehm riechend. — *Propionat*, $C_{13}H_{24}O_2$, Kp.₁₀ 112°, sehr angenehm riechend. — *Camphocarbonsäureester*, $C_{21}H_{34}O_3$, F. 145°, meist ll. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün bis violett. — *Phenylacetat*, $C_{18}H_{26}O_2$, Kp.₁₂ 191°, schwach riechend. — *Hydrozimsäureester*, $C_{19}H_{28}O_2$, Kp.₁₂ 206°, geruchlos. — *Zimsäureester*, $C_{19}H_{26}O_2$, Kp.₁₁ 217°, Kp._{0.5} 148°, fast geruchlos. — *p-Nitrobenzoat*, $C_{17}H_{23}O_4N$, gelbliche Nadeln, F. 95°, mit Wasserdampf flüchtig, von starkem Blütengeruch. — *p-Aminobenzoat*, $C_{17}H_{23}O_2N$. Aus dem vorigen mit $FeCl_2$ u. HCl. Kp._{13.5} 242—243°, zu wachsartiger M. vom F. 74° erstarrend, meist ll., von nur schwach anästhesierender Wrkg. *Hydrochlorid*, mit HCl-Gas in Ä., Nadelchen, F. 140—146° (Zers.), unbeständig.

Campholmethyleketon. Darst. nach RUPE u. KLOPPENBURG (Helv. chim. Acta 2. 366; C. 1919. III. 522), jedoch in Bzl. — Als Nebenprod. entsteht dabei *Verb.* ($C_{10}H_{17}O$)₂, vielleicht *Dicamphoyl*, mit Dampf nicht flüchtig, Kp.₁₁ 200—215°, Tafeln aus verd. A., F. 67°. Gibt mit PCl_5 das *Chlorid* $C_{20}H_{33}OCl$, Nadeln aus A., F. 117°. — *Campholacetyl-bromid*, $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2Br$. Aus obigem Keton mit Br in k. Eg. Die Rk. erfolgt plötzlich nach ca. 1 Stde. In W. gießen, Rohprod. mit Aufsatz fraktionieren. Kp.₁₂ 138—142°, F. 35°, ll., von aromat. Geruch, die Haut reizend, mit Dampf langsam flüchtig. Zers. sich an Luft u. Licht. — *Campholacetyldibromid*, $C_{11}H_{18}OBr_2$. Aus dem vorigen mit Br in CS_2 oder direkt aus dem Keton mit stark 2 Br_2 . Nadeln aus 80%ig. A., F. 52°, Kp.₁₂ 164°, ll. — *Campholcarbinolacetat*, $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OCOCH_3$. Aus obigem Bromid mit K-Acetat u. wenig Eg. (140°, 16 Stdn.). Angenehm riechendes Öl, Kp.₁₂ 146°. — *Campholcarbinol*, $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2(OH)$. Durch $\frac{1}{2}$ -std. Kochen des vorigen mit 1,5% HCl enthaltendem CH_3OH . Nach Vakuumdest. Reinigung über das Benzoat, das mit methylalkoh. KOH verseift wird. Schwach riechendes Öl, Kp.₁₁ 123°, mit Dampf etwas flüchtig. Gibt eine Verb. mit $CaCl_2$. — *Benzoat*, $C_{18}H_{24}O_3$. Darst. in Pyridin (Wasserbad). Blättchen aus verd. A., F. 82°, l. in k. Ä., Aceton, Bzl., Chlf., Eg., in h. A., CH_3OH , Lg. — *Phenylacetat*, $C_{18}H_{26}O_2$, gelbliches, fast geruchloses Öl, Kp.₁₂ 224°. — Campholcarbinol wird durch Na-Amalgam in A. oder Al-Amalgam in feuchtem Ä. zu Campholmethyleketon reduziert, wobei zweifellos das Glykol als Zwischenprod. anzunehmen ist:



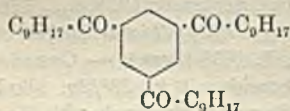
Verb. $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH(OCH_3)_2$. Aus Campholacetyldibromid u. sd. 20%ig. methylalkoh. KOH ($\frac{1}{2}$ Stde.). Gelbliches, unangenehm riechendes Öl, Kp.₁₂ 128—130°. Reduziert Fehlingsche u. alk. Ag-Lsg. *Semicarbazon*, F. 181°. — *Campholacetylphthalimid*, $C_{18}H_{23}O_3N$. Aus dem Bromid u. Phthalimid-K in sd. A. (10 Stdn.). Gelbliche Blättchen aus 80%ig. A., F. 98—99°. — *N-Campholacetylphthalaminsäure*, $C_{19}H_{25}O_4N$. Durch Lösen des vorigen in methylalkoh. KOH, Zusatz von W. u. HCl. Nadeln aus A., F. 143° (Zers.). — *Campholacetylaminhydrochlorid*, $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2(NH_2) \cdot HCl$. Aus dem vorigen mit sd. 20%ig. HCl. Sandiges Pulver, F. 229° (Zers.), ll. in W., A. — *Campholacetylamin*. Durch Schütteln des vorigen mit verd. NaOH u. Ä. Bei der Vakuumdest. bleibt ca. die Hälfte als zähes, nicht destillierbares Öl zurück. Stark bas. riechendes Öl, Kp._{12.5} 128°. Geht an der Luft bald in ein zähes, gelbes Öl über. — *Phenylthioharnstoffderiv.*, $C_{18}H_{26}ON_2S$. Mit Phenylsenfö. Blättchen aus verd. A., F. 105° (Zers.). — *Campholacetylmethylamin*, $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH(CH_3)$. Aus dem Bromid mit k. 33%ig. alkoh. $NH_2(CH_3)$ -Lsg. (24 Stdn.). Hellgelbes, nach Pyridin u. Campher riechendes Öl, Kp.₁₁ 123°. Ausbeute nur ca. 60% (Rückstand vgl. unten). *Hydrochlorid*, $C_{13}H_{24}ONCl$, mit HCl-Gas in Ä., unl. in Ä., Chlf. — *Phenylthioharnstoffderiv.*, $C_{19}H_{28}ON_2S$. Blättchen aus verd. A., F. 147°. — *Dicampholacetylmethylaminhydrochlorid*, $(C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3 \cdot HCl$. Aus obigem Dest.-Rückstand mit HCl-Gas in Ä. Blättchen aus Chlf. + Ä., F. 199°, ll. außer in Ä., Bzn. Die *freie Base* ist ein stark bas. riechendes Öl. — *Dicampholacetylanilin*, $(C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_5$. Mit Anilin (100°, 14 Stdn.). Nadelchen aus verd. Eg., F. 212°, unl. in Säuren. — *Campholacetyltrimethylammoniumbromid*, $[C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$

$N(CH_3)_3]Br$. Mit 33%ig. alkoh. $N(CH_3)_3$ -Lsg. (100°, 3 Stdn.), mit Ä. fällen. Krystalle aus w. Chlf. + wenig Ä., mit Ä. auskochen, F. 230° (Zers.), ll. außer in Ä., Bzn., beständig. — *Campholacetylpyridiniumbromid*, $[C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_5H_5]Br$. Mit Pyridin. Blättchen aus A. + Ä., F. 214°, unl. in Ä., Bzn. Die wss. Lsg. liefert mit NaOH die freie Pyridiniumbase, goldgelb, krystallin., ll. außer in W., unbeständig. — Einw. von Mg in Ä. auf das Bromid liefert nach üblicher Zerlegung nur wenig Campholmethylketon (aus der Grignardverb.). Im übrigen wurde gelegentlich sehr wenig einer Verb. $C_{23}H_{40}O_2$ isoliert, Krystalle aus verd. A., F. 82°. C_2H_5MgBr wirkt auf das Bromid nur schwach ein. — *Oxymethylencampholmethylketon*, $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH : CH(OH)$. Zur äth. Lsg. des Ketons gibt man trockenes $NaOC_2H_5$, u. läßt Amylformiat zutropfen, schüttelt mit W., äthert aus, säuert an u. nimmt in Ä. auf. Schwach riechendes Öl, Kp.₁₂ 122—123°, ll. Ferrisalz ziegelrot. Cu-Salz, grünblaue Nadelchen aus verd. A., ll. außer in W., zers. sich allmählich. — *Camphoylälthylalkohol (Campholacetylcarbinol)*, $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$. Durch Hydrierung des vorigen (+ Ni) in 65%ig. A. Dickliches Öl, Kp.₁₃ 146—148° (Helv. chim. Acta 9. 80—97.)

LINDENBAUM.

H. Rupe und J. Perret, *Über optisch aktive Ester des Camphoylcarbinols und des Camphoylälthylalkohols*. (Vgl. vorst. Ref.) Vom *Camphoylcarbinol* wurden einige weitere Ester nach dem Pyridinverb. dargestellt. — *Propionat*, $C_{14}H_{24}O_3$, fast geruchloses Öl, Kp.₁₁ 157°. — *Butyrat*, $C_{15}H_{26}O_3$, schwach arom. riechendes Öl, Kp.₁₁ 167,5°. — *Hydrozimisäureester*, $C_{20}H_{28}O_3$, Kp. im Hochvakuum 136—138°. — Während das Carbinol selbst wesentlich zu Campholmethylketon reduziert wird (vorst. Ref.), erhält man aus dem Acetat größere Mengen von *Campholglykol*, $C_9H_{17} \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$. Der Ester wird in k. 70%ig. A. unter Rühren mit 2%ig. Na-Amalgam behandelt, wobei weitere Mengen wss. A. zugefügt werden müssen. Dauer 3 Tage. Man gibt W. zu, äthert aus, säuert an u. äthert wieder aus. Der erste äth. Auszug liefert Campholmethylketon, der zweite das Glykol. Kp.₃ 146°, Nadeln aus verd. A., F. 108°, sl., von schwach terpenartigem Geruch, mit Dampf flüchtig, langsam l. in verd. Lauge. Ausbeute bis zu 42%. — *Diacetat*, $C_{15}H_{26}O_4$. Mit sd. Acetanhydrid. Dickes, orangegelbes, angenehm terpenartig riechendes Öl, Kp.₉ 205—207°, ll. — *Monobenzoat*, $C_{18}H_{26}O_3$. Darst. in Pyridin (Wasserbad). Öl, Kp.₁₂ 198—199°. Spaltet bei der Dest. etwas Benzoesäure ab. — Das Glykol wird von HNO_3 (D. 1,36) bei vorsichtigem Erwärmen zu Camphoylcarbinol oxydiert. Abspaltung von H_2O aus dem Glykol gelang nicht. — Neu dargestellt wurde das *Campholcarbinolbutyrat*, $C_{14}H_{26}O_2$, Kp.₁₁ 128,5—129°, meist ll. — *Oxymethylencampholmethylketon*. Die Darst. wurde noch verbessert. Ni-Salz, hellgrüne Nadelchen, wl. in A., Ä., ll. in Pyridin. — *Benzoat*, $C_{18}H_{24}O_3$. Darst. in Pyridin bei 40° (3 Stdn.). Blättchen aus verd. A., F. 65°, ll. außer in W. Zers. sich allmählich unter Abspaltung von Benzoesäure u. B. des unten beschriebenen Tricamphoylbenzols. — *Hydrozimisäureester*, $C_{21}H_{28}O_3$, gelbliches, arom. riechendes Öl, Kp.₁₀ 216—218°, zersetzlich. — *p-Toluidinderiv.*, $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH : CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus dem Na-Salz der Oxymethylenverb. u. Toluidinhydrochlorid in wenig k. W. Gelbe Blättchen aus A., F. 80° (Zers.). — *Tri-*

camphoylbenzol, $C_{36}H_{54}O_3$ (nebenst.). Entsteht immer in einer Menge von ca. 10% bei der Darst. der Oxymethylenverb. u. wird aus dem äther. Auszug der alkal. Fl. isoliert. Federförmige Nadeln aus Bzn., dann A., F. 136°, ll. in Ä., Bzl., Aceton, Essig-



ester, zwl. in A., Eg., swl. in Bzn. Die leichte B. dieser Verb. bewirkt, daß die Oxymethylenverb. sich nie völlig in Alkali löst. Eine äth. Lsg. der letzteren gibt mit festem K_2CO_3 unter spontaner Erwärmung 40% des Kondensationsprod. — *Camphoylälthylalkohol* läßt sich nicht gut mittels der Ester reinigen, weil diese bei der Dest. u. Verseifung teilweise Säure abspalten unter B. der unten beschriebenen polymeren Methylenverb. Er wird ganz rein erhalten, wenn man ihn mit dem gleichen Gewicht $CaCl_2$ verreibt, bis alles fest ist, die $CaCl_2$ -Verb. unter Bzl. pulvert, mit Bzl. wäscht u. mit W. zerlegt. Kp.₁₂ 143°, ll.

außer in W. — *Phenylthiourethan*, $C_{15}H_{22}O_2NS$. Mit Phenylsenföl (130—140°, 16 Stdn.). Nach Verreiben mit Bzl. gelbliche Blättchen aus A., F. 154°. — *Acetat*, $C_{14}H_{24}O_3$. Nach dem Pyridinverf. Schwach riechendes Öl, Kp.₁₂ 159°, ll. außer in W. — *Propionat*, $C_{16}H_{26}O_3$, Kp. im Hochvakuum 93—94°, fast geruchlos. Spaltet bei Dest. unter 12 mm Propionsäure ab. — *Butyrat*, $C_{16}H_{26}O_3$, Kp. im Hochvakuum 104—106°. — *Benzoat*, als Rohprod. dunkelgelbes Öl, ll. Spaltet auch bei Dest. im Hochvakuum Benzoesäure ab. — *p-Nitrobenzoat*, $C_{19}H_{25}O_3N$, Blättchen aus verd. A., F. 51°, sl., beständig. — *Camphoyläthylbromid*, $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Aus dem Alkohol mit gesätt. HBr-Eg. (Rohr, 100°, 4 Stdn.). Kp.₉ 130—131°. — *Polymeres Methylenecampholmethylketon*, $[C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH : CH_2]_x$. Erwärmt man Camphoyläthylalkohol mit 75%ig. H_2SO_4 (Wasserbad), so scheidet sich allmählich ein dunkelrotes Öl ab. Auf Eis gießen, in Ä. aufnehmen. Der Ä. hinterläßt eine kolophoniumartige M. Weißes, amorphes Pulver aus Ä. + A., F. über 250°. Wird mit Bzl. durchscheinend, dann klebrig, löst sich erst bei längerem Kochen; die erkalte Lsg. ist dickfl. u. scheidet nichts aus. Mol.-Gew.-Best. in sd. Bzl. ergab $x = 4-7$. — Verss. zur Gewinnung der monomeren Methylenverb. führten nicht zum Ziel. Mit k. 75%ig. oder w. 40%ig. H_2SO_4 , sirupöser H_3PO_4 , methylalkoh. KOH liefert Camphoyläthylalkohol auch hauptsächlich obiges Polymere, jedoch wurde bei verschiedenen Verss. daneben ein Destillat vom Kp.₉ 115—140° erhalten. Zerlegung in weitere Fraktionen u. Analysen derselben ergaben, daß das Destillat eine ca. 8%ig. Lsg. der Methylenverb. in Camphoyläthylalkohol darstellt. Camphoyläthylbromid ist gegen alkoh. KOH ziemlich beständig, gibt aber mit sd. Anilin reichlich polymere Methylenverb.

In der folgenden Tabelle sind die Werte für D_{20}^{20} u. $[\alpha]_D^{20}$ der in vorst. u. dieser Arbeit beschriebenen Alkohole, Ester u. Bromide zusammengestellt.

Substanz	D_{20}^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	Substanz	D_{20}^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
Campholcarbinol*	—	67,18	Benzoessäureester*	0,8948	38,33
Essigsäureester	0,9433	46,72	Phenylessigsäureester	1,0668	49,90
Propionsäureester	0,9341	46,60	Hydrozimsäureester	1,0566	45,27
Buttersäureester	0,9280	45,04	„*	0,8935	43,92
Benzoessäureester*	—	47,81	Oxymethylenecampholmethylketon	0,9946	59,85
Phenylessigsäureester	1,0042	36,62	Camphoyläthylalkohol	0,9947	52,94
Hydrozimsäureester	0,9988	33,81	Essigsäureester	1,0103	43,35
Zimtsäureester	1,0167	41,25	Propionsäureester	1,0006	42,48
Campholcarbinol	1,0002	67,16	Buttersäureester	0,9886	40,64
Essigsäureester	1,0256	63,28	Campholglykol*	0,8863	47,60
Propionsäureester	1,0155	62,28	Campholacylbromid*	0,9055	63,77
Buttersäureester	1,0021	58,32	Campholacyldibromid*	—	73,75
			Camphoyläthylbromid	1,2042	49,77

* 10%ig. Bzl.-Lsg.

Im Original sind auch die Drehungen für die Strahlen G , E_{Hg} u. F angegeben. Die Drehungen der Ester sind stets kleiner als die der Alkohole. Ferner zeigt sich auch hier wieder (vgl. RUPE u. SCHAERER, S. 1401), daß bei längeren Ketten die rein aliph. Ester immer stärker drehen als die mit endständigem C_6H_5 , welches letzteres mit der Entfernung vom asymm. Komplex rasch seine Wrkg. verliert. Die Unters. der Rotationsdispersion ergab im allgemeinen n. Verhältnisse. Die Konstanten betragen im Mittel: in der Campholcarbinolreihe $\lambda_0^2 = 0,02780$, $\lambda_\alpha = 679,1$, $[\alpha]_F : [\alpha]_C = 1,933$, P. R. D. = 113,0; in der Campholcarbinolreihe $\lambda_0^2 = 0,01434$, $\lambda_\alpha = 699,1$, $[\alpha]_F : [\alpha]_C = 1,875$, P. R. D. = 83,24; in der Camphoyläthylalkoholreihe $\lambda_0^2 = -0,0129$, $\lambda_\alpha = 742,1$, $[\alpha]_F : [\alpha]_C = 1,778$. Unbedeutende Anomalien zeigen der Campholcarbinolzimtsäureester, das Campholcarbinolbenzoat u. das Camphoyläthylalkoholacetat. Das

Camphoylcarbinol selbst gab Zahlen, die von denen der Ester stark abweichen, wofür vorläufig die Erklärung fehlt. (Hclv. chim. Acta 9. 97—115. Basel, Univ.) LB.

V. Grignard und J. Savard, *Über das Vorkommen des natürlichen i-Pulegons. Isolierung des α -(i-) und β -(gewöhnlichen) Pulegons und ihrer Enole in reiner Form.* (Vgl. S. 1539.) Nachdem l. c. gezeigt worden war, daß natürliches Pulegon aus einem Gemisch von gewöhnlichem u. i-Pulegon besteht, ist jetzt auch die Trennung der beiden Isomeren gelungen auf Grund der bekannten Tatsache, daß nur Pulegon eine Bisulfitverb. bildet. Man schüttelt das Gemisch mit 2 Voll. NaHSO_3 -Lsg. (36° B $^\circ$.) u. 0,5 Vol. A., filtriert die Krystalle nach Maßgabe ihrer B. ab u. verfährt mit dem Filtrat unter Erneuerung des NaHSO_3 so lange in gleicher Weise, bis sich keine Krystalle mehr abscheiden (mindestens einen Monat). Die Krystalle werden mit A. ausgezogen, die Lsg. mit W. gefällt u. nebst den Mutterlaugen ausgeäthert. Zur Entfernung der letzten Spuren Pulegon wird das rohe i-Pulegon mit Al-Amalgam behandelt (vgl. HARRIES u. ROEDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3357 [1899]). Ausbeuten bei Prodd. verschiedener Herkunft 16 u. 18%, also genau übereinstimmend mit dem Ergebnis des Ozonverf. (S. 1539). Das reine natürliche i-Pulegon (nach dem Ozonverf. 100%_{ig.}) besitzt Kp_5 78°, D_4^{14} 0,9097, $n_D^{14} = 1,46332$, $[\alpha]_D = + 34,03^\circ$. Semicarbazon, F. 172°. Hydrobromid, F. 48°, gibt leicht HBr ab. Letzteres konnte neben dem Pulegonhydrobromid (F. 40—41°) auch aus dem ursprünglichen Pulegongemisch isoliert werden. Diese beiden 8-Brom-p-menthanone-(3) repräsentieren entweder enantiomorphe oder geometr. isomere Formen. Das zum Vergleich aus dem Hydrobromid vom F. 40—41° nach HARRIES u. ROEDER (l. c.) synthetisierte i-Pulegon besaß Kp_6 81°, D_4^{14} 0,9097, $n_D^{14} = 1,46335$, $[\alpha]_D = - 7,13^\circ$. Semicarbazon, F. 173 bis 174°. Die Werte gleichen den obigen bis auf die Drehung; l-i-Pulegon racemisiert sich übrigens freiwillig. — Das aus der Bisulfitverb. regenerierte reine natürliche Pulegon besitzt Kp_6 88—89°, D_4^{13} 0,9346, $n_D^{13} = 1,48940$, $[\alpha]_D = + 21^\circ$. — Aus diesen reinen natürlichen Ketonen wurden nach dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1573; C. 1925. I. 954) angegebenen Verf. die Enole dargestellt. α -Enol, Kp_8 80—81°, D_4^{14} 0,8965, $n_D^{14} = 1,46732$, $[\alpha]_D = - 4,3^\circ$ (in ca. 5%_{ig.} Toluollsg.). Das Enol aus synthet. i-Pulegon besaß bis auf die Inaktivität dieselben Konstanten. — β -Enol, Kp_8 88°, D_4^{13} 0,9160, $n_D^{13} = 1,48312$, $[\alpha]_D = + 24,6^\circ$ (in ca. 5%_{ig.} Toluollsg.). Da beide Enole eine Exaltation der Mol.-Refr. anweisen, enthalten sie wahrscheinlich beide eine Konjugation, woraus zu folgern wäre, daß die Enolisation in beiden Fällen nicht in demselben Sinne verläuft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 422—25.) LB.

M. O. Forster und P. P. Shukla, *Über die Konstitution von Manasses Oxycampher.* (Journ. of the Indian Inst. of Science 8. 267—273. 1925. — C. 1926. I. 642.) LB.

Peter George Carter, Henry George Smith und John Read, *Die Einwirkung von Phosphorsäure auf gewisse Terpene und verwandte Verbindungen. l- α -Phellandren ($\alpha_D^{20} = -77,05^\circ$) wurde längere Zeit mit Phosphorsäurelsg. (D. 1,75) geschüttelt, wobei Isomerisation, Racemisierung u. Polymerisation erfolgte. Die zurückerhaltene Terpenfraktion betrug 56% des Ausgangsmaterials u. war opt. fast inakt.; die Hauptbestandteile waren anscheinend α -Terpinen u. γ -Terpinen. Als weiteres Prod. wurde ein rechtsdrehendes Diterpen, $C_{20}H_{32}$, erhalten, Kp_{18} 182—184°, welches möglicherweise auch ein Gemisch verschiedener Diterpene darstellt. Verss. mit anderen Terpenen führten zu ähnlichen Ergebnissen; nur waren die physikal. Konstanten des Diterpens je nach Herkunft verschieden.*

Die B. des Diterpens ist allem Anscheine nach nicht auf Polymerisation zurückzuführen, sondern auf die Kondensation eines Terpenmol. mit einem intermediär gebildeten Terpenhydrat (vielleicht Piperitol) unter Austritt eines Mol. W. Bromwasser wird durch das Diterpen entfärbt. Krystallisierte Derivv. des Diterpens wurden jedoch nicht erhalten. α -Terpinen u. Piperiton werden durch Phosphorsäure nur in ganz

Diterpen aus:	Rohausbeute	Kp.	n_D^{20}	α_D^{20}	$D. 20^\circ$	Mol.-Refr.
l- α -Phellandren .	40%	182—184 ⁰ / ₁₀ mm	1,5171	+14,96°	0,9257	89,05
Öl aus Eucalyptus dives	50	193—195 ⁰ / ₂₄ „	1,5178	+13,20°	0,9245	89,25
Öl aus Eucalyptus phellandra	40	194—196 ⁰ / ₂₅ „	1,5173	+ 3,28°	0,9272	88,91
Öl aus Melaleuca acuminata	45	191—193 ⁰ / ₂₂ „	1,5183	+ 1,00°	0,9303	88,73
d-Limonen	75	192—194 ⁰ / ₂₃ „	1,5186	+ 0,16°	0,9278	89,04
d-Pinen	75	179—181 ⁰ / ₁₃ „	1,5157	— 0,10°	0,9315	88,27
l-Pinen	75	197—200 ⁰ / ₂₀ „	1,5186	+ 0,07°	0,9290	88,96
Cineol	60	193—195 ⁰ / ₂₅ „	1,5169	+ 0,00°	0,9236	89,20

geringem Maße verändert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 543—47. 1925. Sydney, Univ.) ZANDER.

M. Busch, Über Phenolalkylierung. Die Tatsache, daß ein u. dasselbe Phenol ein Alkyl je nach dessen Natur am O oder am C aufnimmt, läßt sich nur durch die Annahme intermediärer Anlagerungsprodd. erklären, bei denen der Einfluß beider Komponenten aufeinander zum Austrag kommen kann. Beim *Diphenylmethylchlorid* u. *-bromid* entstehen in Ggw. von Phenolen intensiv gefärbte Schmelzen dieser Anlagerungsprodd. (Halochromie), die sich mit fortschreitender Rk. auf hellen u. bei Beendigung der Halogenwasserstoffabspaltung ihre Farbe mehr oder weniger verloren haben. Beim *p-Oxybenzaldehyd* u. *p-Oxybenzoesäureäthylester* wurden derartige Anlagerungsprodd. in fester Form isoliert. Das Anlagerungsprod. aus *p-Oxybenzaldehyd* u. *Diphenylmethylbromid* ist dunkelrosa gefärbt; beim Umkrystallisieren aus sd. Bzl. oder A. wird es farblos u. geht unter HBr-Abspaltung in *3,5-Dibenzhydryl-4-oxybenzaldehyd* über. Die Zus. des Additionsprod. ist: 3-Benzhydryl-4-oxybenzaldehyd + *Diphenylmethylbromid*, da schon beim Vermischen der beiden Komponenten bei Zimmertemp. lebhaft HBr-Abspaltung einsetzt, so daß das Additionsprod. *Oxybenzaldehyd* + 2 *Diphenylmethylbromid* nicht gefaßt werden konnte. — Nach allen bisherigen Erfahrungen über die Phenolalkylierung kann gesagt werden, daß mit steigender Valenzbeanspruchung die Tendenz zur C-Alkylierung vorherrscht. Die Natur des Halogens scheint keine wesentliche Rolle zu spielen, da sich *Diphenylmethylbromid* wie das Chlorid verhält. Die Homologen des Phenols, *Kresole*, *Xylenole* u. *Naphthole*, verhalten sich im allgemeinen wie das Phenol selbst, dagegen tritt bei mehrwertigen Phenolen die Neigung zur Disubstitution stärker hervor; so ergibt *Hydrochinon* 95% Disubstitutionsprod. u. nur 5% Monoprod. Denselben Einfluß zeigt die Einführung von Halogen in den Phenolkern. Die isomeren Nitrophenole, die als Alkaliphenolate O-Äther liefern, reagieren in freier Form ganz verschieden. *p-Nitrophenol* liefert ein zweifach im Kern substituiertes Deriv., *o-Nitrophenol* reagiert überhaupt nicht, u. *m-Nitrophenol* liefert in guter Ausbeute den O-Äther (*m-Nitrophenolbenzhydryläther*). — Die O-Benzhydryläther der Phenole werden bequem mit *Diphenyldiazomethan* erhalten. Die bei dieser Rk. entstehenden Äther zeichnen sich in den meisten Fällen durch gutes Krystallisationsvermögen aus. Die Ausbeuten sind verschieden; während sie in Ggw. von elektronegativen Gruppen in o- oder p-Stellung (Nitrophenole) fast quantitativ sind, betragen sie in anderen Fällen nur 10%. Mehrwertige Phenole reagieren nicht unter Ätherbildung. — Die O-Äther lassen sich nicht in die entsprechenden C-substituierten Verbb. umlagern; Wanderung des Alkyls in den Kern findet nicht statt. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1145—46. 1925. Erlangen.) ZANDER.

G. Davis Buckner, *Phenolphthalol, seine Herstellung und seine Wirkung auf Oxydasen und Peroxydasen*. Da *Phenolphthalol*, $C_{20}H_{18}O_3$, nach der Vorschrift von

BAEYER (LIEBIGS Ann. 202. 87. [1880]) nicht erhalten wurde, wird eine neue einfache Methode der Darst. mitgeteilt. 2 g *Phenolphthalin*, $C_{20}H_{16}O_4$, werden in 500 cem sd. W. suspendiert u. durch Zutropfen von 50%ig. Essigsäure in Lsg. gebracht. Zu der sd., auf dem gleichen Vol. gehaltenen Lsg. werden im Laufe von 3 Stdn. 500 g 4%ig. Na-Amalgam in kleinen Anteilen gegeben, wobei die Lsg. durch weiteren Säurezusatz stets schwach sauer gehalten wurde. Nach Verdünnen mit so viel W., daß die Fl. milchig getrübt war, ließ man über Nacht stehen. Der krystallin. Nd. wurde durch Umfallen aus seiner Lsg. in h. Eg. mit W. gereinigt; schwach gelbliche Prismen, F. 190°. 0,01 g Phenolphthalol in W. suspendiert u. A. bis zur völligen Lsg. zugegeben, färbt sich nicht mit NaOH; die alkal. Lsg. wird durch $K_3[Fe(CN)_6]$ tiefrosa; beim Stehen an der Luft oder unter Einw. einer Oxydase wird Phenolphthalein gebildet, was durch die Färbung mit NaOH nachgewiesen werden kann. Die Rk. ist äußerst empfindlich; Blut kann noch in einer Verdünnung 1:5000000 nachgewiesen werden. — Die Molluske *Tapes decussatus* oxydierte das ihr injizierte Phenolphthalol nicht. Weder in frischen oder getrockneten Organen, noch im Blut dieser Molluske konnte eine Oxydase oder eine Peroxydase nachgewiesen werden. (Amer. Journ. Physiol. 74. 354—58. 1925. Kentucky, Landwirtsch. Versuchsstat.) HESSE.

L. Bert und P. Ch. Dorier, *Über das echte α -Naphthylpropin*. (Vgl. BERT, DORIER u. LAMY, S. 2329.) α - ω -Chlorallylnaphthalin, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH : CHCl$. Man bereitet α -Naphthyl-MgBr, gibt Toluol zu, dest. den Ä. ab u. läßt bei ca. 100° 0,75 Mol. 1,3-Dichlorpropen eintropfen. Hellgelbes, schwach riechendes Öl, Kp_{14} 170° (korr.), D_4^{20} 1,196, D_4^{15} 1,185, $n_D^{15} = 1,632$. — *Echtes α -Naphthylpropin*, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C : CH$. Durch Eintropfen des vorigen in eine Suspension von 2,5 Moll. NH_2Na in Xylol bei 120°, letzteres im Vakuum abdest., mit eiskalter verd. Säure zerlegen. Nach Reinigung über das grünlichgelbe Cu-Salz hellgelbes Öl, vom Geruch des Phenylpropins u. seiner Homologen, beim Rühren schäumend, Kp_{15} 154° (korr.), D_4^{20} 1,066, D_4^{15} 1,056, $n_D^{15} = 1,630$. *Ag-Salz*, $C_{13}H_9Ag$, $AgNO_3$, weiß. — Beide Verbb. weisen eine auch bei anderen Naphthalinderivv. beobachtete starke Exaltation der Mol.-Refr. auf. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1600—02. 1925. Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.) LINDENBAUM.

Paul Ruggli und Marc Reinert, *Über Phenyl- β -naphthylacetylen*. 5. Mitt. über Acetylderivate. (4. vgl. RUGGLI, Helv. chim. Acta 3. 559; C. 1920. III. 458.) Als Ausgangsmaterialien für nachfolgende Unterss. dienten das *Benzyl- α* - (I) u. *- β -naphthylketon* (II). Aus Phenylacetylchlorid, Naphthalin u. $AlCl_3$ soll nach GRAEBE u. BUNGENER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1078 [1879]) ein Keton vom F. 57° entstehen. Vf. haben jedoch gefunden, daß ein Gemisch beider Isomeren vorliegt, die mittels der Pikrate getrennt werden können. Außerdem arbeitet man bei der Darst. besser in CS_2 . Die Konst. beider Verbb. folgt aus der Oxydation zu α - bzw. β -Naphthoesäure. Als Zwischenstufen entstehen dabei die *Phenyl-naphthylglyoxale* (Analoga des Benzils). Bei der Einw. von PCl_5 auf II wurde nicht das Dichlorid, sondern sofort die um HCl ärmere Verb. $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot C_{10}H_7$ erhalten, welche von methylalkoh. KOH u. sogar von KOH + NaOH bei 210° nicht angegriffen wird. Die Abspaltung von HCl gelang schließlich mit KOH in Pyridin; letzteres bildet wahrscheinlich zunächst ein Additionsprod. mit der Chlorverb. Das *Phenyl- β -naphthylacetylen* hat keinen stark ungesätt. Charakter, doch konnte mittels k. konz. H_2SO_4 , H_2O addiert u. das Rk.-Prod. mit II identifiziert werden. Ferner wird die Konst. des KW-stoffs durch eine von A. Jenny ausgeführte, noch nicht veröffentlichte andersartige Synthese bestätigt. — Aus II u. PBr_3 bildet sich infolge der leicht erfolgenden Dissoziation des letzteren die Verb. $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. Die Stellung des Br folgt daraus, daß es leicht gegen OH ausgetauscht u. die so entstehende Verb. zum „Benzil“ oxydiert wird. — In der α -Reihe konnte auch die Verb. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot C_{10}H_7$ gefaßt werden. Die

Darst. des Phenyl- α -naphthylacetylens gelang nicht, da das Cl hier noch viel fester haftet.

Versuche. *Benzyl-naphthylketone* (I + II). Aus 30 g Phenylacetylchlorid + 24 g Naphthalin in CS₂ mit 35 g AlCl₃, über Nacht stehen lassen, 1/2 Stde. kochen. Kp.₁₁ 237 bis 243°, bald erstarrend. — *Benzyl- β -naphthylketonpikrat*, C₂₁H₁₇O₈N₃. Man löst das vorige mit Pikrinsäure in sd. Bzl. u. saugt den Nd. bei 30° ab. Gelbe Nadelchen aus A., F. 142,5—143,5°, ll. in Ä., w. A., Bzl. — *Benzyl- β -naphthylketon*, C₆H₅·CH₂·CO·C₁₀H₇ (II). Aus dem vorigen mit sd. Sodalslg. Nadelchen aus A., F. 99—99,5°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., h. A. H₂SO₄-Lsg. orangefarbig. — *Phenylhydrazon*, C₂₁H₂₀N₂, Krystalle aus Eg., F. 165—167°, aus Pyridin + W., F. 170—171°. — *Oxim*, C₁₈H₁₅ON, Nadelchen aus verd. A., F. 128—129,5°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. — *Benzyl- α -naphthylketonpikrat*, C₂₄H₁₇O₈N₃. Aus der Mutterlauge des β -Pikrats. Gelbe Nadelchen aus A., F. 101 bis 102°. — *Benzyl- α -naphthylketon*, C₁₅H₁₄O (I). Man entfernt aus der Mutterlauge des β -Pikrats das Bzl. im Vakuum u. zerlegt den Rückstand mit Soda. Blättchen aus A., F. 66—67°, sl. in Ä., Bzl., Chlf., h. A. H₂SO₄-Lsg. grünstichig gelb. — *Phenylhydrazon*, C₂₁H₂₀N₂, aus Eg., dann A., F. 101—101,5°, zvl. in A., Ä., ll. in Eg., Bzl., an der Luft zerfließend. — *Oxim*, C₁₈H₁₅ON, Kryställchen aus verd. A., F. 148—152° (Zers.), zl. in Ä., Bzl., Chlf., w. A. — *Phenyl- β -naphthylglyoxal*, C₆H₅·CO·CO·C₁₀H₇. Aus II in Pyridin mit KMnO₄ in W. + Pyridin (Wasserbad). Gelbe Nadelchen aus verd. A., F. 86,5—87,5°, ll. in A., Ä., Bzl. — *β -Naphthoesäure*. Aus der Mutterlauge des vorigen nach Eindampfen u. Ansäuern. Nadelchen aus verd. A., F. 181,5—183°. — *2-Phenyl-3-[β -naphthyl]-chinoxalin*, C₂₄H₁₆N₂. Aus obigem Glyoxal u. o-Phenylen-diamin in sd. A. Hellgelbliche Nadelbüschel aus A., F. 108—110°, meist ll. — *1-Phenyl-2-[β -naphthyl]-2-chloräthylen*, C₆H₅·CH·CCl·C₁₀H₇. Aus II u. PCl₅ in sd. Chlf. (1/2 Stde.), dann in Eiswasser + Ä. Krystalle aus A., F. 116—117°. Entfärbt KMnO₄ erst nach ca. 2 Min. — *Phenyl- β -naphthylacetylen*, C₆H₅·C·C·C₁₀H₇. Aus dem vorigen mit festem KOH in sd. Pyridin (2 Stdn.), mit W. ausspritzen. Krystalle aus A., F. 115 bis 116°. Entfärbt KMnO₄ nach ca. 1 Min. — *1-Phenyl-1-brom-2-[β -naphthyl]-äthanon-(2)*, C₆H₅·CHBr·CO·C₁₀H₇. Aus II u. PBr₅ in k. Bzl. (2 Tage) oder in sd. Chlf. (1/2 Stde.). Krystalle aus A., F. 111—111,5°. — *1-Phenyl-1-oxy-2-[β -naphthyl]-äthanon-(2)*, C₁₈H₁₄O₂. Aus dem vorigen mit sd. methylalkoh. KOH, dann mit wenig W. verdünnen. Krystalle aus A., F. 151—152°. Wird von CrO₃ in Pyridin (Wasserbad) zu Phenyl- β -naphthylglyoxal oxydiert. — Die folgenden Verb. werden analog aus I dargestellt. — *Phenyl- α -naphthylglyoxal*, C₁₈H₁₂O₂, gelbe Nadelchen aus verd. A., F. 101,5—102°. — *α -Naphthoesäure*, Nadelchen aus W., F. 159°. — *2-Phenyl-3-[α -naphthyl]-chinoxalin*, C₂₁H₁₀N₂, gelbliche Krystalle aus A., F. 137—139°, ll. außer in PAe. — *1-Phenyl-2-[α -naphthyl]-2-chloräthylen*, C₁₈H₁₃Cl. Mit PCl₅ bei 100° (1 1/2 Stdn.), dann 200° (1/2 Stde.), wobei POCl₃ überdest. Dickes gelbes Öl, Kp.₁₁ 228—233°, nicht ganz rein, enthält wahrscheinlich etwas der folgenden Verb. Hatte nach 7-std. Kochen mit KOH in Pyridin erst ca. 10% Cl abgegeben. — *1-Phenyl-2-[α -naphthyl]-2,2-dichloräthan*, C₆H₅·CH₂·CCl₂·C₁₀H₇. Aus I u. PCl₅ in sd. Chlf. (30 Min.). Krystalle aus Ä. + PAe., F. 102° unter HCl-Entw., wenig haltbar, nicht völlig rein erhalten. Geht durch Erhitzen auf 120—130° u. mehrfache Vakuumdest. in das vorige über. — *1-Phenyl-2-[dibrom- α -naphthyl]-2-bromäthylen*, C₆H₅·CH·CBr·C₁₀H₇Br₂ (?). Aus I u. PBr₅ (Wasserbad, dann 180°, 1 Stde.). Krystalle aus Eg., F. 170—171°. — *1-Phenyl-1-brom-2-[α -naphthyl]-äthanon-(2)*, C₁₈H₁₃OBr. Mit PBr₅ bei Zimmertemp. Krystalle aus A., F. 63—64°. — *1-Phenyl-1-oxy-2-[α -naphthyl]-äthanon-(2)*, C₁₈H₁₄O₂, Nadelchen aus A., F. 105—105,5°. Liefert mit h. verd. NaOH α -Naphthoesäure. (Helv. chim. Acta 9. 67—79. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.

E. Gysin, Über Dekahydronaphthalin und seine Substitutionsprodukte. Vf. hat die bereits von BORSCHÉ u. LANGE (LIEBIGS Ann. 434. 219; C. 1924. I. 321) ausgeführte Chlorierung des Dekalins erheblich verbessert. Nach einer Reihe von Verss.

(Tabellen im Original) hat es sich zur Erreichung einer intensiven Wrkg. als am besten erwiesen, das Dekalin direkt durch das der Bombe unter hohem Druck entströmende Cl zu zerstäuben u. das Gemisch in Ggw. von 1% J mit elektr. Licht zu bestrahlen. Hierfür wurde ein geeigneter App. konstruiert (beschrieben in der Dissertat. des Vfs.). Das Rk.-Prod. wird mit W. u. Soda gewaschen, über CaCl_2 getrocknet u. im Vakuum fraktioniert. Mit 5 Kilo Cl_2 lassen sich 1,5 Kilo Dekalin in ca. 5 Stdn. chlorieren. Man erhält 2-Chlordekalin u. 2,3-Dichlordekalin. Beispiel: 270 g Dekalin lieferten 20 g Dekalin, 120 g Chlordekalin (Kp.₁₈ 110—125°), 25 g Gemisch, 60 g Dichlordekalin (Kp.₁₈ 148—152°), 120 g höher sd. Prodd. Obiger App. eignet sich auch vortrefflich zu anderen Chlorierungen (als Beispiel ist p-Cymol angeführt). — Vf. hat eine Reihe von Substitutionsprodd. aus Chlordekalin dargestellt. — Dekalin-2-carbonsäure. Der l. c. angegebenen Darst. ist nichts hinzuzufügen. Verss., mit KCN in sd. A. das Säurenitril zu erhalten, lieferten nur gewisse Mengen Octalin. Auch AgCN führte nicht zum Ziel. — Negativ verliefen auch Verss. zur Darst. von Dekalinsulfonsäure, Dekalindicarbonsäure u. Dekalylamin. — Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus Chlordekalin, Bzl. u. AlCl_3 (Wasserbad, 1½ Stdn.). Fl., Kp.₁₈ 170—180°, zunächst grün, blau fluorescierend, nach 24 Stdn. dunkelgelb, violett fluorescierend. — Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$. Mit Toluol. Kp.₁₈ 180—190°, gelb, violett fluorescierend. — Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$. Mit m-Xylol. Kp.₁₈ 182—192°, viscos, violett fluorescierend. — Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$. Mit p-Cymol. Kp.₁₈ 192—212°, hellgelb, sehr stark violett fluorescierend. — Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$. Mit Anisol. Kp.₁₈ 185—195°, gelb, blau fluorescierend. — Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$. Mit Resorcindimethyläther. Kp.₁₈ 225—235°, orangegelb, grün fluorescierend. — Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$. Mit Hydrochinondimethyläther in CS_2 . Kp.₁₈ 208 bis 225°, hellgelb, stark blaugrün fluorescierend. — Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$. Mit Naphthalin in CS_2 . Kp.₁₈ 240—280°, allmählich erstarrend. Ein Teil löst sich in w. CH_3OH u. bildet weiße Blättchen, F. 62°. Der Rest liefert aus Bzl. grünelbe Blättchen, F. 68°. (Helv. chim. Acta 9. 59—67. Genf, Univ.)

LINDENBAUM.

R. Eder und O. Manoukian, Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons. VII. Über einige Nitroderivate des 1-Oxy-3-methylanthrachinons und Umwandlungsprodukte derselben. (VI. vgl. EDER u. HAUSER, Helv. chim. Acta 8. 140; C. 1925. I. 2223.) Im Anschluß an die Nitrierung des 2-Methylanthrachinons (vgl. 4. Mitt.; C. 1924. I. 2695) haben Vff. die des 1-Oxy-3-methylanthrachinons untersucht. Es war zu erwarten, daß letzteres gleich dem 1,3-Dimethylanthrachinon (vgl. SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 353 [1910]) nur homonukleare NO_2 -Deriv. liefern würde. In der Tat wurden als Hauptprod. das 2,4-Dinitroderiv., als Nebenprodd. das 2- u. 4-Mononitroderiv. erhalten. Daß sämtliche Substituenten im gleichen Kern stehen, folgt daraus, daß die Mononitroderiv. zu dem genannten Dinitroderiv. weiternitriert werden u. letzteres von alkal. KMnO_4 -Lsg. zu Phthalsäure oxydiert wird. Das Dinitroderiv. konnte durch Austausch der NO_2 -Gruppen gegen OH, allerdings mit geringer Ausbeute, in Methylpurpurin übergeführt werden. — Die Konst. der Mononitroderiv. wurde durch Red. zu den Aminoderiv. u. Vergleich letzterer mit dem 1-Oxy-3-methyl-4-aminoanthrachinon [F. 258° (korr.)] von ULLMANN u. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2112; C. 1920. I. 528), dessen Konst. feststeht, entschieden. Dieses Amin haben Vff. auch aus dem im D.R.P. 131402 beschriebenen 1-Amino-4-brom-2-methylanthrachinon (F. 245—246°, nicht 215—216°, wie im Patent angegeben) nach dem Verf. des D. R. P. 203083 dargestellt. Es erwies sich als ident. mit dem Amin aus dem einen der beiden Nitroderiv., womit auch die Konst. des anderen ohne weiteres gegeben ist.

Versuche. 1-Oxy-3-methylanthrachinon. Aus Phthalsäureanhydrid, m-Kresol u. Borsäure nach BENTLEY, GARDNER u. WEIZMANN (Journ. Chem. Soc. London 91. 1626 [1907]. Anhydrierung der Oxymethylbenzoylbenzoesäure mit 1 Teil Borsäure, 2 Teilen Monohydrat u. 10 Teilen 20%ig. Oleum (Wasserbad, 4 Stdn.), Rohprod. mit Soda auskochen. — 1-Oxy-3-methyl-2,4-dinitroanthrachinon, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$. Aus dem

vorigen in 4 Teilen konz. H_2SO_4 mit 1 Teil KNO_3 (Wasserbad, 5 Stdn., über Nacht stehen lassen). Gelbe, perlmutterglänzende Nadeln aus Eg., F. 275—276° (Zers.), swl. in k. konz. H_2SO_4 , beständig gegen sd. HNO_3 (D. 1,3). Na-Salz, mkr. fleischrote Nadeln. — *1-Oxy-3-methyl-2,4-diaminoanthrachinon*. Aus dem vorigen mit sd. 5%ig. Na_2S -Lsg. Tiefviolette Nadeln aus Eg., F. 259—260°. H_2SO_4 -Lsg. orangerot. — *Methylpurpurin (1,2,4-Trioxy-3-methylantrachinon)*, $C_{15}H_{10}O_6$. Das Dinitroderiv. mit $NaOH$ in CH_3OH 15 Stdn. kochen, CH_3OH mit Dampf abtreiben, ansäuern, Rohprod. (infolge Red. durch CH_3OH hauptsächlich aus Aminoverbb. bestehend) mit konz. HCl u. Eg. im Rohr 6 Stdn. auf 190° erhitzen, W. zugeben, Prod. mit Bzl. auskochen, Bzl.-Lsg. mit 5%ig. Sodalsg. ausschütteln, mit Eg. fällen. Nach Vakuumsublimation Krystalle aus Bzl., F. 231—232°. Lsg. in Soda rosarot, violettstichig, in H_2SO_4 carminrot, in organ. Lösungsm. gelb. Ba-Salz, violette, swl. Nadeln. — Darst. der Mononitroderiv. wie oben, jedoch mit weniger KNO_3 u. bei Zimmertemp. Rohprod. in 80—100 Teilen sd. Eg. lösen; beim Erkalten scheidet sich Dinitroderiv. aus, ebenso zunächst nach Einengen; später folgen die Mononitroderiv. Trennung durch abwechselnde Behandlung mit Aceton u. Eg. — *1-Oxy-3-methyl-2-nitroanthrachinon*, $C_{16}H_9O_5N$, hellgelbe Blättchen aus Aceton, F. 272—273° (Zers.). Wird von sd. $NaOCH_3$ -Lsg. kaum verändert. — *1-Oxy-3-methyl-2-aminoanthrachinon*, $C_{15}H_{11}O_3N$. Mit Na_2S . Violette Nadeln aus Eg., F. 238°. H_2SO_4 -Lsg. orangegeb. — *1-Oxy-3-methyl-4-nitroanthrachinon*, hellgelbe Nadeln, F. 241—242°, leichter l. in Aceton als das Isomere. — *1-Oxy-3-methyl-4-aminoanthrachinon*. 1. Aus dem vorigen mit Na_2S . Rotviolette Nadeln aus Eg., F. 253—254°. H_2SO_4 -Lsg. orangerot. 2. Aus 1-Amino-4-brom-2-methylantrachinon mit Borsäure in Monohydrat (90—100°, dann 110—115°, je 6 Stdn.). F. 251°; Misch-F. 252—253°. (Helv. chim. Acta 9. 51—59. Zürich, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

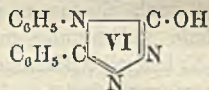
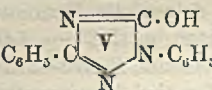
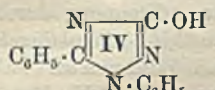
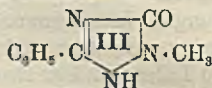
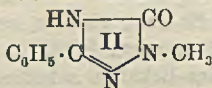
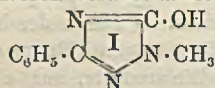
J. P. Wibaut, *Über die Darstellung von N-Methylpyrrolidin durch katalytische Hydrierung von N-Methylpyrrol*. Die Red. der Pyrroline zu Pyrrolidinen mit naszierendem H gelingt nicht; dagegen liefert die katalyt. Hydrierung mit Pt-Oxyd-Katalysatoren gute Resultate. Die Hydrierung des *N-Methylpyrrols* verläuft zwar langsam; die Ausbeute ist aber gut, u. das *N-Methylpyrrolidin* wird leicht in reinem Zustande erhalten.

Experimenteller Teil. Die Red. des *N-Methylpyrrols* zu *N-Methylpyrrolidin* mit Zn u. HCl bei Zimmertemp. verlief glatt; bei Verss. zur weiteren Red. des *N-Methylpyrrolins* mit Sn u. HCl oder Na u. Alkohol blieb das Ausgangsmaterial unverändert. — Katalyt. Hydrierung: Der Pt-Katalysator wurde durch Schmelzen von Platinchlorwasserstoffsäure mit $NaNO_3$ dargestellt; als Lösungsm. wurde Eg. verwandt; der H-Überdruck betrug etwa 20 cm W. 8,1 g *N-Methylpyrrol* in 40 ccm Eg. (+ 3,0 g Katalysator) nahmen in 41 Stdn. 4,5 l H auf (theoret. 4,48 l). Erhöhung der Temp. auf 50° war ohne Einfluß auf die Hydrierungsgeschwindigkeit. Ausbeute 74,8% der Theorie an *N-Methylpyrrolidin*, Kp. 78—80°. Reinigung über das Pikrat (F. 225°; korr.). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 1101—05. 1925. Amsterdam, Univ.)

ZANDER.

J. van der Lee, *Darstellung von Indol aus ω,o -Dinitrostyrol*. ω,o -Dinitrostyrol wurde durch verschiedene Mittel reduziert, wobei als Endprod. der Rk. Indol isoliert wurde. Der Reaktionsverlauf ist anscheinend folgender: Die erste Reduktionsstufe ist das ω,o -Diaminostyrol, welches unter NH_3 -Abspaltung in ω -Oxyo-aminostyrol übergeht; dieses lagert sich in o-Aminophenylacetaldehyd um, welches sich unter Wasseraustritt zu Indol kondensiert. — Die Red. des Dinitrostyrols mit Eisenpulver u. Essigsäure bei 90° ergab 9,4% der theoret. Ausbeute an Indol, die Red. mit Zinkstaub u. Essigsäure in äth. Lsg. ergab 11% der theoret. Ausbeute. Mit Al-Amalgam wurde ebenfalls Indol erhalten; die Ausbeute wurde hier nicht bestimmt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 1089—92. 1925. Leiden, Univ.) ZANDER.

H. J. Backer und C. H. K. Mulder, *Einige Oxyderivate des 1,2,4-Triazols*. Für das aus Benzaldehyd-(2-methylsemicarbazol) durch Oxydation erhaltliche 2-Methyl-5-phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol kommen die tautomeren Formen I, II u. III in Frage. Da dieses Triazol schwach saure Eigenschaften besitzt u. sich in verd. Alkalien löst, ist Formel I (Enolform) den anderen vorzuziehen. Die Nitrosierung gelang nicht; die Nitrierung ergab kein Nitramin, sondern ein in der p-Stellung der Phenylgruppe substituiertes Mononitroderiv. Die anderen dargestellten Triazole ergaben ebenfalls keine Nitramine. — Von den 3 Diphenyl-3-oxy-1,2,4-triazolen, IV, V u. VI, ist bisher nur IV bekannt. V u. VI lassen sich aus Benzaldehyd-(2-phenylsemicarbazol) bezw. (3-phenylsemicarbazol) darstellen. Die Existenz dieser 3 Isomeren veranschaulicht die Veränderlichkeit des 1,2,4-Triazolkerns.

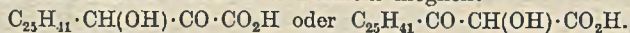


Versuchsteil. 2-Methyl-5-p-methoxyphenyl-3-oxy-1,2,4-triazol, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, aus p-Anisaldehyd-(2-methylsemicarbazol) (F. 192°) durch Oxydation mit alkoh. Ferrichloridslg. bei 110—120° (Einschlußrohr), weiße Nadeln aus 50%ig. A., F. 223,5°; schwach sauer, l. in NH_3 u. Alkalien. — Piperonal-(2-methylsemicarbazol), $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$, aus Piperonal u. 2-Methylsemicarbazid, Nadeln aus A., F. 226°. — 2-Methyl-5-(methylenedioxyphenyl)-3-oxy-1,2,4-triazol, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$, aus vorigem durch Oxydation, Nadeln aus A., F. 273°. — 2-Methyl-5-p-nitrophenyl-3-oxy-1,2,4-triazol, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_4$, aus 2-Methyl-5-phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol (I) durch Nitrierung mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (kurze Zeit auf 100° erhitzen u. eingießen in Eiswasser), verhält sich wie eine einbas. Säure. — 2,5-Diphenyl-3-oxy-1,2,4-triazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ (V), aus Benzaldehyd-(2-phenylsemicarbazol) (F. 152°) durch Oxydation mit alkoh. Ferrichloridslg. (2 Stdn. 125°), Nadeln, F. 234,5°. — Benzaldehyd-(3-phenylsemicarbazol), $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_3$, aus Benzaldehyd u. 3-Phenylsemicarbazid, Nadeln, F. 177°. — 4,5-Diphenyl-3-oxy-1,2,4-triazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3$, aus vorigem durch Oxydation, Nadeln, F. 260—261°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 1113—17. 1925. Groningen, Univ.) ZANDER.

Heinrich Biltz und Helmut Hanisch, *Versuche zur Herstellung von 8-Alkylallantoinen; zugleich ein Beitrag zur Kenntnis von Hydroxonsäure und 5-Amino-hydantoin*. Verss. zur Herst. methylierter Allantoine haben bisher nur zu soviel, nämlich 8, Methyl-Derivv. geführt, als der Formel eines Oxy-acetylen-diureins für das Allantoin entspricht, während Unterss. über das Allantoin u. seine Alkylabkömmlinge für jenes die alte Grimmauxsche Formel ergeben hatten, nach der im ganzen 14 Methylabkömmlinge möglich sind. Die Bemühungen der Vff. zur Darst. noch fehlender Methylallantoine waren ergebnislos. — Bestätigt wird die B. von Allantoin aus alloxansaurem Harnstoff und Harnstoff, dagegen nicht die B. von Allantoin aus freier Alloxansäure u. Harnstoff nach BEHREND u. ZIEGER (LIEBIGS Ann. 410. 340; C. 1916. I. 45). Verss., Allantoin als das Säureamid der Hydroxonsäure aus deren Estern herzustellen, mißlangen ebenfalls. Hergestellt wurden einige Salze der Hydroxonsäure: Methylammoniumsalz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3$; ll. in W., wl. in CH_3OH u. A. — Bariumsalz, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3)_2\text{Ba}$, H_2O . — Dikaliumsalz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_3\text{K}_2$, H_2O , Zers. bei 313°. — Verss., 5-Aminohydantoin aus Hydroxonsäure durch Abspalten von CO_2 , sowie durch Red. von Allantoxaidin oder aus i-Cyansäureestern u. Allantoxaidin oder aus Alloxansäure u. NH_3 herzust., mißlingen. — 5-Acetylaminohydantoin, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$, aus Diacetylaminohydantoin durch 20std. Kochen mit W., ll. in W., wl. in CH_3OH u. A., F. 218—219°. — 3-Methyl-5-acetylaminohydantoin, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$, aus

vorst. Verb. mit Diazomethan, ll. in CH_3OH u. A., F. 210°. — *Salze des 5-Acetylaminohydantoin*: Na-Salz, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3\text{Na}$, H_2O , ll. in W., F. (undeutlich) 66—106°. Ag-Salz, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3\text{Ag}$, H_2O . — *Salzsaures 5-Aminohydantoin*, aus der Diacetyl- oder Triacetylverb. mit CH_3OH u. HCl. Verss. zur Herst. der freien Base aus dem Chlorid mit Ag_2O oder NaOH mißlingen. — Aus 3-Methylallantoin wurde 3-Methyloxonsäure hergestellt. — *Methylester der 3-Methyloxonsäure*, Zers. bei 214° unter Abspaltung von CO_2 u. B. von *Methylallantoxaidin*, I. in W. u. CH_3OH , wl. in A. — *Dimethylallantoxaidin* aus 3-Methyloxonsäure u. Diazomethan oder aus Allantoxaidin-Ag-Salz mit CH_3J , F. 164°. — ω -*Methylbiuret* wurde durch Biuretspaltung des 3-Methylallantoxaidins erhalten u. als ω -Nitroso- ω -methylbiuret vom F. 139° identifiziert. — *3-Methyl-hydroxonsäure*, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$, aus 3-methyloxonsaurem K. u. Na-Amalgam, ll. in W., wl. in CH_3OH , swl. in A., F. 246—247°. — NH_4 -Salz, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3$, $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Zers.-Punkt 260°. — K-Salz, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3\text{K}$, H_2O , bei 270° Braunfärbung, einige Grade höher aufschäumen. — Ag-Salz, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3\text{Ag}$, Zers. 192°. — Ba-Salz, $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3)_2\text{Ba}$, Zers. oberhalb 265°. — Pb-Salz, $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3)_2\text{Pb}$, Zers. 350°. — Äthylester, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, ll. in W., CH_3OH ; wl. in A., Essigester, F. 172—173°. — Methyl ester, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$, ll. in W., CH_3OH , wl. in A., Essigester, F. 210—211°. — *1-Acetyl-3-methyl-5-acetylaminohydantoin*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, aus 3-Methyl-5-acetylaminohydantoin u. $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ oder aus 1-Acetyl-5-acetylaminohydantoin mit Diazomethan oder aus 1,3-Diacetyl-5-acetylaminohydantoin wie bei vorst. Verb. oder aus 3-Methyl-hydroxonsäure mit $(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ll. in W., $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CH_3OH , wl. in A., Chlf., swl. in Bzl., unl. in Ä. — *Salzsaures 3-Methyl-5-aminohydantoin*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, HCl, aus $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, ll. in W., wl. in CH_3OH , A. — Perchlorat, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, HClO_4 , aus Eg, F. 222°, ll. in W., CH_3OH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, wl. in A., Eg., unl. in Bzl., Chlf. — Rhodanat, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$, F. 188—189°, ll. in W., CH_3OH , wl. in A. — *3-Methyl-allantoin*, aus $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, HCl mit KCNO , F. 225°. — Aus $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, HCl konnte weder mit Ag_2O noch Ag_2CO_3 die freie Base *3-Methyl-5-aminohydantoin*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, gewonnen werden, mit MgO wurde sie in geringer Ausbeute erhalten, ll. in W., CH_3OH mit grüner Fluorescenz, wl. in A. Umsetzung mit Alkyl-i-cyanaten gelang nicht. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 112. 138—63. Breslau, Univ.) LEHMANN.

P. Karrer und H. Lier, *Zur Kenntnis des Gypsophilasapogenins*. II. (I. vgl. KARRER, FIORONI, WIDMER u. LIER, Helv. chim. Acta 7. 781; C. 1924. II. 988.) Die in der 1. Mitt. dem *Albsapogenin* auf Grund der Oxydation u. der CO-Abspaltung durch konz. H_2SO_4 erteilte Formel muß geändert werden, da auch das *Albsapogenol*, das *Albsapogeninoxim*, die *Albsapogeninsäure* u. das *Albsapin* unter der Einw. von konz. H_2SO_4 CO abspalten. Bedenkt man ferner, daß auch α -Oxycarbonsäuren zur CO-Abspaltung unter denselben Bedingungen befähigt sind, so kann zwischen den Formeln einer α -Oxy- u. α -Ketocarbonsäure eine Wahl noch nicht getroffen werden. Die Tatsache, daß auch die Albsapogeninsäure leicht CO abgibt, würde zu dem Schluß zwingen, daß im Albsapogenin der ganze O auf die drei letzten C-Atome der Seitenkette verteilt ist. Danach wären zwei Formeln möglich:



Es ist bisher nicht gelungen, diese Formeln durch weiteren Abbau der Albsapogeninsäure zu stützen. Die Oxydation führt zu mehreren O-reichen Prodd. Die Red. ergab eine gut kristallisierende Verb., vielleicht $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_2$ oder $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_2$, die weder Lacton- noch Ketoneigenschaften aufweist. Bei der Oxydation des Albsapogenins entstehen außer der Albsapogeninsäure noch andere Verbb., die sich in der Mutterlauge befinden u. von denen eine der wahrscheinlichen Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_6$ isoliert wurde. Sie ist eine einbas. Säure u. scheint außerdem zwei CO-Gruppen zu enthalten.

Versuche. Aus der Albsapogeninsäure erhält man mit k. konz. H_2SO_4 in der Kälte oder in sd. Eg. eine Verb. mit 78,5—78,9% C u. 9,7—10,2% H. Sie bildet

mkr. Nadeln aus Eg., F. 306°, l. in h. Eg., k. Bzl. u. CHBr₃, wl. in A., entfärbt nicht KMnO₄ in k. Eg., gibt auch mit w. konz. H₂SO₄ keine Gasentw., reagiert nicht sauer. — *Verb.* C₂₇H₄₂O₂ oder C₂₇H₄₄O₂. Durch 7-std. Kochen von Albsapogeninsäure mit amalgamiertem Zn u. konz. HCl in Eg. Krystalle aus Eg., F. 314° nach Sintern, l. in h. Eg., Bzl., Chlf., swl. in A., unl. in W. Reagiert nicht sauer, wird von sd. NaOH nicht verändert. — *Verb.* C₂₈H₄₀O₆. Man oxydiert Albsapogenin nach den Angaben der 1. Mitt. u. gießt die Mutterlauge von der Albsapogeninsäure nach zweitägigem Stehen in W. Nadelchen aus Eg., dann achtmal aus A., F. 226°, ll. in A., Eg., zl. in Ä., Bzl., unl. in W. Durch Titration gefundenes Mol.-Gew. 493 statt 448. Gibt ein Dioxim. Neutralisiert man die alkoh. Lsg. mit alkoh. NaOH, dunstet im Vakuum ein, löst in A. u. fällt mit HCl, so erhält man aus A. Nadeln derselben Zus., aber vom F. 235° u. Mol.-Gew. 587. (Helv. chim. Acta 9. 26—30. Zürich, Univ.) LB.

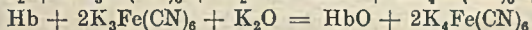
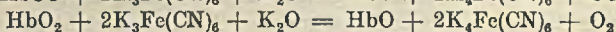
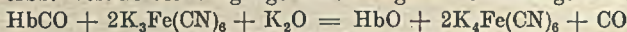
Jean Roche, *Über Methämoglobinbildung. Die Wirkung von Hydroxylamin auf das Blutpigment.* Bei Mengenverhältnissen, die 10 mg NH₂OH auf 10 cem Oxyhämoglobin-Lsg. (respirator. Kapazität 18) nicht übersteigen, bestehen streng gesetzmäßige Beziehungen zwischen der zugesetzten Menge NH₂OH, der Menge des gebildeten Methämoglobins u. NH₃ u. des frei werdenden N. Ebenso entstehen proportional dem NH₂OH-Zusatz Nitrate, die Red. des Oxyhämoglobin hält Schritt mit der Hydroxylaminzers. Bei größeren NH₂OH-Mengen komplizieren sich die Verhältnisse. Die Methämoglobin-B. bleibt bei 80% stehen. Die N-, NH₃- u. NO₃-Produktion wird gesteigert, bis die Hydroxylaminmenge 20 mg erreicht hat. Die Zers. von NH₂OH bleibt infolge der Veränderung der aktuellen Rk. bei Benutzung des Chlorhydrats stehen. Ferner kann festgestellt werden, daß die Red. von Oxyhämoglobin u. Methämoglobin zu Hämoglobin nur während der NH₂OH-Zers. verläuft, die Zunahme des N u. NH₃ bei Überschuß des Reagens nur bei alkal. Rk. zu bemerken ist u. daß die B. neuer Methämoglobinmengen nach erneutem Hinzufügen von Oxyhämoglobin, wenn die Methämoglobin-, N- u. NH₃-Produktion stehen geblieben ist, nur einsetzt, wenn das Ganze alkal. gemacht wurde. Für die Vorgänge wird die Gleichung:

$$11\text{NH}_2\text{OH} + 6\text{HbO}_2 = 5\text{HbO} + \text{Hb} + 2\text{N}_2 + 3(\text{NH}_4)\text{NO}_3 + \text{NH}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$$

aufgestellt. (C. r. soc. de biologie 93. 1377—78. 1925. Straßburg, Inst. de chim. biol.)

OPPENHEIMER.

Maurice Nicloux und Jean Roche, *Studie über die Reaktion von Ferricyankalium auf Hämoglobin, Oxyhämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin, und über den Sauerstoffgehalt des Methämoglobins.* Auf Grund der quantitativen Auswertung der Resultate der eudiometr. CO-Best. bei Einw. wechselnder Mengen K₃Fe(CN)₆ auf die genannten Hämoglobinverbb. werden die Vorgänge durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



Die Ergebnisse beweisen aufs neue, daß das Methämoglobin die Hälfte des Sauerstoffs von Oxyhämoglobin besitzen muß. (C. r. soc. de biologie 93. 1373—76. 1925. Straßburg, Inst. de chim. biol.)

OPPENHEIMER.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

Richard Willstätter und Eugen Bamann, *Zur Kenntnis der Hefemaltase.* VI. Mitt. (V. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 134. 224; C. 1924. II. 344.) In der Arbeit werden eine Anzahl von Beobachtungen mitgeteilt, welche für die Best. der Maltase wesentlich sind. Die direkte Vergärung der Maltose wird wahrscheinlich gemacht. Es werden Maße für die Maltase gegeben. Es werden neue Methoden zur Herst. der Enzym-lsgg. aus Hefe beschrieben. — Entgegen den Angaben von RONA u. MICHAELIS (Biochem. Ztschr. 58. 148; C. 1914. I. 565) bezw. WILLSTÄTTER u. STEIBELT (Ztschr. f. physiol.

Ch. 115. 199; C. 1921. III. 1435) wird das Optimum der Hefemaltase bei p_H 6,75—7,25 gefunden; $p_H = 6,1$ ist schon erheblich ungünstiger als neutrale Rk. u. $p_H = 7,5$ ist viel günstiger als $p_H = 6,1$. Wichtig ist die Verwendung reichlicher Puffermengen, da die Hefeautolysate bei der Maltosespaltung infolge proteolyt. Vorgänge saurer werden. — Maltase aus Hefen u. Autolysaten (frisch u. gealtert) folgen zwischen 30 u. 60% Maltosehydrolyse der von WILLSTÄTTER, OPPENHEIMER u. STEIBELT (Ztschr. f. physiol. Ch. 110. 232; C. 1921. I. 93) aufgefundenen, von dem monomolekularen Reaktionsverlauf abweichenden Zeit-Umsatzkurve. Im Zustande der Tonerdeabsorbate (oder wenn Tonerde in die Maltaselsg. eingetragen wird) u. in den hieraus gewonnenen Elutionen folgt die Maltase nicht mehr der für Hefe bzw. Autolysat beobachteten Kinetik; aus dieser zweiten Zeit-Umsatzkurve ergeben sich dann für aufeinanderfolgende Beobachtungszeiten Halbspaltungszeiten, die im Verlauf der Spaltung stark ansteigen, also ungünstiger werden. Es wird gezeigt, daß diese Erscheinung nicht auf Zerstörung des Enzyms beruht. Diese Änderung der Kinetik kann auch beim Filtrieren der gealterten Autolysate eintreten; läßt man das Filtrat 4—6 Stdn. stehen, so findet häufig wiederum eine Änderung der Kinetik in Richtung auf die ursprüngliche Kinetik statt. Es kommt auch vor, daß die Maltase in Tonerdeabsorbaten u. vor allem in Restlsgg. diesen beiden Kurven nicht unterliegt u. sich auch nicht ein u. demselben weiteren Zeitgesetz fügt. — Diese Veränderlichkeit der Kinetik sowie die Tatsache, daß in allen vorsichtig bei 0° aufbewahrten Hefeauszügen die Wrkg. der Maltase ansteigt, führt dazu, daß man Maltasewerte, aber nur scheinbare Maltaseeinheiten bestimmen kann. Unter Maltasewert (M.-W.) wird das 1000-fache des reziproken Maltasezeitwertes (vgl. V. Mitt., I. c.) verstanden. Als scheinbare Maltaseeinheit, M.-[e]. wird die Enzymmenge bezeichnet, die 2,5 g Maltosehydrat in 50 ccm Lsg. bei $p_H = 6,8$ u. 30° zu 50% in 1 Min. spaltet; d. i. die Enzymmenge in 1 g Trockensubstanz vom Zeitwert 1. Maltasewert (M.-W.) ist die in 1000 g Trockenhefe enthaltene Anzahl von M.-[e]. Der Ausdruck M.-[e]. wird ergänzt durch die Angabe der zugrundeliegenden Kinetik $[e_1]$, $[e_2]$. 1 M.-[e]. ist in 30—40 g Trockenhefe vom Maltasezeitwert 30—40 oder vom Maltasewert 33—25 enthalten. Um bei den Vers. der Trennung von *Saccharase* u. Maltase (vgl. nachst. Ref.) die Enzyme mit gleichartigen Maßen zu messen, wird die Saccharasevergleichseinheit (S.-V. E.) eingeführt, d. i. die Enzymmenge, welche 2,375 g Rohrzucker in 50 ccm bei 30° u. $p_H = 4,3$ zu 50% in 1 Min. spaltet; 1 S.-V. E. (entspr. 0,12 S.-E.) ist z. B. in 2 g Trockenhefe vom Invertin-Vergleichszeitwert 2 (entspr. Zeitwert 333). — Um den Nachweis der direkten Biosegärung zu vervollständigen, wird die Methode der Maltasebest. in der Hefe (II. Mitt.) erneut geprüft; die früheren Angaben werden bestätigt; es wird empfohlen, die zur Verflüssigung der Hefe erforderliche Einw. von Essigester auf 10—15 Min. auszudehnen u. die Puffermenge auf 1 g Phosphatmischung für je 100 ccm Best.-Lsg. zu erhöhen; Zusatz von 5—6 Tropfen Toluol auf 100 ccm ist zur Verhinderung jeglicher Gärung erforderlich. — Weitere Methoden werden ausgearbeitet, bei denen die Hefe mit Diammonphosphat oder mit NaCl abgetötet u. verflüssigt wird. Man verreibt 10 g abgepreßte Hefe mit 1 g feingepulvertem Diammonphosphat bis zu der in 8 bis 10 Min. erfolgten vollständigen Verflüssigung, verd. mit W. auf 50 ccm u. trägt je 20 ccm in die Maltoselsg. ein. Zur Verflüssigung durch rein osmot. Vorgänge können auch 10% NaCl vom Gew. der Frischhefe angewandt werden. Nach 10—30 Min. wird verd. u. mit etwa 10 ccm 1%ig. NH_3 für je 1 g Frischhefe neutralisiert. — Die direkte Vergärung der Maltase wird nochmals geprüft, u. zwar an maltasearmen Brennereihefen sowie an Brauereihefen, deren Maltasegehalt beim Verf. der Invertinverminderung (vgl. S. 2207) verringert war. Es ergab sich, daß die Gärung dabei stets schneller verläuft als die Hydrolyse der Maltase. Eine Brennereihefe, welche eine Halbspaltungszeit für Maltose von 100000 Min. hatte, zeigte unter den gleichen Bedingungen eine Halbgärzeit von 242 Min. Die Maltose wird also (ebenso wie von anderen Brannt-

weihenfen) in Zeiten vergoren, in denen die Hydrolyse des Malzzuckers keine Rolle spielt. Bei dem Verf. der Invertinverminderung wird auch der Maltasegehalt verringert, z. B. vom Zeitwert 42 auf Zeitwert 2000 (während gleichzeitig der Invertinzeitwert von 366 auf 8000 sinkt). Der hieraus berechneten Halbspaltungszeit für Maltose von 4000 Min. entspricht eine Halbgärzeit von 167 Min. Jedoch sind diese Zahlen nicht direkt vergleichbar, da infolge der Neubildung der Gehalt an Maltase steigt u. am Schluß der Gärung dem Zeitwert 106 entspricht. Unter diesen ungünstigen Bedingungen steht dann der Halbgärzeit von 212 Min. die Halbspaltungszeit von 167 Min. gegenüber. Vff. machen darauf aufmerksam, daß man besser die Zeiten der $\frac{1}{8}$ -Gärung bzw. $\frac{1}{8}$ -Spaltung vergleicht; auch ist unberücksichtigt, daß die Maltase bei der Gärung infolge der Vergärung der die Maltase hemmenden Glucose stärker wirken kann, als die Maltasebest. anzeigt. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß Maltose direkt vergoren wird (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 199; C. 1921. III. 1435).

In Fortsetzung früherer Arbeiten über *Invertin* (*Saccharose*) (LIEBIGS Ann. 425. 1; C. 1922. I. 200) wird die Herst. von Enzymlsgg. aus Hefe studiert. Wesentlich für Herst. von Enzymlsgg. höherer Reinheitsgrade ist es, die Freilegung eines Enzymes von den gesamten Vorgängen der Hefeautolyse soweit als möglich zu trennen. Die besten Enzymlsgg. erhält man, wenn man die Hefe in unverd. Zustand mit einem Zellgift (z. B. 100 cem Essigester auf 100 g Hefe) verflüssigt, nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. mit W. verd., abzentrifugiert u. nun nach erneutem Zusatz von Essigester den Hefenrückstand etwa einen Tag lang autolytisiert. Bei dieser energ. Abtötung der Hefe u. besonders infolge der Abtrennung des Verflüssigungssaftes findet im Gegensatz zu der früher üblichen langsamen Vergiftung bei Behandeln mit W. + Zellgift ein nur geringfügiger enzymat. Abbau des Hefeinhaltes statt, so daß nur etwa $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{10}$ der Hefe-M. (anstatt etwa $\frac{1}{2}$ beim älteren Verf.) in Lsg. geht. — Den besten Weg zur Gewinnung von Maltase u. Saccharase stellt die Verflüssigung mit Diammonphosphat dar; hierzu wird die scharf abgepreßte, nicht weniger als 25—27% Trockensubstanz enthaltende Hefe mit 10% ihres Gew. an fein gepulvertem Phosphat verrührt u. nach 1 Stde. mit W. (der 10-fachen Menge des Trockengew.) ohne vorherige Neutralisation verd.; nach 5—8 Stdn. ist die Maltase quantitativ in Lsg. gegangen. — Maltaselsgg. hält man am besten ständig bei 0° (nicht nur im Eisschrank!). Bei Zimmertemp. ist die Maltase nur schlecht haltbar. Die bei 0° stehenden Lsgg. hielten sich mehr als 1 Woche; ihr Maltasegehalt begann am 2. oder 3. Tage zuzunehmen u. stieg bis zu 67% des ursprünglichen Wertes. Es ist möglich, daß diese bei Saccharase von den Vff. nie beobachtete Erscheinung durch Veränderung oder Ausscheidung eines hemmenden Begleitstoffes bedingt ist. Man beobachtet beim Stehen der Lsgg. die B. eines feinen Nd.; dieser hat jedoch keine die Maltase hemmende Wrkg. Die Annahme der Neubildung von Enzym ist unwahrscheinlich, da unter Bedingungen, bei denen reichliche B. von Saccharase beobachtet wird, nämlich bei Gärführung unter niedriger Konz. an Zucker, der Maltasegehalt nur wenig steigt; auch bleibt die Maltasemenge beim Lösen aus der Hefe anscheinend konstant. — Da bei den Reinigungsoperationen alkal. u. saure Mittel angewandt werden, untersuchen Vff. den Einfluß der Rk. auf die Haltbarkeit. Es ergab sich, daß $p_H = 4,5$ u. 8,3 bei Temp. von wenig über 0° einige Stdn. lang mit nur etwa 7% Verlust ertragen werden; dieser Verlust läßt sich durch Abkürzen der Operationen u. Arbeiten bei 0° auch noch vermeiden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 242—72.)

HESSE.

Richard Willstätter und Eugen Bamann, Trennung von Maltase und Saccharase. VII. Mitt. über Maltase. (VI. vgl. vorst. Ref.) In der Arbeit ist es gelungen, die nahe verwandten Carbohydrasen aus Hefe, *Maltase* u. *Saccharase*, durch verfeinerte Adsorptionsmethoden zu trennen. Hierbei wurde z. T. mit Tonerdesorten der Arbeiten von R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT u. O. ERBACHER (vgl. S. 1374) gearbeitet. Diese adsorbierten im Gegensatz zu den gewöhnlichen Tonerdesorten die

Maltase reichlich, während Saccharase nur spärlich adsorbiert wurde. Es ist auf diese Weise gelungen, die Adsorption auswählend zu gestalten. Ebenso konnte die Elution auswählend gestaltet werden, da Maltase u. Saccharase durch schwach alkal. oder neutrales Phosphatgemisch gleichmäßig eluiert werden, während primäres Alkali-phosphat fast nur die Saccharase eluiert u. dabei der größte Teil der Maltase im Adsorbat verbleibt. Zur Beurteilung des Wertes von Adsorptionsmitteln muß man daher die Adsorbentien an verschiedenen Enzymen prüfen. — Angewandt wurde 1. Tonerde C, 2. ein sehr rasch hergestelltes Tonerdegel $Al(OH)_3$, 3. Tonerdegel 2 nach Alterung von einem Tag oder einigen Tagen, 4. Tonerdegel von der Formel AlO_2H . Dieses reagiert weder mit 38%ig. HCl noch mit 4%ig. NaOH; es hat von den genannten Tonerdesorten die beste Adsorptionsfähigkeit für Maltase, aber nur eine verschwindend geringe Adsorptionsfähigkeit für Saccharase. Diese ausgesprochene Selektivität bei Mangel an chem. Reaktionsfähigkeit zeigt, daß nicht die sauren oder bas. Eigenschaften der Tonerde, sondern noch nicht genau definierte Affinitätsverhältnisse für die Adsorptionswrkgg. bestimmend sein müssen. Bei den genannten Adsorptionsmitteln steigt die Bevorzugung von Maltase gegenüber Saccharase in der Reihenfolge 1—4 an. Der Adsorptionswert der Tonerden für Maltase ist bei 1 fünfmal besser als bei 4; Saccharase wird aber von 4 25mal schlechter als von 1 aufgenommen. Andere Metallhydroxyde boten keine Vorteile. Kaolin, das mit HCl behandelt war und dann vollständig ausgewaschen wurde, adsorbiert die Maltase aus den Autolysaten viel reichlicher als die Saccharase; jedoch wird die Maltase in diesen Adsorbaten bald zerstört, während sie in Tonerdeadsorbaten bemerkenswert haltbar ist. — Zur Befreiung der Saccharase von der Maltase wurden Invertinlsgg. (am besten aus invertinreichsten Hefen) mit denjenigen Tonerdesorten behandelt, welche die Maltase bevorzugt adsorbieren. Maltase wird frei von Saccharase erhalten, wenn aus dem mit einer geeigneten Sorte Tonerde hergestellten, nur geringe Mengen Saccharase enthaltenden Adsorbat bei 0° die Saccharase mit primärem Phosphat eluiert wurde und dann erst die Maltase mit Diammonphosphat frei von Saccharase eluiert wurde. Adsorptionen u. Elution der Maltasen müssen stets bei 0° vorgenommen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 273—85. München, Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)

HESSE.

Richard Willstätter, Karl Schneider und Erwin Wenzel, *Zur Kenntnis des Invertins*. XII. Abhandl. (XI. vgl. S. 2207.) Diese als Abschluß der vorliegenden Reihe von Mitt. gedachte Arbeit bringt weitere Verbesserungen der Adsorptionsmethoden u. der Reinigung der Saccharase. Die Methode wurde so entwickelt, daß man jetzt in kurzer Zeit zu Invertinpräparaten von S.-W. = 5 gelangt, was früher nur nach langwierigen Operationen möglich war. Es gelingt nämlich durch weitere Verbesserung des Freilegungsverf. (s. unten) Hefeauszüge mit S.-W. 0,5—1 zu erhalten; diese Saccharasewerte betragen das 10—20-fache der S.-W. der in den früheren Mitt. (I. c.) beschriebenen invertinreichsten Hefen. Durch Dialyse steigt die Konz. des Enzyms auf S.-W. 2,5 (Zeitwert 0,40). Aus diesem günstigen Ausgangsmaterial ließen sich jedoch wider Erwarten keine Präparate mit besonders hoher Enzymkonz. erhalten; bei Adsorptionen wurden nur Präparate mit dem üblichen Grenzwert des Saccharasewertes, nämlich etwa S.-W. = 5, erzielt. Auch die Vornahme der fraktionierten Autolyse der Hefe bei Zimmertemp. sowie die Vermeidung der Alterungsprozesse ändern hieran nichts. Die Zus. der Invertinpräparate wird nicht beeinflusst durch Vornahme der Autolyse in der Wärme oder in der Kälte, wohl aber dadurch, ob die Autolyse rasch mit unverd. Hefe (X. Abh.) oder langsam nach Verdünnen vorgenommen wird; die energ. Abtötung der unverd. Hefe mit Toluol führt (auch in der Wärme) zu schonender Freilegung, während bei der langsamen Autolyse die Abbauenzyme stärker arbeiten u. eine weniger auswählende Entleerung der Hefe u. ein stärkerer Abbau des Saccharasekomplexes erfolgt. Noch reiner erhält man dann die Saccharase,

wenn man sie nach WILSTÄTTER u. BAMANN (volvorst. Ref.) durch auswählende Adsorption von Maltase bezw. deren Inaktivierungsprod. befreit. — Der Vergleich der nach diesen u. nach den früheren Methoden hergestellten Präparate zeigt, daß in nach den jetzigen Methoden hergestellten Autolysaten u. Präparaten die Aggregate der Saccharase mit ihren Begleitstoffen mehr geschont sind, während bei den langdauernden Autolysen die natürlichen Enzymkomplexe verändert werden unter Wechsel ihrer Begleitstoffe. Die neuen Präparate sind daher auch beständiger. — Wie bereits gesagt, kommt man mit den Adsorptionen an Tonerde u. Kaolin zu Präparaten, die den Grenzwert S.-W. = 5 nicht wesentlich überschreiten, wobei das Enzym so fest mit seinen Koadsorbentien vereinigt ist, daß es bei Adsorption an Tonerde das Verh. eines einheitlichen Stoffes zeigt. Durch Fällung dieser Präparate mit Tannin bei 0° u. Isolieren aus dem Nd. läßt sich aber eine weitere Steigerung auf S.-W. = etwa 9 erhalten. Auch lassen sich die durch Kaolin u. Tonerde gereinigten u. so nicht weiter zu reinigenden Invertinpräparate durch fraktionierte Adsorption an einen in der Lsg. erzeugten Nd. von Pb-Phosphat weiter reinigen. Es werden Präparate mit S.-W. = etwa 10 erzielt. Gleichzeitig findet dabei eine Trennung von den Inaktivierungsprodd. des Enzyms statt. — Der Gehalt an *Tryptophan* bezw. an einem es enthaltenden Peptid ist in den Präparaten wechselnd u. auch nicht für die Beständigkeit wichtig. Es wurden jetzt Präparate erhalten, die bei den Saccharasewerten 8,4, 11,9 u. 9,7 auf 1 S.-E. 0,12, 0,16 u. 0,18 mg Tryptophan enthielten. Wenn auch die Forderung von EULER u. JOSEPHSON (Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 130; C. 1925. II. 1604) nach reproduzierbaren Methoden zur Entfernung des Tryptophans unter Beibehaltung der Aktivität der Präparate nicht erfüllt ist, so ist doch nachgewiesen, daß der Gehalt an irgendeinem bestimmten Peptid für die Zus. der Saccharase nicht wesentlich ist. — In den Arbeiten über Saccharase ist es gelungen, zu zeigen, daß man jeden einzelnen der mit der Saccharase vergesellschafteten u. als Koadsorbentien wirkenden Begleitstoffe für sich von dem Enzym trennen kann. Ein abtrennbarer Begleitstoff ist für die Zus. des Enzyms als bedeutungslos anzusehen, auch dann, wenn er etwa Einfluß auf Affinitätsverhältnisse oder Hemmungserscheinungen hat. Die bei den Reinigungsvornahmen gewonnenen Erfahrungen machen es wahrscheinlich, daß die Natur des kolloiden Trägers veränderlich ist. Das Enzym vermag seine Aggregate zu wechseln. „Es erscheint nur noch nicht als erreichbar, die chem. wirkende akt. Gruppe, die man das eigentliche Saccharasemolekül nennen sollte, unter Erhaltung der Wirksamkeit von den schützenden Kolloiden vollkommen abzutrennen.“

Versuche. Es werden eine Anzahl von Verss. mitgeteilt, die eine Verbesserung der Autolysate bezwecken. Als zumeist angewandte Methode wird die Methode der X. Abh. angegeben, die in Führung der Brauereihefe bis zu einem Zeitwert von etwa 20. Abtötung in unverd. Zustand mit Toluol bei 30°, Verdünnen mit dem gleichen Gewicht W. nach 1 Stde. u. Neutralisieren mit verd. NH₃, Abtrennung der neutral gehaltenen Vorfraktion nach 2 weiteren Stdn., Freilegung des Invertins in 8—24 Stdn. bei 30° mit einer Ausbeute von 95% des nach Abtrennung noch vorhandenen (das sind 85% des gesamten) Invertins besteht. Das mit der doppelten oder vierfachen W.-Menge verd. Autolysat wird nun zunächst mit der Zentrifuge abgetrennt u. danach durch geringes Ansäuern mit Essigsäure von Eiweiß vollständig befreit. Für Arbeiten mit Saccharase, bei denen Ggw. von Hefegummi u. Peptiden nicht stört, wird Anwendung dieser Autolysate empfohlen. Die Autolysate (mit Zeitwert 2—1) sind bei einem Gehalt von 1 S.-E. in 40 ccm so gut wie farblose, wasserklare Lsgg., die erst nach Eindampfen (auf 1 S.-E. in 2—4 ccm) grünlichgelb u. etwas trüb werden. Eintrocknet sind es hygroskop., sandfarbige Pulver; Millon-Rk. ist positiv, kann aber bei Dialyse oder bei Fällung mit A. oder bei einmaliger Adsorption an Kaolin verschwinden. Ein Autolysat vom Zeitwert 1,19 enthielt (bezogen auf Trockengewicht) 7,3% Hefegummi u. 1,10% Tryptophan, d. i. je 1 S.-E. 4,35 mg bezw. 0,65 mg. Nach 3-wöchentlicher Dialyse

war die Konz. verdreifacht (Zeitwert 0,39—0,40), der Tryptophangehalt in % des Trockengewichtes fast unverändert, aber auf 1 S.-E. berechnet zurückgegangen, nämlich auf 0,23 mg. Die auf 1 S.-E. treffende Tryptophanmenge ist 4-mal kleiner als in den besten Präparaten der VIII. Abh. (Ztschr. f. physiol. Ch. 142. 257; C. 1925. I. 1747). Für Adsorption an Kaolin sind diese dialysierten Autolysate ungeeignet, da das Invertin im Adsorbat z. T. zerstört wird. Präparate höheren Reinheitsgrades werden erhalten, indem man ohne Dialyse an Kaolin oder ohne Dialyse nach Fällung mit A. an Tonerde adsorbiert. Die letzte Methode lieferte ein Präparat von S.-W. 7,31 (Zeitwert 0,137), dessen Zeitwert prakt. infolge der Verluste bei Dialyse (6%) u. Elektrodialyse (8%) 0,158 betrug; es war frei von Hefegummi u. enthielt 2% Tryptophan. — Invertin ist mit Tannin bei gewöhnlichen Bedingungen nicht, wohl aber bei Erniedrigung der Temp. auf 7°, am besten auf 0°, fällbar; die Fällung ist stark von der Konz. des Tannins u. weniger von der des Enzyms abhängig. Bei gewöhnlicher Temp. ist das Invertin gegen Tannin sehr unbeständig; die Zerstörung kann durch rasches Arbeiten bei 0° verringert werden. Da die Adsorption an Tonerde durch Tannin nicht gestört wird, sondern nur der Adsorptionswert stark erniedrigt wird, kann man das Enzym von Tannin trennen, indem man die Lsg. des Nd. mit Tonerde versetzt; dabei geht das Tannin mit an die Tonerde, nicht aber in die Elution mit Diammonphosphat. Während auf diese Weise der Hefegummi ganz entfernt wurde, betrug der Tryptophangehalt eines Präparates von S.-W. 9,43 (Zeitwert 0,106) 5,9%. — Während es früher nicht glückte, inaktivierte u. akt. Saccharase zu trennen, zeigen Vff. jetzt, daß man dies durch eine fraktionierte Fällung mit in der Lsg. erzeugtem Bleiphosphat (u. zwar in allen untersuchten Fällen) erreichen kann; zur systemat. Fraktionierung erwies es sich günstig, eine ausprobierte Menge Ammonphosphat zu der konz. Invertinlsg. zu setzen u. dann aus einer Bürette unter starkem Schütteln Pb-Acetatlsg. zuzugeben. (Pb-Acetat allein ruft nur in Autolysaten, nicht aber in reineren Saccharaselgg. einen Nd. hervor.) Die ersten Fraktionen des Nd. enthielten entweder inakt. oder nur wenig akt. Enzym. Dabei gelang es, das Invertin in tryptophanreichere u. -ärmere Fraktionen zu zerlegen. Im Anschluß an diese Verss. werden die seit der Arbeit von EULER u. JOSEPHSON (l. c.) erhaltenen Präparate u. ihr Tryptophangehalt zusammengestellt. Es ergibt sich, daß kein Zusammenhang zwischen den Saccharasewerten u. dem Tryptophangehalt besteht. — Das tryptophanhaltige Peptid läßt sich aus den Enzymkomplexen durch Leucylglycin, Leucylglycylglycin u. Glycyltyrosin verdrängen; die Fraktionierung mit Hilfe des Bleiphosphat-Nd. ergibt Anteile, die stark wechselnde Mengen Tryptophan enthalten. — Bei der fraktionierten Adsorption wurden häufig Beständigkeitseinbußen beobachtet; es läßt sich zeigen, daß die Saccharase zwar einer oder mehrerer kolloider Schutzstoffe bedarf, daß jedoch dies sicher nicht Hefegummi oder tyrosin- oder tryptophanhaltiges Peptid sind. — Die Höchstwerte der nach dem Bleiphosphatverf. erhaltenen Präparate waren S.-W. (11,9) bei einem sehr unbeständigen u. S.-W. 9,6 u. 9,7 (dieses mit 3,5% Tryptophan) bei sehr beständigen Präparaten. Bei einem mit Tanninfällung hergestellten Präparat wurde S.-W. 9,41 erreicht. Der N-Gehalt dieser Präparate betrug 8,20, 8,92 bzw. 9,52%. — Reinere Präparate von S.-W. = 5 ergaben im C-Gehalt keinen bemerkenswerten Unterschied gegenüber früheren Präparaten von S.-W. 2,0, 1,17, 5,0 u. 3,45. Der Unterschied im N-Gehalt war groß. Früher war bei Präparaten mit S.-W. 3,45, 5,0 u. 4,17 der Gehalt an N zu 17,5, 12,7 u. 4,8% gefunden worden. In zwei Präparaten, dem schwerst adsorbierbaren Anteil einer Fraktionierung mit S.-W. = 5,0 u. dem leichtest adsorbierbaren Teil der gleichen Fraktionierung mit S.-W. = 4,55 wurden gefunden 2,9 bzw. 1,7% Tryptophan; 0,94 bzw. 8,57% Asche, 45,96 bzw. 40,20% C, 7,30 bzw. 6,37% H, 9,90 bzw. 7,72% N. (Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 1—30. München, Lab. Akad. d. Wiss.)

Hans v. Euler und Ragnar Nilsson, *Zur Kenntnis der Oxydo-Reduktase (Dehydrogenase) der Hefen. II.* (I. vgl. S. 1212.) Die vorliegende Unters. erstreckt sich auf die als von der Co-Zymase verschieden erkannte *Co-Reduktase*. Es werden Vorarbeiten zu ihrer Reinigung u. quantitativen Charakterisierung beschrieben. Die Wrkg. der Reduktase wurde an der zur Entfärbung von Methylenblausg. (0,5 g in 1000 ccm W.) gebrauchten Zeit gemessen. Biokatalysator Z aus Hefe oder Gerstenkeimlingen (EULER u. SWARTZ, Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 146; C. 1924. II. 2769) kann die aus der Hefe fortgewaschene Co-Reduktase ersetzen. Der Glührückstand des Biokatalysators hatte keine Wrkg. — Co-Reduktase konnte in Muskelsaft nachgewiesen werden; sie wurde nicht gefunden in den durch 4-std. Extraktion mit sd. W. aus Birnen, Kartoffeln oder Salatblättern erhaltenen Lsgg. — Formaldehyd hemmt die Reduktase; die geringe, durch Acetaldehyd bewirkte Hemmung kann auf Verschiebung des p_H beruhen. Die beiden Aldehyde üben auch in Ggw. von Co-Reduktase keine beschleunigende Wrkg. aus. — Wird die Hefe zunächst 30 Min. lang auf 40° erwärmt, so beobachtet man eine wesentliche Beschleunigung der Reduktasewrkg. — Es wird gezeigt, daß diese Oxydo-Reduktionssysteme auch Nitrate reduzieren können. (Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 155—64. Stockholm, Hochsch.) HESSE.

Ernst Waldschmidt-Leitz und Anton Schöffner, *Zur Kenntnis des Darmerepsins. V. Mitt. zur Spezifität tierischer Proteasen.* (IV. vgl. S. 1664.) Nachdem es in dieser Arbeit gelungen ist, das Darmerepsin von den geringen Mengen von *Trypsin* zu trennen, ergab der Vergleich von Darm- u. Pankreaserepsin, daß keine Anhaltspunkte für eine Verschiedenheit der beiden Enzyme mehr vorliegen, sondern daß sie als ident. zu betrachten sind. Trypsin u. Erepisin sind scharf voneinander zu unterscheiden. Erepisin ist nur zur Spaltung von einfachen *Peptiden* befähigt (vgl. III. Mitt.), die von Trypsin nicht angegriffen werden. Es ist noch nicht erkannt, ob die spezif. Wrkg. des Trypsins sich auf die Abspaltung gewisser besonderer Proteinbausteine bezieht oder ob sie sich etwa bei einer bestimmten Länge der Polypeptidkette oder bei besonderen cycl. Strukturen geltend macht. Da die Wrkg. des Trypsins unter Abspaltung von Aminosäuren erfolgt (vgl. III. Mitt.), können die von HERZOG, ABDERHALDEN oder BERGMANN vertretenen Vorstellungen über die Struktur der Proteine bzw. ihrer Bausteine nicht zutreffen. — Die *Aminosäuretitration* in 90%ig. A. wird durch die bei der Messung des Erepisins notwendige größere Konz. an Phosphat (da dieses in A. wl. ist) gestört; man kann aber die Titration ebensogut in 80—85%ig. CH_3OH vornehmen; bei dieser Konz. wurde kein Nd. der Phosphate beobachtet. — Das Optimum der Wrkg. gegen *Leucylglycin* u. *Glycylglycin* liegt, wie schon DERNBY (Biochem. Ztschr. 81. 107; C. 1917. II. 111) angegeben hat, bei p_H 7,8. Man muß zur Konstanthaltung der $[H^+]$ größere Puffermengen anwenden. Für Pankreaserepsin wurde in der II. Mitt. das gleiche Optimum gefunden. — Unabhängig von der $[H^+]$ verläuft die Spaltung von Glycylglycin nach der Reaktionsgleichung erster Ordnung. Im Bereich der Enzymmengen 1:10 wird für Darmerepsin Proportionalität von Enzymmenge u. Reaktionsgeschwindigkeit gefunden. Damit werden die Befunde von DERNBY (l. c.) im Gegensatz zu denen von ABDERHALDEN u. FODOR (Fermentforschung 1. 533; C. 1917. I. 311) bestätigt. Nur bei ganz kleinen Enzymmengen wird die Proportionalität nicht gefunden. — Zur Best. des Erepisins werden 0,001 Mol = 0,1320 g Glycylglycin in 5,00 ccm 0,2-mol. Phosphatpuffer von $p_H = 7,8$ gel. u. die Lsg. durch eine in einem Vorvers. in Ggw. von Enzymlsg. ermittelte Menge 0,2-n. NaOH (gewöhnlich 1,80 ccm) wieder auf $p_H = 7,8$ gebracht; nach Zusatz von Enzymlsg. wird auf 10,8 ccm aufgefüllt; nach der Versuchszeit bei 30° wird die Enzymwrkg. durch Eintragen in 130 ccm CH_3OH unterbrochen u. nach Zusatz von 1,0 ccm 0,5%ig. Lsg. von Thymolphthalein + 20 ccm W. mit 0,2-n. 90%ig. alkoh. KOH bis zur schwachblauen Färbung des Indicators titriert; der in der Leerbest. ermittelte Alkaliverbrauch wird in Abzug gebracht. Störungen der Methode durch Salze (vgl. DERNBY,

l. c.) sind nicht in Betracht zu ziehen. Die Enzymmenge ist so zu wählen, daß der Reaktionskoeffizient erster Ordnung zwischen 0,005 u. 0,0005 liegt; die Spaltung soll 60% nicht überschreiten. Als Erepsin-Einheit (Er.-E.) wird das 1000-fache derjenigen Enzymmenge bezeichnet, für die unter den angegebenen Bedingungen sich der Reaktionskoeffizient 0,001 ergibt; dieser gibt dann die Anzahl von Enzymeinheiten in der untersuchten Probe an. Erepsin-Wert (Er.-W.) ist die Anzahl von Enzymeinheiten in 1 g Präparat. — Erepsinlsgg. werden am besten durch Extraktion der Schleimhaut (z. B. 100 g) mit 87%_{ig} Glycerin (500 ccm) erhalten. Glycerin stabilisiert das in wss. Lsgg. wenig haltbare Enzym. Vorsichtiges Trocknen der Schleimhaut mit Aceton u. Äther führt zu fast vollständiger Zerstörung des Enzyms. — Fälln der Enzymlsgg. mit verd. Säure oder Ausfällen des Enzyms selbst mit A. oder Aussalzen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sind zur Reinigung des Enzyms ungeeignet. — Das Adsorptionsverhalten des Darmerepsins gleicht dem des Pankreaserepsins. Eine wesentliche Steigerung der enzymat. Konz. wurde bei den Adsorptionen (mit Tonerde oder Kaolin) nicht erreicht. Dagegen wird bei der Adsorption an Tonerde eine Befreiung des Erepsins von Trypsin bewirkt, da Trypsin aus saurer Lsg. von Tonerde kaum aufgenommen wird; die Elution mit 0,2-mol. Phosphatpuffer ($\text{pH} = 8,2$) enthält etwa 80% des ursprünglich vorhandenen Erepsins u. kein Trypsin. — Das vom Trypsin befreite Erepsin spaltet *Alanylglycin*, *Leucylglycin*, *Glycyltyrosin*, *Glycylglycin* u. *Leucylalanin*, dagegen werden Pepton, Clupeinsulfat, Thymushiston, Casein, Fibrin, Gliadin, Zein, Eieralbumin u. Ricinusglobulin nicht gespalten, wie das in der III. Mitt. bereits für Pankreaserepsin gezeigt wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. **151**. 31—55. München, Lab. der Akademie d. Wissenschaften.)

HESSE.

St. J. Przylecki, *Der Abbau der Harnsäure bei den Wirbeltieren. I. Über ein neues Ferment: die Allantoinase*. Der Frosch scheidet geringe Mengen Harnsäure aus (pro 100 g Tier 0,04 mg pro Tag). Auch im Hunger tritt Harnsäure im Urin auf. (Endogener Ursprung damit erwiesen). Aus subcutan injizierten Purinbasen wird Harnsäure gebildet. Abbau von Harnsäure durch Harnanalyse nach Injektion bestimmter Mengen Harnsäure nachgewiesen. Der Abbau geht über Allantoin, Harnstoff bis zu NH_3 . Dialursäure u. Allophan treten als Intermediärprodd. nicht auf. Allantoinabbau erfolgt durch ein Ferment, *Allantoinase*, das sich bis zu einem gewissen Grad entsprechend bekannten Verff. reinigen läßt. Ggw. von O_2 ist beim Allantoinabbau zu Harnstoff u. NH_3 erforderlich. Als N-freies Endprod. konnte Oxalsäure nachgewiesen werden. (Arch. internat. de physiol. **24**. 238—64; Ber. ges. Physiol. **32**. 638—39. 1925. Poznan, Laborat. de physiol. fac. de méd. Ref. BARKAN.)

OPP.

H. W. van Urk, *Beitrag zur Frage: Ist die Fermentwirkung als eine kolloidchemische aufzufassen? (Untersuchungen an Pepsin.)* Die Unters. der Viscosität von Pepsin-HCl-Lsgg. im Ostwaldschen Viscosimeter ergab, daß Pepsinlsgg. bei $\text{pH} = 1,7$ ein Maximum u. bei $\text{pH} = 0,6—0,3$ ein Minimum der Viscosität zeigen; das Maximum fällt etwa mit dem Optimum der Pepsinwrkg. zusammen. — Bis zu einer Konz. von $n/2$ konnte kein Einfluß von Neutralsalzen (NaCl , K_2SO_4 , KJ , KCl , KBr , KNO_3 , KCNS) auf die Viscosität der Pepsinlsgg. gefunden werden. (Biochem. Ztschr. **165**. 358—63. 1925. Helder [Holland], Marinehosp. z. Willemsoord.)

HESSE.

Shizuaki Tamura, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis des Verlaufs der fermentativen Polypeptidspaltung*. Glykokoll, d-Alanin, dl-Alanin Glutaminsäure hemmen die Glycyltyrosin-spaltung durch Hefepreßsaft u. Erepsin. d- u. dl-Milchsäure hat keinen Einfluß. (Acta scholae med. Kioto **6**. 441—47. 1924; Ber. ges. Physiol. **32**. 640. 1925. Kyoto, Med. chem. Inst. Ref. FELIX.)

OPPENHEIMER.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

W. S. Iljin, *Der Einfluß von Salzen auf die Veränderung der Zellsaftkonzentration bei Pflanzen*. Der Konz.-Anstieg des Zellsaftes, wenn Parenchymzellen von Blättern in verschiedenen Konz. von NaCl-Lsgg. gebracht werden, ist größer als es der Konz. der Außenlsg. entspricht. Die Erscheinung kann durch einfache Permeabilität nicht erklärt werden. NaCl u. KCl einerseits, CaCl₂ u. MgCl₂ andererseits wirken antagon. Vermutlich hängt die Erhöhung des osmot. Druckes mit Erscheinungen zusammen wie z. B. der B. von Monosacchariden aus Stärke, kurz es handelt sich unter obigen Bedingungen vielleicht um Neubildungen von osmot. wirksamen Substanzen. (Studies from the plant physiol. laborat. 2. 5—25; Ber. ges. Physiol. 32. 507—08. 1925. Prag, Charles univ. Ref. WALTER.)

OPPENHEIMER.

A. Dean, *Dispersitätsgrad der Lipoide*. Eine stärkere Dispergierung der Fette ist bei der Keimung des Samens (Juniperus wurde untersucht) u. in anderen Geweben der Pflanzen bei gesteigerter Lebenstätigkeit zu beobachten; umgekehrt vergrößern sich die Lipoidteilchen in alternden Zellen. (Baton. gaz. 79. 334—38; Ber. ges. Physiol. 32. 459. 1925. Chicago, Hull. botan. laborat. Ref. FREY.)

OPPENHEIMER.

Kurt Mothes, *Die Bedeutung der Säureamide für den Stickstoffwechsel der höheren Pflanze*. Die Theorie, nach der Asparagin nur ein Abbauprod. des Reserveeiweißes ist u. zur Translokation des N dient, ist abzulehnen. Vf. unterstützt die Ansicht, nach der im Auftreten von Asparagin ein Entgiftungsvorgang für das beim oxydativen Eiweißabbau auftretende NH₃ zu erblicken ist. In den Verss. wird morgens u. abends in den Blättern Gesamt-N, Eiweiß-N u. l. N bestimmt. In letzterem wurden präformierter NH₃-N, abspaltbarer Amid-N u. Rest-N (Aminosäuren, organ. Basen) getrennt. Einfluß der Kohlehydraternährung auf den N-Stoffwechsel wurde studiert. Bei Kohlehydratmangel steigt die NH₃-Menge. Kohlehydratzufuhr ermöglicht die Asparagin- bzw. Eiweißsynthese. (Ztschr. f. wiss. Biol., Abt. E: Arch. f. wiss. Botanik 1. 317—20; Ber. ges. Physiol. 32. 526—27. 1925. Leipzig, Botan. Inst. Ref. STRAUSS.)

OPP.

Robert B. Dustman, *Begleitumstände bei der Absorption mineralischer Stoffe durch Pflanzen*. Es ergeben sich mäßige Schwankungen der [H⁺] in den Pflanzenpreßsäften bei verschiedenem Ca-Gehalt der Nährlsgg. — Aus der CO₂-Ausscheidung von Pflanzen mit verschiedenen Wurzelsystemen läßt sich die Bedeutung der Aufschließungsfähigkeit für mineral. Stoffe erkennen. (Botanical Gazette 79. 233—64; Ber. ges. Physiol. 32. 516. 1925. Chicago, Hull botan. lab. Ref. ARNBECK.)

OPP.

K. Ludwig, *Beiträge zum Studium der Blattrollkrankheit der Kartoffel*. 1. Über die Wirkung von Salzlösungen auf die Ableitung der in Blättern rollkranker Kartoffelpflanzen gestauten Stärke. Nachprüfung u. Bestätigung der von HILTNER (vgl. Prakt. Blätter für Pflanzenbau u. Pflanzenschutz 1919. 15) angegebenen Beobachtung. — 2. Über den Einfluß der Phosphor- und Kalidüngung auf die Blattrollkrankheit der Kartoffel. Durch P₂O₅- u. K-Gaben ließ sich die Krankheit nicht bekämpfen, entgegen den Feststellungen HILTNERs u. SCHEWES. (Landw. Jahrb. 63. 277 bis 303.)

TRÉNEL.

G. J. Harrison und **C. J. King**, *Das Alter von Sämlingen ein Faktor in der Empfindlichkeit von Mais gegen Natriumchlorid*. Die Empfindlichkeit von Mais-sämlingen gegen NaCl nimmt zunächst mit fortschreitender Entw. ab, nach Entw. des 1. Blattes jedoch wieder zu. (Journ. Agricult. Research. 31. 633—40. 1925. Unit. Stat. Dep. of Agricult.)

TRÉNEL.

Mato Nikolič, *Beiträge zur Physiologie der Spaltöffnungsbewegung*. I. Der Einfluß von Säuren auf Transpiration und Spaltöffnungsbewegung. Säuren beeinflussen den Abbau der Stärke in den Schließzellen. Durch Erhöhung des osmot. Drucks wird ein Öffnen der Stomata veranlaßt, womit der transpirationsfördernde Einfluß erklärt ist. Organ. Säuren erhöhen die Transpiration stärker als HCl u. H₂SO₄. (Beitr. z.

botan. Centrbl. 41. 309+—26. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 766. 1925. Ref. WÄCHTER. Graz, Pflanzenphysiol. Inst.) OPPENHEIMER.

August Rippel, *Notiz über die Verarbeitung von Thioharnstoff durch Aspergillus niger v. Tgh.* Im Anschluß an die Befunde von NICOLAS (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1286; C. 1925. II. 1367), daß Thioharnstoff von Soja-Urease nicht angegriffen wird, teilen Vf. Verss. über Einw. von *Asp. niger* auf Thioharnstoff mit. Es ergab sich, daß der Thioharnstoff zwar schwierig, aber deutlich nachweisbar von *Asp. niger* angegriffen wird, wobei S zu H₂SO₄ oxydiert wird. (Biochem. Ztschr. 165. 473—74. 1925. Göttingen, Univ.) HESSE.

H. Jastrowitz und **M. Weinberg**, *Untersuchungen über Abbauprodukte des Tuberkelbacillus. II. Mitt.* Enteiweißung der Tuberkulinpräparate zeigt, daß die Proteinfraction mit der eigentlichen tox. Wrkg. des Tuberkulins nichts zu tun hat. Aus einigen Prodd. ließ sich eine Albumosenfraction isolieren, deren Wirksamkeit der des Tuberkulins entspricht. Weitere Fraktionierung durch Methylalkohol gelang nicht. Die Tatsache, daß die Wirksamkeit aber in eine Lsg. des Präparats in 75% O. übergang, ließ an Deuteroalbumose C erinnern. Da — allerdings schwächer — auch der methylalkoh. Peptonfraction tox. Eigenschaften zukommen, wird vermutet, daß es sich beim Toxin des Tuberkulins nicht um eine einheitliche Substanz handelt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 392—410. Halle, Med. Poli- u. Kind.-Klin.) OPPENHEIMER.

R. Dujarric de la Rivière und **Et. Roux**, *Über die Wirkung einiger chemischer Agentien auf die Flockung von Antimeningokokkenserum.* Im weiteren Verfolg der Beobachtung über die Flockungserscheinungen von genanntem Serum in Ggw. von Benzoeharz u. Meningokokkenextrakten, wird festgestellt, daß das Optimum der Flockung bei dem System: Harz + Zimtsäure + Benzoesäure eintritt; während Zusatz einzelner Stoffe die Flockung nur mangelhaft begünstigt. Die [H] spielt keine entscheidende Rolle. (C. r. soc. de biologie 94. 244—46. Paris, Serv. du Dr. L. MARTIN.) OPPENHEIMER.

Robert L. Starkey, I. *Zur Physiologie des Thiobacillus thiooxydans, eines autothrophischen Bacteriums, das in saurem Medium Schwefel oxydiert.* II. *Über die C- und N-Nahrung des Thiobacillus thiooxydans, eines autothrophischen Bacteriums, das in saurem Medium Schwefel oxydiert.* I. Der genannte Bacillus wird auf einem Nährboden aus (NH₄)₂SO₄, KH₂PO₄, CaCl₂, MgSO₄, FeSO₄, S bzw. Na₂S₂O₃ u. W. gezogen. Es entsteht H₂SO₄ bis zu 2,08-n. (10,2%). Säurebildg.- u. Bakterienwachstumskurve verlaufen analog. Abhängigkeit der Säurebildg. von der Konz. der S-Verb. wird besprochen. Die bei der S-Oxydation frei werdende Energie wird zu 4,3—5,4% zur Assimilation von C benutzt, die nur in Ggw. von CO₂ vor sich geht. Steigender CO₂-Partialdruck steigert die S-Oxydation. II. Glucose kann als C-Quelle dienen, aber nur in Ggw. von S, dessen Oxydation dem Glucoseverbrauch parallel geht. Citronensäure, Nitrate usw. können die Oxydation stören. Als N-Quelle kommt nur NH₃ in Betracht, das der Bacillus aber auch in den kleinsten Mengen ausnutzen kann. Glykoll unterbindet die Oxydationen, Pepton, dessen NH₂-Verunreinigungen verwertbar sind, setzt sie deutlich herab. (Journ. of bacteriol. 10. 135—63; Ber. ges. Physiol. 32. 647—48. 1925. New Brunswick, Dep. of soil chem. a. bacteriol. Ref. BREGMANN.) OPP.

Emil Abderhalden, *Ergänzung zu der Mitteilung „Zur Kenntnis der Biokatalysatoren des Kohlehydratumsatzes“.* III. *Von Hans v. Euler und Karl Myrbäck.* Vf. betont, daß er gegenüber der Zitierung seiner Angaben durch v. EULER u. MYRBÄCK (S. 1833) den Eindruck, als habe er „dem Insulin selbst, d. h. dem in ihm enthaltenen, im Kohlehydratstoffwechsel des tier. Organismus wirksamen Prinzip, eine beschleunigende Wrkg. auf die alkoh. Gärung zuerkannt“, ausschalten wolle. Die Befunde des Vfs., daß Insulin eine ganz geringe Beschleunigung der Gärung in den ersten 2—9 Stdn. ausübe, konnten nochmals bestätigt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 165—66. Halle, Univ.) HESSE.

E₅. Tierphysiologie.

Gaston Parturier, *Cholesterin. Vegetatives Nervensystem und endokrine Drüsen.* Übersichtsarbeit. Die gegenseitige Abhängigkeit der genannten Faktoren wird dargestellt. (Rev. de méd. 42. 81—100. 1920; Ber. ges. Physiol. 32. 554—56. 1925. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

Witold Rawita-Witanowski, *Die Beziehungen zwischen Wirkung und Konstitution der acylierten Aminoalkohole. Ein Beitrag zum Wirkungsmechanismus des Hormons der Darmbewegung.* Die Intensität der Wrkg. am Rattendarm u. Froschherz ließ sich in folgender Reihe darstellen: *Acetylcholin* > *Acetylmethylkolamin* > *Acetyldimethylkolamin* > *Acetylkolamin*. (Trav. de l'inst. M. NENCKI 36. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 675. 1925. Ref. KOPÉC.) OPPENHEIMER.

Yutaka Harada, *Weitere Studien über die Zerstörung des Adrenalins im Organismus.* (Vgl. Mitt. a. d. med. Fak. d. Kais. Univ. Tokyo 31. 339. 1924; C. 1925. II. 1457.) Eine spezif. Fähigkeit der Leber oder irgendeines Bauchorgans, Adrenalin zu zerstören, läßt sich nicht nachweisen. Es bleibt nur noch übrig, anzunehmen, daß das Adrenalin rasch von den sympath. innervierten Organen aufgenommen u. zerstört wird, dabei ist zu bedenken, daß sich bei biolog. Prüfung ein „Verschwinden“ des Adrenalins erweisen kann, ohne daß es chem. verschwunden ist. (Mitt. a. d. med. Fak. d. kais. Univ. Tokyo 32. 409—29. Ber. ges. Physiol. 32. 602. 1925. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

Karl Csépai und St. Weiß, *Über den kardiovaskulären Antagonismus von Insulin und Adrenalin.* Auf der Höhe der Insulinwrkg. ist die Blutdrucksteigerung auf Adrenalin geringer; sie ist aber gesteigert, wenn bei stärkerer Kohlehydratzufuhr die Blutzuckersenkung ausbleibt. Veränderung der Adrenalinempfindlichkeit ist also keine direkte Wrkg. des Insulins. (Wien. Arch. f. inn. Med. 10. 195—200; Ber. ges. Physiol. 32. 546. 1925. Budapest, I. med. Klin. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

Alfred Gigon, *Über das Insulin.* Unter Insulinwrkg. nimmt der Gesamt-C des Blutes um 0,48 g pro 100 g (= 4%) ab, während der Blutzucker nur um 0,049 abgenommen hat. Vf. nimmt an, daß unter Insulin eine Substanz im Blut verschwindet, die kein Traubenzucker, Milchsäure, Acetaldehyd oder „Proteidzucker“ ist. (Schweiz. med. Wochenschr. 54. 1126—29. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 545. 1925. Ref. LESSER.) OPP.

Leonard Brahme, *Einige mikrorespirometrische Versuche über die Wirkung des Insulins auf die Gevebeatmung.* Vf. wiederholt u. bestätigt die Verss. AHLGREENS über die Beschleunigung der Oxydation durch Insulin. (Methylenblaumethode mit dem Thunbergschen Mikrorespirometer.) (Acta med. scandinav. 62. 188—96. Ber. ges. Physiol. 32. 545. 1925. Lund, Physiol. Inst. Ref. LESSER.) OPPENHEIMER.

David L. Drabkin und H. Shilkret, *Insulinanhydrämie und Wasseraufnahme.* Die Rk. dürstender u. reichlich mit W. versehener Hunde auf Insulin ist bzgl. Hypoglykämie die gleiche. Aber die Bluteindickung ist bei ersteren größer u. der tödliche Ausgang nach Verss. mit großen Insulingaben auch mit Zuckerzufuhr nicht zu vermeiden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 22. 369—71. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 775. 1925. Ref. LESSER. New Haven, Laborat. of physiol. chem. Yale Univ.) OPP.

Paolo Introzzi, *Die Wirkung des Insulins auf die alimentäre Hyperglykämie und Glucosurie.* Trotz Insulin kommt es bei Galaktosezufuhr zu Galaktosurie. Vermutlich wird die Ausnutzung dieses Zuckers durch Insulin nicht beeinflusst. (Problemi d. nutriz. 2. 51—65. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 775. 1925. Ref. LESSER. Pavia, Istit. di chim. med. univ.) OPPENHEIMER.

I. Simon, *Der Gehalt des Körpers an Saccharose und Glucose, untersucht mit der Gefrierpunktsbestimmung der Organe.* Die molekulare Konz. der Organe bzw. des Serums steigt nach Injektion der beiden Zucker. Bei Glucose ist die Erhöhung im Herzen, bei Saccharose im Serum am stärksten. Unterss. über die Rückkehr zu n.

Verhältnissen. (Arch. die scienze biol. 7. 109—27; Ber. ges. Physiol. 32. 426—27. 1925. Sassari, Istit. di materia med. e di farmacol. Ref. Fr. N. SCHULZ.) OPP.

Georges Fontès und Alexandre Yovanovitch, Sind Ammoniumsalsze im Blut?

Die Prüfung der Frage, warum die Antworten auf die Titelfrage so verschieden lauten, ergibt, daß die Widersprüche der Wahl eines ungeeigneten Alkalizusatzes zum Blut u. fehlerhafter Blutentnahme zuzuschreiben sind. Technik der Vff., die sich in vielen Kontrollvers. als die beste erwies: 100—250 ccm Blut werden unter K-Oxalat in 60—100 Sek. aufgefangen, in einen großen Dest.-Kolben übergeführt u. sofort mit $\frac{1}{20}$ des Vol. gesätt. LiCO_3 -Lsg. versetzt, im Vakuum bei einer Temp. nicht über 50° innerhalb 30 Min. dest. Einige Tropfen Oktylalkohol verhindern das Schäumen. Ein kleiner Überschuß $\frac{1}{70}$ -n. HCl zum Destillat, der mit $\frac{1}{70}$ -n. NaOH zurücktitriert wird. Kontrolle mit NESSLERS Reagens, daß keine andere flüchtige Base gefaßt wurde. Im arteriellen Blut sind 0,1 mg NH_3 pro Liter, im venösen 0,05 mg. Da nach PARNAS u. HELLER an der Luft Blut bei 20° um 0,07 mg NH_3 reicher wird, ist zu schließen, daß das kreisende Blut k e i n e Ammoniumsalsze enthält. Auch im Hungerzustand wird keine NH_3 -Vermehrung gefunden. Venöses Blut wird außerhalb der Gefäße rascher an NH_3 reicher als arterielles. Zum Schluß theoret. Besprechung der Entstehung der Ammoniumsalsze im Harn u. des Harnstoffs. Die bisherigen Theorien bedürfen nach dem obigen Befund der Revision. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 1044—55. 1925. Straßburg, Inst. de Chim. biolog.) OPP.

K. Lucille Mc Cluskey, Die Verteilung der Phosphorverbindungen im Blut bei Tuberkulose. Im P-Stoffwechsel treten Veränderungen bei Tuberkulose auf, die sich in Verschiebungen der Werte für Total-P, Lecithin-P u. säurel. P im Plasma u. Zellen äußern. Aus den Veränderungen lassen sich Schlüsse für die Prognose ziehen. (Journ. Lab. Clin. Medicine 10. 466—74. 1925. Chicago, Lab. of the Municip. Tuberc. san.) OPP.

Loeper, Decourt, Olivier und Lesure, Hämolyse und Aminosäuren. (Vgl. S. 1837.) Blutgerinnsel hat einen höheren Aminosäuregehalt als Serum. Während der Resorption von Hämatozomen, von Blutextravasaten oder injizierten Blutmengen ist der Gehalt des Blutes an Aminosäuren erhöht. (C. r. soc. de biologie 94. 271—72.) OPP

Loeper, Decourt und Lesure, Über die Aminosäurebildung in der Milz. (Vgl. vorst. Ref.) Das Blut der Milzvene ist reicher an Aminosäure als das der Milzarterie. Nach Milzentfernung ist das Blut des Vers.-Tieres ärmer, nach Adrenalininjektion (Kontraktion der Milz!) reicher an Aminosäuren. (C. r. soc. de biologie 94. 272—73. 1925.) OPPENHEIMER.

René Fabre und Henri Simonnet, Beitrag zur Kenntnis des Hämatorporphyrins. I.: Über einige optische Eigenschaften dieses Farbstoffs. Anwendung auf die Bestimmung des Hämatorporphyrins in der Hardschersen Drüse der weißen Ratte. II.: Über die sensibilisierende Wirkung des Hämatorporphyrins auf die roten Blutkörperchen. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 56—66. — C. 1926. I. 1223. 1603.) LINDENBAUM.

F. Vlès und A. de Coulon, Über physikalisch-chemische Eigenschaften gewisser Serumbestandteile. Die Sera n. u. kranker Menschen werden nach Gerinnung unter Eis u. Gewinnung durch Zentrifugieren, verd. u. unter verschiedenem p_{H} (5—12) der Kataphorese unterworfen u. alsdann mit A.-Aceton (1:1) behandelt, wobei nach 24 Stdn. ein Nd. u. Flocken erhalten werden (vgl. ähnliche Unterss. mit Muskeln, C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1924. 182; C. 1924. II. 2060), die unter verschiedenen pathol. Umständen verschiedenes Verb. zeigen, bzw. unter verschiedenem p_{H} entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1189—91. 1925.) OPP.

Charles Powell White, Die Bezugskoeffizienten des Harnes mit besonderer Berücksichtigung des Carcinoms. Der Bezugskoeffizient zeigt die Abhängigkeit eines Harnbestandteils von den Veränderungen eines andern an. Bei hohem Koeffizienten hängt die Ausscheidung der betreffenden Substanzen gesetzmäßig voneinander ab, u. zwar liegen bei positiven Koeffizienten die Veränderungen in gleicher, bei negativem

in entgegengesetzter Richtung. Harnstoff steht in Beziehung mit Kreatinin, PO_4 , K u. pH , Kreatinin mit K, Na, Cl u. W., Harnsäure mit PO_4 u. pH , bei Carcinom auch mit Ca. SO_4 hat Beziehungen zu Mg u. K, PO_4 zu K, Ca u. Mg, usw. Ammonium ist bei Gesunden besonders verbunden mit schwachen Säuren u. Alkalescenz, bei Krebskranken mit starken Säuren u. Acidität. (Journ. of pathol. a. bacteriol. 28. 211—31; Ber. ges. Physiol. 32. 598. 1925. Manchester, Christie hosp. a. Helen Swindells cancer research laborat. Ref. PINCUSSEN.) OPPENHEIMER.

Misao Honda, *Untersuchung des Harns gravider Frauen*. (Vgl. Journ. of biochem. 2. 351. 1923; C. 1924. I. 1223.) Im Harn einer Graviden wurden nachgewiesen *Histidin*, *Arginin*, *Lysin*, *Alanin*, *Leucin*, *Prolin*, *Phenylalanin*, *Kreatinin* u. *Hippursäure*. Zweifelhaft ist die Anwesenheit von *Valin*, *i-Leucin* u. *Reductonovain* (KUTSCHER). *Kreatin* fehlte. (Act. schol. med. Kioto 6. 405—13. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 598. 1925. Kioto, Frauenklin.) OPPENHEIMER.

Alois Velich, *Die Milchsekretion ohne Schwangerschaft*. Besprechung bisheriger Beobachtungen aus der Literatur u. eigener Feststellungen. In den meisten Fällen handelt es sich um Erregung der Milchdrüsen unter dem Einflusse von inneren Sekreten aus den Ovarien. (Le Lait. 6. 1—8. 102—07. Prag, Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

Ch. Porcher und **A. Tapernoux**, *Wirkung des Aderlasses auf die Milchsekretion*. Der Einfluß auf Milchmenge u. Fettgehalt ging nicht über die n. Schwankungen hinaus. (Le Lait. 5. 965—68. 1925.) GROSZFELD.

Robert Eichloff, *Über den Einfluß der Verfütterung gekochter Milch an junge Tiere auf die Entwicklung ihres Organismus*. Vgl. Unterss. an einem Wurf junger Hunde. Nach Überwindung des Widerwillens gegen gekochte Milch nehmen die mit gekochter Milch ernährten Tiere stärker zu als die mit roher Milch gefütterten. Fibrin-, Aschen-, Eiweißgehalt des Blutes (bezw. des defibrierten Blutes) ist geringer, das Knochenmark ist blutärmer, die Knochenasche geringer als bei den Rohmilchtieren. Die Ursache wird in Veränderungen des Caseins gesucht. (Milchwirtsch. Forsch. 2. 233—44; Ber. ges. Physiol. 32. 538. 1925. Ref. ARON.) OPPENHEIMER.

Emile F. Terroine und **Anne-Marie Mendler**, *Über den Einfluß des Zusatzes stickstofffreier Nahrungsmittel zur Milch auf den Umfang der Stickstoffretention im Verlauf des Wachstums*. Verss. am jungen Schwein mit fettfreier, künstlich fettreich gemachter Milch, oder mit Milch, der Mehl zugesetzt ist, zeigen, daß die N-Retention keinesfalls allein eine Funktion des N-Gehalts der Nahrung ist. Die Zus. des Eiweiß im Körper ist ein komplexes Phänomen, das durch Fett u. Kohlehydrate grundsätzlich beeinflusst werden kann. Die Milch ist für das Wachstum des Vers.-Tieres nicht das Optimum eines Nahrungsmittels, sie läßt sich — auch unter voller Würdigung der Toleranz-, Aufnahme- u. Verdauungsfähigkeit — durch Zusatz N-freier Substanzen verbessern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1176—79. 1925.) OPPENHEIMER.

Charles Richet, **Gardner** und **Goodbody**, *Wirkung der Zirkonium-, Titan- und Mangansalze auf die Ernährung*. In langfristigen Hundeverss. haben die Citrate der genannten Elemente keinen tox. Einfluß erkennen lassen. Ti u. Zr haben vielleicht einen günstigen Einfluß auf den Ernährungszustand der Tiere. Mn übte auf das Körpergew. eine Wrkg. aus, die stark abhängig war von der Menge, die verabfolgt wurde. (1 g täglich: Abnahme; 1 g alle 4 Tage: Zunahme.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1105—06. 1925.) OPPENHEIMER.

Hans Kaiser, *Über Vitamine*. Vortrag anläßl. der Gründg. der Ortsgruppe Heidelberg d. dtsh. pharmacout. Ges. Der Vortragende bringt zuerst Allgemeines über die heutige Einteilung u. Bezeichnung der Vitamine. Noch am ungeklärtesten ist die Chemie der Vitamine. Auch über die Wirkungsweise herrschen bis jetzt nur Theorien. Sind die Vitamine Ergänzungsstoffe, die entweder der Entgiftung oder der Ernährung dienen, oder sind sie notwendig, um lebenswichtige Funktionen im

Gang zu halten? Hinweis auf die Arbeiten von KARRER u. HESS (Cyanwasserstoffblockade der Gewebsoxydase). BÜRGI stellte sich die Aufgabe, die funktionellen Eigenschaften der Vitamine zu prüfen u. fand, daß Vitaminextrakte im menschlichen Organismus wahrscheinlich eine Schutzwirkg. auf das Atmungszentrum der Morphinlähmung gegenüber zeigen. Zum Schluß mahnt Vf., die zurzeit massenhaft auf den Markt gebrachten Vitaminpräparate nur mit sehr großer Vorsicht aufzunehmen. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 66. 23—24. 1926.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

E. C. van Leersum, *Nomenklatur von Vitaminen*. (Science 62. 494. 1925. — C. 1926. I. 1227.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Kurt Scheer, *Hormone und Vitamine*. 2. Mitt. *Über die Wirkungsweise des Wachstumsvitamins auf das Wachstum*. (1. vgl. S. 2116.) Aus Hefe gewonnene, an Vitamin B bzw. D reiche Fraktionen wirken auf Kalbsmuskel u. Gelatine stark quellungsfördernd, ganz ähnlich der Thymusdrüsensubstanz. Die wachstumsfördernde Wrkg. beruht bei beiden Prodd. wahrscheinlich auf der quellungsfördernden; zwischen beiden wird eine innere Verwandtschaft angenommen. (Jahrb. f. Kinderheilk. 108. 171—79; Ber. ges. Physiol. 32. 772. 1925. Ref. ARON. Frankfurt a. M., Univ.) SPIEGEL.

Luigi Scotti-Foglieni, *Über die Hitzebeständigkeit der Vitamine*. Kleie (Vitamin B) u. Milch (Vitamin A) verlieren bei der üblichen Erhitzung im Autoklaven, bzw. bei der üblichen Sterilisation ihre Wirksamkeit bei avitaminot. Tieren (Maus bzw. Ratte). Wird aber Kleie u. Milch in einem geschlossenen Metallzylinder, aber in sonst gleicher Weise erhitzt, dann bleibt der Faktor B u. teilweise auch der Faktor A wirksam, woraus Vf. schließt, daß die Temp. allein nicht die Wirksamkeit zerstören kann. (Boll. d. soc. med. chir. 37. 183—92; Ber. ges. Physiol. 32. 544—45. 1925. Pavia, Laborat. di patol. gen. ed istol. Ref. LAQUER.)

OPPENHEIMER.

Gladys Annie Hartwell, *Geschlechtsunterschiede im Bedarf nach gewissen Nahrungsbestandteilen während des Wachsens*. Männliche Ratten zeigen bei Zugabe von Weizenkeimlingsextrakten oder Vitamin-B-haltigen Stoffen Erhöhung der Wachstumsquote. Weibchen bleiben in ihrem Wachstum unbeeinflusst. Männchen haben somit größeren Bedarf an Vitamin B. Bei Gelatinezusatz zur Kost entstehen n. Wachstumskurven der beiden Geschlechter. Bei Glutenezusatz wachsen die Geschlechter gleich stark, das Männchen bleibt also gegen die Norm zurück. (Brit. Journ. of exp. Biol. 2. 323—30; Ber. ges. Physiol. 32. 542. 1925. London, Kennington, Physiol. laborat. household a. soc. science Dep. Ref. ROMEIS.)

OPPENHEIMER.

Ira A. Manville, *Pathologische Veränderungen an weißen Ratten, die mit einer Vitamin-A-armen Kost aufgezogen wurden*. Vitaminmangel macht sich bei ausgewachsenen Tieren weniger bemerkbar als bei Jungen. (Arch. of internat. med. 35. 549—56; Ber. ges. Physiol. 32. 543. 1925. Portland, Dep. of physiol. univ. of Oregon med. school. Ref. MANCKE.)

OPPENHEIMER.

C. M. Jackson, *Spontan-Nephritis und kompensatorische Nierenhypertrophie bei Albinoratten nach Vitamin-A-armer Ernährung*. Die Nierenentzündung wird auf eine Infektion zurückgeführt, die auf dem Boden der herabgesetzten Widerstandsfähigkeit der Gewebe infolge Vitamin-A-mangel sich ausbreitete. (Proc. of the soc. f. exp. Biol. a. med. 22. 410—13; Ber. ges. Physiol. 32. 542. 1925. Minneapolis, Dep. of anat. univ. of Minnesota. Ref. HEYMANN.)

OPPENHEIMER.

L. Randoin und A. Michaux, *Glykogenreserven und arterielle Glykämie (effektive und proteidische) im Verlauf des experimentellen Skorbut*. Der Blutzucker, der Eiweißzucker des Blutes, der Glykogengehalt der Leber u. der Muskeln werden bei Meerschweinchen, die unter n. Nahrung u. vitaminfreier Nahrung stehen, bestimmt, wobei festgestellt wird, daß der Glykogenvorrat im Skorbut vermindert ist, aber nicht vollkommen schwindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1179—81. 1925.)

OPPENHEIMER.

G. Mouriquand und Leulier, *Avitaminose C (mit und ohne Tuberkulose) und der Cholesteringehalt des Blutes und der Nebennieren.* (Vgl. S. 1838). Obwohl im Blut erkennbare Unterschiede des Cholesteringehalts zwischen n. u. avitaminot. Meerschweinchen nicht gefunden werden (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1699; C. 1925. II. 2000) zeigt der Cholesteringehalt der Nebennieren bei akuter wie chron. Avitaminose C an, daß im Cholesterinstoffwechsel Störungen erster Art vor sich gehen, die durch Tuberkulose verschlimmert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 434—35. 1925.)

OPPENHEIMER.

Arthur Israel und Robert Fränkel, *Versuche über den Einfluß der Avitaminose auf die Heilung von Knochenbrüchen.* In 3 Versuchsreihen von je drei jungen männlichen u. weiblichen Meerschweinchen, denen die gleiche Fraktur am linken Oberschenkel möglichst in der Mitte der Diaphyse beigebracht wurde, wurde der Einfluß der Ernährung auf die Heilung der Fraktur studiert. Die 1. Reihe diente zur Kontrolle und wurde mit Hafer, Mohrrüben u. Heuhäcksel ernährt, bei der 2. Reihe wurde statt Mohrrüben Citrone in einer Verdünnung von 1:30 gegeben u. bei der 3. Reihe das Vitamin C ganz fortgelassen u. dafür nur W. angeboten. Bei den Normaltieren u. Citronentieren war nach 5—6 Wochen die Konsolidation eingetreten. Die vollständig avitaminot. Tiere starben meist zwischen dem 21. u. 28. Tage an Skorbut, die Bruchheilungsvorgänge waren in dieser Zeit völlig lahmgelegt. Bei vitaminarmer Ernährung (Verfütterung von Citronensaft in Verdünnung 1:60 statt Mohrrüben) gelang es, eine Fraktur in das klin. Bild einer Pseudarthrose umzuwandeln. Entzieht man n. ernährten Tieren 14 Tage nach dem Oberschenkelbruch das Vitamin C vollkommen, so erfolgt anfangs die n. Knochenregeneration, erst nach 8-wöchiger Avitaminose unterlag jedoch der schon geheilte Bruch dem zehrenden Aufbrauch des Nährschadens, es trat im Callus eine Spontanfraktur auf. Hingegen ist eine skorbut. Fraktur heilbar, wenn man rechtzeitig den Tieren n. Kost gibt. (Klin. Wehscr. 5. 94—97.) HI.-KFF.

Jaroslav Kříženecký und Jan Podhradský, *Einige Experimente über die stimulierende Wirkung der Vitaminpräparate auf das Wachstum.* Nachweis der Wachstumsbeschleunigung bei Mäusen, Kaninchen u. Hühnern durch Verabreichung von *Bioklein*, *Zooklein* I u. II. Das Präparat *Zoosan* versagte. In quantitativer Hinsicht sprechen die einzelnen Tierarten verschieden an. (Zeitschr. f. Tierzucht u. Züchtungsbiol. 3. 189—207; Ber. ges. Physiol. 32. 540. 1925. Brünn, Sekt. f. Züchtungsbiol. mähr. zootechn. Landesforschungsinst. Ref. KOPEČ.)

OPPENHEIMER.

John W. Gowen, J. M. Murray, M. E. Gooch und Forrest B. Ames, *Rachitis, ultraviolettes Licht und Milch.* Die Tatsache, daß ultraviolettes Licht die Rachitis verhindern oder heilen kann, führte zu der Hypothese, daß die Behandlung des Muttertieres mit ultraviolettem Licht eine Vermehrung der antirachit. Substanz in seiner Milch bewirken kann. Zum Beweis wurde die Milch von bestrahlten u. nicht bestrahlten Kühen an rachit. Küken verfüttert. Die Darreichung der Milch bestrahlter Kühe konnte die Rachitis zum Stillstand bezw. zur Ausheilung bringen, während die Milch der unbestrahlten Tiere keinen Einfluß zeigte: klin. u. röntgenolog. schritt die Rachitis weiter fort. (Science 63. 97—98.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

J. S. Hughes, R. W. Titus und J. M. Moore, *Ultraviolettes Licht und antirachitisches Vitamin in Hühnereiern.* An 4 Versuchsreihen von Hennen wurden die Unters. angestellt. Gruppe 1 erhielt direktes Sonnenlicht u. täglich Höhensonne für 30 Minuten, Gruppe 2 durch Glas gefiltertes Sonnenlicht u. Höhensonne, Gruppe 3 direktes Sonnenlicht, Gruppe 4 durch Glas gefiltertes Sonnenlicht. Um den antirachit. Vitamin Gehalt der Eier dieser Tiere zu prüfen, wurden sie an Küken verfüttert, die bei einer bestimmten Grundnahrung nach etwa 6 Wochen an einer Rachitis erkranken würden. Bei Fütterung der Eier von Gruppe 1 u. 3 zeigte sich ein völlig n. Wachstum, bei Beigabe der Eier der Gruppe 2 zur Grundnahrung wurde eine geringe Rachitis beobachtet, bei Zugabe von Gruppe 4 entstand eine hochgradige Rachitis. Aus diesen

Unters. folgt, daß der antirachit. Vitamingehalt der Eier von der Bestrahlung der Hennen mit ultraviolettem Licht abhängt, wenn ihr Futter an dieser Substanz gering ist. Lebertran ($\frac{1}{2}$ ccm täglich pro Henne verfüttert) hat dieselbe Wrkg. auf die Eier wie direkte Sonnenbestrahlung. (Science 62. 492—93. 1925.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Philip Eggleton und Leslie J. Harris, *Ultraviolettes Licht und antiskorbutisches Vitamin*. (Vgl. auch S. 157.) Vff. fanden, daß für die Synthese des Vitamins C in der Pflanze Licht nicht notwendig ist im Gegensatz zum Vitamin A, das zu seiner B. in der Pflanze stets Licht gebraucht. — Ultraviolettes Licht kann den Ausbruch des Skorbut bei Tieren, die eine Skorbut erzeugende Nahrung erhalten, nicht verhindern, auch einen bereits bestehenden Skorbut nicht heilen. — Wird das Vitamin C z. B. durch Hitze zerstört, so kann es durch ultraviolettes Licht nicht regeneriert werden, auch findet bei Höhensonnenbestrahlungen einer an Vitamin-C reichen Nahrung keine Vermehrung des antiskorbut. Faktors statt. (Brit. Medical Journal 1925. II 989 bis 91.) HIRSCH-KAUFFMANN.

S. Kozowa, M. Kusunoki und N. Hosoda, *Über den Rest-N des Blutes bei menschlicher Beriberi und bei Avitaminose von Kaninchen*. Der Rest-N ist in beiden Fällen erhöht. (Japan. med. world 5. 83—86; Ber. ges. Physiol. 32. 544. 1925. Osaka, II. med. clin. Ref. FELIX.) OPPENHEIMER.

Elia Liberopulo, *Versuche über den Chemismus des Magens in bezug auf die Nährstoffe, die Wirkung des Kochens und den Einfluß von Adrenalin, Atropin und Strychnin*. Das Verhältnis des proteolyt. Ferments zu HCl oder Gesamtsäuregrad des Magensaftes u. von dieser zum Verdauungsvermögen ist, wie aus 1584 Probeanalysen geschlossen wird, sehr wechselnd. Auch Arzneimittel wie *Adrenalin* u. *Atropin* wirken nicht regelmäßig. (Rif. med. 41. 435—37; Ber. ges. Physiol. 32. 564. 1925. Genova, Istit. di patol. spec. med. dimonstrat. Ref. ROSENTHAL.) OPPENHEIMER.

Gösta Becker, *Untersuchungen über Acidosis*. Bei einseitiger Butter- oder Schweinefettdiät zeigen CO_2 - $\%$ des Blutes keine Unterschiede. β -Oxybuttersäuremengen im Blut waren während der Schweinefettperiode größer als während der Butterperiode. (Duodecim. 40. 329—56. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 550. 1925. Ref. YLPPÖ.) OPPENHEIMER.

Roger S. Hubbard und Floyd R. Wright, *Einfluß von kleinen Natriumdicarbonatgaben auf die Ausscheidung von Acetonkörpern*. Acetonkörperausscheidung wird durch 1,3 g NaHCO_3 (6—10 Tage lang gegeben) bei einer Diät von ca. 60—90 g Kohlehydrate, ca. 60 g Protein u. 180—200 g Fett gesteigert. (Ann. of clin. med. 3. 634—41; Ber. ges. Physiol. 32. 550. 1925. New York, Clifton Springs. MAGNUS-LEVY.) OPPENHEIMER.

N. Jean Novello und Carl P. Sherwin, *Das Verhalten einiger heterocyclischer Verbindungen im Stoffwechsel*. Imidazol vermehrt bei Kaninchen die Harnsäureausscheidung, nicht aber die Sulfate u. Glukuronsäure. $\frac{1}{3}$ der Substanz erscheint unverändert im Harn. *Pyridin* erscheint im Hundeharn als Methylderiv., im Kaninchenharn wurde kein Paarungsprod. gefunden. *Pyrrrol* ließ beim Kaninchen kein Entgiftungsprod. entstehen. *Pikrinsäure* wird als Pikraminsäure ausgeschieden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 22. 394; Ber. ges. Physiol. 32. 553. 1925. New York, Chem. research laborat. Fordham univ. Ref. KAPFHAMMER.) OPPENHEIMER.

Gustav Embden und Herbert Hentschel, *Über Phosphorsäureabspaltung nach ermüdender Arbeit von Froschmuskeln*. Es wird nachgewiesen, daß bei längere Zeit fortgesetzter Reizung isolierter Froschmuskeln sowie ganzer Froschenkel eine den Kontraktionszustand überdauernde Abspaltung von anorgan. H_3PO_4 statthat. Schon früher war dieser Befund an Warmblütern gemacht worden; am Frosch wurde eine Vermehrung der H_3PO_4 bisher nur beobachtet, wenn die chem. Vorgänge bei der Kontraktion möglichst schnell durch sofortiges Abtöten des Muskels unterbrochen worden waren. Dagegen hatten PARNASS u. WAGNER, sowie LAQUER keine Zu-

nahme der H_3PO_4 in völlig ermüdeten Muskeln feststellen können. — In der Versuchsanordnung wurde gewöhnlich ein Gastrocnemius oder Semimembranosus sofort auf den Gehalt an Phosphat verarbeitet, der symmetr. M. nach Reizung entweder mit Einzelschlägen (55 pro Min.) mit zumeist abgeblendeten Schließungsschlägen oder nach tetan. Reizung. Die Belastung war beim Gastrocnemius 25, beim Semimembranosus 25/3 g; die Reizstärke war maximal. — Der H_3PO_4 -Gehalt war nach 275 Einzelschlägen nicht regelmäßig, jedoch immer nach 550, und zwar um 4,7—8,3%, vermehrt. Die Abspaltung stieg mit zunehmenden Reizschlägen u. betrug maximal bei einem noch nicht völlig ermüdeten Muskel 31,4%, im Durchschnitt etwa 20% des Ruhewertes. Dasselbe Resultat wurde auch am ganzen Frosch erhalten. Die Größe der Abspaltung steigt mit der Belastung. — Bei tetan. Reizung von Gastrocnemien wurde erst eine Abspaltung bei Mindestreizungen von $3 \times$ je 60 sec. Dauer mit je 60 sec. Pause erhalten. Die Zunahme betrug bei beliebig lange fortgesetzter Reizung nie mehr als 11,7%. Das Verh. des Semimembranosus ist komplizierter. Bei kurzer Reizung (12—20 sec.) war im gereizten u. ungereizten Muskel der H_3PO_4 -Gehalt nicht merklich verändert, bei mittlerer Reizdauer (etwa $1 \times$ 60 sec.) wurde deutliche Abnahme, bis 7,1%, und bei längerer Reizung wie beim Gastrocnemius Zunahme bis 14,8% gefunden. Die Abnahme des H_3PO_4 -Gehalts wird nach DEUTICKE durch die Synthesförderung der Zuckerphosphorsäure durch das Lactation erklärt. Das Fehlen dieser Synthese im Gastrocnemius fand bisher keine Deutung. Auch bei tetan. Reizung ganzer Froschschenkel bis zur völligen Ermüdung war der H_3PO_4 -Gehalt im Gastrocnemius erhöht.

Die in mit Einzelschlägen oder tetan. gereizten Muskeln abgespaltene H_3PO_4 wird bei 2-std. Erholung der Muskeln in O_2 entweder ganz oder teilweise zu Lactacidogen oder einer lactacidogenähnlichen Substanz resynthetisiert. Dieser Wiederaufbau kann auch in H_2 erfolgen, da er nicht, wie das Verschwinden der Milchsäure, an eine Oxydation gebunden ist. Jedoch verläuft unter aeroben Bedingungen die Umwandlung der abgespaltenen H_3PO_4 zu Lactacidogen leichter als in der Anaerobiose. Von EMBDEN u. LAWACZECK (Biochem. Ztschr. 127. 181; C. 1922. I. 1250) war gezeigt, daß die bei einer einzelnen Reizung abgespaltene H_3PO_4 außerordentlich schnell resynthetisiert wird. Daß nach längerer angestrengter Arbeit der Vorgang der Lactacidogenspaltung vorübergehend irreversibel wird, kann nach EMBDEN u. JOST (Dtsch. med. Wchschr. 51. 636; C. 1925. II. 946) als der Ausdruck von alterungsartigen Kolloidzustandsänderungen angesprochen werden. Die gänzliche oder teilweise Rückbildung in der Erholung zeigt, daß es sich um eine n. Begleiterscheinung bei der Ermüdung handelt. Dementsprechend scheint ein langsames Reiztempo eine geringere H_3PO_4 -Abspaltung herbeizuführen. Bei gleichem Reiztempo wiesen in Luft oder in H_2 gereizte Muskeln stärkere Abspaltung auf als in O_2 gereizte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 167—202. Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiologie, Univ.) LOH.

Manfred Altmann, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Phosphorsäurebildung bei ermüdender Muskelarbeit.* Für die H_3PO_4 -Abspaltung bei ermüdender Arbeit des Froschmuskels (Gastrocnemius) erwies sich auch die Temp. von Einfluß (vgl. vorst. Ref.). Beim Aufbewahren der ruhenden Muskeln bei den Versuchstemp. von 5° u. 25° trat nur ein geringfügiger Unterschied im H_3PO_4 -Gehalt ein. Nach der Reizung mit 800—900 Einzelschlägen (Reizfrequenz 45 u. 55 pro Min.) wies der „Warmmuskel“ gegenüber dem „Kaltmuskel“ einen Mehrgehalt von 2,0—15,0% H_3PO_4 auf. Bei dem letzteren traten im Gegensatz zum ersteren stets deutliche Verkürzungsrückstände auf. Die Zubildung an H_3PO_4 im Kaltmuskel selbst betrug 3,7—7,7% bei 900 Einzelschlägen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 203—08. Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol., Univ.)

LOHMANN.

G. Embden, H. Hirsch-Kauffmann, E. Lehnartz und H. J. Deuticke, *Über den Verlauf der Milchsäurebildung beim Tetanus.* Unter anaeroben Bedingungen ent-

stammt die bei länger andauernder Arbeitsleistung freiwerdende Energie der Milchsäurebildung aus Kohlenhydraten. Diese Tatsache entscheidet jedoch nicht, ob die im Kontraktionsaugenblick freiwerdende Energie aus der gleichzeitig erfolgenden Milchsäurebildung herrührt oder ob im Kontraktionsmoment potentielle Energie in kinet. übergeht, so daß das Wesen der Kontraktion auf einen physikal. Vorgang, auf Zustandsänderungen an den Eiweißkolloiden, zurückzuführen ist. In diesem Falle koinzidiert die Milchsäurebildung nicht mit der Kontraktion. — Da es experimentell nicht gelingt, die Milchsäurebildung nach einer einzelnen Zuckung zu bestimmen, wurde mit kurzen Tetani von 5—10 sec. Dauer gereizt, der eine Muskel sofort nach der Reizung in fl. Luft versenkt, der andere nach einer Erholungszeit von 5—30 sec. Zu jeder Best. wurden die Gastrocnemien u. Semimembranosi von 6—12 Fröschen verwendet. Die Muskeln wurden teils unbelastet, teils mit Belastung von 17 oder 25 g gereizt. Der Reizstrom (direkte Reizung) war stets so stark, daß der Muskel sich maximal kontrahierte. Die Muskeln erschlafften sofort nach der Unterbrechung des Stromes; manchmal blieb ein gewisser Verkürzungsrückstand zurück. Es wurde oft bei Rollenabstand 0 des Induktionsapp. gereizt. Die Fehlerbreite der Best. war höchstens 8—10%. — Von 34 Verss. war der Milchsäuregehalt 22-mal vermehrt (bis zu 50%, zumeist etwa 30%), 11-mal innerhalb der Fehlerbreite unverändert und einmal verringert. Die nachträgliche Milchsäurebildung in den positiven Resultaten übertrifft die anaerobiot. Milchsäurebildung in der Ruhe um das Mehrhundertfache. Die Vff. sehen die Milchsäurebildung nicht als Folge einer Überreizung an. Auf Grund dieser Ergebnisse scheinen die Energiequellen der Muskelkontraktion in noch unbekanntem exotherm verlaufenden chem. Rkk. zu bestehen, oder physikochem. (kolloidchem.) Natur zu sein. Im letzteren Falle käme den chem. Rkk. mit entweder oxydativem oder gärungsartigem Charakter nur die Bedeutung der Wiederaufladung eines sich im Kontraktionsaugenblick entladenden physikochem. Akkumulators zu. Die Nachbildung der Milchsäure kann mit der verzögerten anaeroben Wärme von HARTREE u. HILL in Zusammenhang gebracht werden. Doch ist das Auftreten einer verzögerten Wärme infolge Milchsäurenachbildung nicht nötig, da deren therm. Effekt ganz oder teilweise durch die kolloidchem. Vorgänge kompensiert werden könnte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 209—31. Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol., Univ.)

LOHMANN.

Otto Meyerhof und K. Lohmann, *Über die Vorgänge bei der Muskelermüdung.* Die Unterss. befassen sich mit der Milchsäurekonz. u. der Wasserstoffzahl im ruhenden, ermüdeten u. starren Muskel, mit den Puffersubstanzen im Muskel, mit dem zeitlichen Zusammenhang von Kontraktion u. Milchsäurebildung u. mit der Änderung der c_H bei der Spaltung des Hexosephosphats. — Die Wasserstoffzahl des Muskels erwies sich weitgehend bestimmt durch den Gehalt an Milchsäure. Zur Messung der $[H^+]$ wurde zumeist der ruhende, ermüdete oder auch starre Muskel in sehr gut gekühltem W. mit Sand fein zerrieben u. nach Abzentrifugieren des Gewebes die pH-Messung mit der Chinhydronelektrode von BIILMANN unter Verwendung von Goldelektroden ausgeführt. Die durch das Zerreiben bedingte Milchsäureneubildung beträgt bei ruhender Muskulatur nur 0,02%. Das „physiol.“ Ruheminimum war für Sommer- u. Herbstfrösche 0,02—0,03%, für Frösche, die 6—8 Monate gehungert hatten, 0,01—0,02% Milchsäure bei einem p_H von im Mittel 7,3. Das Maximum bei vollständiger Ermüdung war 0,4—0,45%, $p_H = 6,4$, bezw. für Hungerfrösche 0,16—0,30% Milchsäure (bei tetan. Reizung mit 15—20 Sek. Intervall), bei Chloroformstarre 0,5—0,6, $p_H = 6,0$ bezw. 0,3%. Der geringere Milchsäuregehalt bei den Hungerfröschen ist mit einer etwas geringeren Pufferkraft verbunden. Die Veränderung der c_H im Muskel bei Ermüdung u. Starre wird ausschließlich durch Milchsäure herbeigeführt; denn zu der Suspension nicht ermüdeten Muskulatur hinzugefügte Milchsäure ergab dieselbe Verschiebung der $[H^+]$ wie eine entsprechende Menge spontan gebildeter Milchsäure. — Zur Unterss.

der Puffersubstanzen im Muskel wurden symmetr.-ruhende u. ermüdete Muskeln zunächst mit A., dann mit W. extrahiert u. in den Extrakten sowie im unl. Rückstand vergleichend die Asche sowie z. T. auch die Phosphate bestimmt. Im alkoh. Extrakt ermüdeter Muskeln ist der Gehalt an Asche wegen der Löslichkeit des Alkaliacetats in A. erhöht. Die Berechnung ergibt, daß die Milchsäure bei der Ermüdung eine etwa äquivalente Basenmenge aus dem in A. unl. Anteil der Muskelsubstanz freimacht, so daß die äquivalente Aschenzunahme des alkoh. Extrakts annähernd der Milchsäurebildung bei der Ermüdung entspricht. Zusammen mit Bestst. des Aschenverlustes u. des P-Gehaltes im wasserlöslichen u. wasserunlöslichen Anteil des Muskelrückstandes ergab sich, daß die Hälfte (bis zwei Drittel) der Milchsäure sich mit Protein u. der Rest mit Phosphat umsetzt. Dieses Resultat entspricht dem Ergebnis von ANDREWS, BEATTIE u. MILROY (Biochemical Journ. 18. 993; C. 1925. I. 400), daß die Pufferkapazität des Preßsafftes von Pferdemuskeln gegen 200% höher ist als der Phosphatgehalt. Ferner wurde beobachtet, daß beim Filtrieren von in gesätt. NaCl-Lsg. oder, weniger gut, in dest. W. zerriebener Muskulatur aus ermüdeten Muskeln das Mehrfache an Filtrat erhalten wird als aus nicht ermüdeten, in denen durch Alkaliabgabe das Protein durch Annäherung an den isoelekt. Punkt instabil wird, wobei wahrscheinlich eine Dehydratation stattfindet, die vielleicht mit positiver Wärmetönung verknüpft ist.

EMBDEN hatte gefunden, daß im größeren Teil einer Versuchsreihe mit Froschmuskeln, die 5—10 Sek. tetan. direkt gereizt waren, der Milchsäuregehalt der Muskeln, die s o f o r t nach der Reizung durch Eintauchen in fl. Luft getötet wurden, geringer war als in den Muskeln, die sich nach der Reizung noch 10—30 Sek. ärob oder anärob erholt hatten, u. schließt daraus (Dtsch. med. Wchscr. 51. 636; C. 1925. II. 946), daß die Energie der Muskelkontraktion nicht auf Kosten sich im Kontraktionsaugenblick abspielender chem., sondern exotherm verlaufender kolloidchem. Prozesse entstände. Vff. finden dagegen, daß innerhalb der mittleren Fehlergrenze der Milchsäurebest. von 0,0011% oder 2—3% der gesamt vorhandenen Milchsäure die Milchsäurebildung stets mit der Kontraktion koinzidiert, wenn die Muskeln „physiol.“, d. h. entweder indirekt gereizt werden oder auch direkt mit Strömen, die nur eine eben maximale Kontraktion hervorrufen. Nur in den Vers., in denen mit übermaximalen Strömen direkt gereizt wurde, trat eine Nachbildung von Milchsäure in der Erholungszeit auf. Die Vers. wurden so angestellt, daß die Muskeln isoton. oder isometr. 5 bis 15 Sek. gereizt wurden, dann ein Muskel sofort in fl. Luft getaucht, der andere nach einer Erholungszeit von 10—150 Sek., zumeist nach 20—30 Sek. Die Unterbrechung des Reizstromes u. das Töten der ersten Muskelreihe (je 3 Gastrocnemien) erfolgte bei den isometr. Reizungen mechan. synchron. Die Milchsäurezunahme betrug bei physiol. Reizung in 10 Sek. unter verschiedenen Bedingungen 0,015—0,028%; bei übermäßiger Reizung in 9—16 Sek. 0,028—0,074%; die Milchsäurenachbildung in der Ruhe war hier 0,015—0,030%, etwa 30—90% der im Tetanus gebildeten Milchsäure. Gegen eine Nachbildung von Milchsäure spricht auch der Vers., daß in einem 4 Sek. langen Tetanus bei isometr. Kontraktion u. indirekter Reizung von übermaximaler Stärke 0,027%, im s. Muskel nach 8 Sek. 0,033% Milchsäure gebildet wurden. — Demnach wird die bei unphysiol. Reizung auftretende Extramilchsäure von den Vff. auf eine Schädigung des kontraktilen App. zurückgeführt. In Vers., in denen der isometr. Koeffizient der Milchsäure ($K_m = g \text{ Spannung} \times \text{cm Muskellänge} : \text{mg Milchsäure}$) bestimmt wurde, konnte gezeigt werden, daß diese Extramilchsäure für die Arbeitsleistung verloren ist, sie also eine Vergeudung darstellt. K_m war bei normaler Reizung 128—152, bei überstarker Reizung nur 56—108. Die letzteren Werte hängen wohl mit der Kontrakturspannung zusammen, indem der Muskel nach den ersten übermäßigen Reizen erst allmählich in die Ruhelage zurückgeht (etwa nach 40 bis 50 Einzelreizen). Schon an diesem Punkt unterbrochene Vers. ergaben sogar K_m -

Werte von 31 u. 38. Bei sämtlichen Reizverss. war zu beachten, daß die Intensität des Reizstromes und erst recht die Stromdichte bei direkter Reizung mit farad. Induktionströmen nur in weiten Grenzen reproduzierbar ist, da z. B. schon eine kleine Verstellung im Kontakt des Neefschens Hammers die mittlere Stromstärke im Primärkreis im Verhältnis 1:2 zu ändern vermag. Als Ergebnis bestätigen die Befunde die Hill-Meyerhofsche Anschauung, daß nicht die Milchsäurebildung, sondern - e n t f e r n u n g als Restitutionsvorgang aufzufassen ist. In Übereinstimmung mit dieser Deutung der Milchsäurenachbildung als Überreizung stehen neue myotherm. Messungen von HARTREE u. FURUSAWA, nach denen nach einem Tetanus von $\frac{1}{20}$ Sek. mit übermaximal starken Induktionsströmen im Sartorius in dem sonst wärmefreien Intervall unmittelbar im Anschluß an die Kontraktion eine Extrawärme auftrat, die zwischen 34—80% der initialen Wärme betrug.

Nach Verss. EMBDENS übertrifft häufig im Moment der Kontraktion die Abspaltung anorgan. Phosphats aus dem Lactacidogen die Milchsäurebildung. Die Annahme, daß die Abspaltung des Phosphats in höherem Maße als die Milchsäure an der Verschiebung der $[H^+]$ bei der Kontraktion beteiligt sei, wird als irrtümlich zurückgewiesen, da die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure etwa 700-mal schwächer ist als die Dissoziationskonstante der Milchsäure. Für die Spaltung der Hexosephosphorsäure kommt nur die zweite Konstante in Betracht, weil eine Abspaltung des primären H-Ions, also der freien Säure, bei der Hydrolyse der Hexosephosphorsäure, die im ruhenden Muskel bei einem pH von 7,0—7,4 als Alkalisalz vorliegen dürfte, wenig verständlich erscheint. Zur Prüfung wurde eine $\frac{1}{12}$ -m. Lsg. von Na-Hexosediphosphat durch 11-stg. Erhitzen auf 110° unter völligem O_2 -Abschluß in die Komponenten gespalten. Die Wasserstoffzahl verschob sich bei dieser Spaltungsart nur geringfügig, von $pH = 7,4$ auf 7,0 bzw. 7,0 auf 6,4. Die Best. der c_H -Verschiebung bei Zusatz von 0,044-m. Milchsäure zu gespaltenem u. ungespaltenem Hexosephosphat ergab, daß die Pufferkapazität des gespaltenen Hexosephosphats etwas ansteigt. Dabei war im Endeffekt die $[H^+]$ dieselbe, ob die Milchsäure zum gespaltenen oder ungespaltenen Hexosephosphat hinzugegeben wurde. Phosphatpuffer verhielt sich wie gespaltenes Hexosephosphat. Auch diese Verss. bestätigen, daß die Säuerung im Muskel bei der Ermüdung ausschließlich durch Milchsäure verursacht wird. (Biochem. Ztschr. 168. 128—65. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biologie.) LOHMANN.

H. W. Kranz, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß relativ kurzweiliger ultraroter Strahlen auf das Auge mit besonderer Berücksichtigung der Cysteinreaktion der Linse*. Wellen von 670—700 μ können neben Rkk. des Sphincter Linsen-trübung an der lebenden Linse durch Wärmewrk. hervorrufen; in der Vers.-Anordnung werden Temp. bis zu 65° erreicht u. der Koagulationspunkt für Linseneiweiß liegt bei 50° (in W. unl. Albumoid), 72° (α -Krystallin) u. 63° (β -Krystallin). Eine Beeinträchtigung der cysteinhaltigen Linsenkrystalline durch ultrarote Strahlen ließ sich nicht beobachten. (Klin. Monatsbl. f. Augenheilk. 74. 56—68; Ber. ges. Physiol. 32. 618—19. 1925. Giessen, Univ.-Augenklinik.) OPPENHEIMER.

Ach. d'Haenens, *Die Verteilung des Arsens nach intravenöser Injektion*. Milz u. Lunge enthalten absolut fast die gleiche As-Menge. Die Leber hält relativ geringere Mengen fest. Nach Neosalvarsan- u. Na-Cacodylatinjektionen verschwindet As rasch aus dem Blut, länger verweilt es nach Na-Arseniatzufuhr. Nach Zusatz von Cacodyl, Atoxyl, Arrhenal, Liqu. Fowleri zu geschlagenem Rinderblut ist alles As im Serum zu finden. Bei Fällung von Serum, das mit As versetzt ist, durch halbgesätt. $(NH_4)_2SO_4$ geht kein As in den Nd. Auch das 10-fache Vol. A fällt kein As. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie 30. 291—309. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 668. 1925. Ref. BEHRENS. Louvain, Laborat. de thérap.) OPPENHEIMER.

A. Lacassagne, J. Lattès und J. Lavedan, *Experimentelle Studien der biologischen Wirkungen des in den Körper eingeführten Poloniums*. Po tötet in Mengen

von 500 elektrost. Einh. injiziert Kaninchen nach 6—12 Tagen. Schwere Veränderungen des Blutes, der Organe, besonders der Nieren, als Ausscheidungsorgane wurden gesehen. Studien über die Verteilung des Po (Paraffinschnitte des Organs auf photograph. Platten gelegt, lassen je nach Schwärzung auf den Po-Gehalt schließen) lassen erkennen, daß die Tubuli contorti der Nieren, die reticuloendotheliale Zellen des Darms u. das Alveolarepithel der Lunge bevorzugte Speicherungsplätze sind. (Journ. de radiol. et d'électrol. 9. 67—82. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 667—68. 1925. Ref. BEHRENS. Paris, Inst. du radium.) OPPENHEIMER.

C. Pulcher, *Die Wirkung des Äthylalkohols auf den Muskel in Beziehung zur Temperatur*. Bei Durchströmung von Fröschen mit A. treten bei Kühllhaltung im Muskel Kontraktionen auf u. die durch elektr. Einzelreize ausgelösten Zuckungen nehmen tetan. Charakter an. Über 18° sind nur narkot. Wrkgg. zu beobachten. (Arch. di scienze biol. 7. 143—49; Ber. ges. Physiol. 32. 503. 1925. Ref. WACHHOLDER. Turin, Istit. di fisiol.) OPPENHEIMER.

Moa Fujiharasa, *Über das Schicksal des parenteral eingeführten Zuckers bei Säugtieren*. Zucker oder reduzierende Substanzen ließen sich im Hungerzustand der Tiere weder im Harn noch im Darm nachweisen. Nach intravenöser Traubenzuckerinjektion tritt in vordem abgetötenen Darmstücken (oder Magen) Zucker auf. (Okayama-Igakkaï-Zasshi 1925. 507—12; Ber. ges. Physiol. 32. 776. 1925. Ref. SCHULZ. Okayama, Pathol. Inst.) OPPENHEIMER.

Jesse L. Bollman, *Experimentelle Beobachtungen über die therapeutische Wirksamkeit des Traubenzuckers*. Der günstige Effekt von Traubenzuckerinfusionen läßt sich experimentell nach Leberexstirpation, bei Anlage einer ECK-Fistel, bei Chlf. u. P-Vergiftung, bei uräm. Zuständen, nach Nierentransplantation demonstrieren; er ist zurückzuführen auf die Eiweißersparung, auf die Vollkommenheit der Fettsäureverbrennung u. anderer tox. Substanzen u. auf die Kuppelung tox. Stoffe in Form von Glucuronsäuren, schließlich auf die diuret. Wrkg. Reinheit des Zuckers ist Bedingung, da Verunreinigungen tox. Symptome auslösen. (Surg. clin. of North America 5. 871—79; Ber. ges. Physiol. 32. 673—74. 1925. Ref. HILDEBRANDT.) OPPENHEIMER.

Lise Emerique, *Untersuchungen über den Nährwert des Inulins und inulinhaltiger Leguminosen*. Von Mäusen wird Inulin unverändert mit den Fäces wieder ausgeschieden. Meerschweinchen resorbieren Inulin, können sogar im Magen schon Inulin in Fruktose umwandeln. (Ann de physiol. 1. 123—31. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 538. 1925. Paris, Sorbonne Laborat. de physiol. Ref. KAPFFHAMMER.) OPPENHEIMER.

Alfredo Chistoni, *Über die sekundäre Dissoziation komplexer Ionen im Organismus*. Aus der Wrkg. von Kaliumkupfercyanid auf den isolierten Darm ist zu schließen, daß in Berührung mit Gewebe eine Dissoziation in Cu^{++} u. CN^{-} erfolgt, u. daß je nach Konz. die Wrkg. des Anions oder des Kations überwiegt. (Ach. d. scienze biol. 7. 1—7. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 666—67. 1925. Camerino, Istit. di farmacol. Ref. KAISER.) OPPENHEIMER.

I. Kuroda, *Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung einiger Glyoxalinderivate*. Vorl. Mitt. Glyoxalin (Imidazol) erregt die glatten Muskeln, Glyoxalinaldehyd wirkt zentral reflexsteigernd, dann lähmend, Glyoxalincarbonsäure ist fast unwirksam, Oxymethylglyoxalin hat eine abgeschwächte Glyoxalinwrkg. (Journ. of biophysics 1. 14—15. 1923; Ber. ges. Physiol. 32. 669. 1925. Ref. FROMHERZ. Tokyo, Gen. meet., physiol. soc.) OPPENHEIMER.

A. Brissemoret, *Bemerkung über „Anti-Opium“-Pflanzen*. Der Vorschlag mit Berberinzufuhr Morphiomanie zu behandeln, der auf konstitutionstheoretische Vorstellungen zurückging, speziell auf dem Umstand fußte, daß Berberin an Stelle der gesätt. Bindung der Phenanthrenderiv. vom Typus des Morphins eine Äthylengruppe

(Stilben) besitzt, hat zu prakt. Erfolgen geführt. (C. r. soc. de biologie 93. 1341—43. 1925.)
OPPENHEIMER.

Léo Deckers, *Chloroform und Äther. Erforderliche Mengen für die verschiedenen Stadien der Narkose.* Mit der Dauer der Narkose erniedrigen sich die Konz., bei denen Anästhesie aufrecht erhalten bleibt beim Ä. auf 25%, beim Chlf. auf 35% des Anfangswertes. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie 30. 229—49. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 674. 1925. Louvain, Laborat. de thérapie. Ref. SCHÜBEL.)
OPPENHEIMER.

H. C. Rolnick, *Experimentelle Untersuchungen an Vas deferens. Die Wirkung von Antiseptics. Mercuriochrom, Mercuriophen, Meroxyl, Kollargol u. Chlorazen* hinterlassen an dem sonst zu starker Regenerationsfähigkeit neigenden Samenstrang-epithel in Konz., die über der therapeut. liegen, schwerste Zerstörung u. Obliteration. (Journ. of urol. 12. 445—77. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 636. 1925. Chicago, Dep. of genito-urin. surg. Ref. KORNITZER.)
OPPENHEIMER.

A. Richard Bliss, jr., *Eine pharmacodynamische Untersuchung über die anthelmintischen Eigenschaften von zwei Chenopodiumölen.* Das Chenopodiumöl aus den Pflanzen, die in „Middle Western states“ kultiviert werden, ist gegen Ascariden ebenso wirksam wie das Öl aus „Maryland“. (Journ. Lab. Clin. Medicine 10. 456 bis 461. 1925. Memphis, Labor. Phys. a. Pharm. Univ. Tennessee.)
OPPENHEIMER.

Tsunematsu Tsurumaki, *Experimentelle Studien über die Wirkung von Ozon auf das durch gewisse Gifte ermüdete oder beeinflusste Herz.* (Vgl. S. 1596.) Feststellung der Wrkgg. des Ozons auf das durch K, Campher, Acetylcholin, Pilocarpin, Digitoxin, Atropin u. Adrenalin geschädigte Froschherz. (Acta scholae med. Kioto 7. 113—21. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 664. 1925. Ref. SCHÜBEL. Kyoto, Pharmol. inst. imp. univ.)
OPPENHEIMER.

René Hazard und L. J. Mercier, *Wirkung des Atropins auf den Herzrhythmus.* (Vgl. S. 1597.) Wird Atropin in kleinen Dosen u. regelmäßigen Abständen — also „fraktioniert“ — einem Hunde eingespritzt, so ist die Wrkg. auf den Herzrhythmus grundsätzlich anders, als wenn die Gesamtmenge mit einem Male injiziert wird. Bei „fraktionierten“ Gaben wird der Vagus auch gelähmt, nie tritt aber Beschleunigung, stets ständige Abnahme der Frequenz auf. (C. r. soc. de biologie 94. 254—55. Paris. Labor. de pharmac. Fac. de méd.)
OPPENHEIMER.

Sanya Ueda, *Pharmakologische Untersuchungen an Herzstreifen nach Loewe.* II. Mitt. *Versuche bei Kalium.* (Vgl. S. 1597.) KCl wirkt auf den Herzmuskel nur lähmend, auf das Reizleitungssystem erregend. Die K-Kontraktur kommt nur in Ggw. von Ca zustande, das die Kontrakturbereitschaft bedingt. Die Kontraktur selbst ist durch die Reizung des Leitungssystems hervorgerufen. (Acta scholae med. Kyoto 6. 333—57. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 666. 1925. Ref. BRAUN. Kyoto, Pharmak. Inst.)
OPPENHEIMER.

Carl F. Cori und Gerty T. Cori, *Über den Kohlenhydratstoffwechsel maligner Tumoren.* (Vgl. S. 975.) Tumoren haben einen niedrigeren Traubenzuckergehalt als n. Gewebe. Der Gehalt nimmt nach intraperitonealer Injektion des Zuckers zu. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 22. 254—55. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 496 bis 497. 1925. Ref. LASNITZKI. Buffalo, Stat. inst. study of malignant. dis.)
OPP.

Ruth C. Theis und Stanley R. Benedict, *Über die anorganischen Bestandteile des Carcinomserums.* Nur der Ca-Gehalt des Serums von Carcinomkranken ist herabgesetzt. (Journ. of cancer research 8. 499—503. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 497. 1925. Ref. LASNITZKI. New York, Cancer research, mem. hosp.)
OPPENHEIMER.

Masao Yamauchi, *Studien zur Geschwulstimmunität.* IV. Mitt. *Immunisierungsversuche mit Thorium X.* Th X kann Tiere aleukocytär machen. Die durch Th erzielte Immunität gegen maligne Tumoren ist geringer als nach anderen Maßnahmen.

(Zeitschr. f. Krebsforsch. 21. 230—40. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 498. 1925. Ref. HERBERT KAHN. Frankfurt/Main, Staat. Inst. f. exp. Therap.) OPPENHEIMER.

A. H. Roffo und L. M. Correa, *Das ultrafiltrierbare Calcium im Serum Krebskranker*. 62% des Gesamt-Ca im Carcinomserum sind ultrafiltrierbar, womit gegenüber n. Seren kein wesentlicher Unterschied erkennbar ist. (Bol. del inst. de med. exp. 1. 340—43. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 761. 1925. Ref. ROFFO.) OPPENHEIMER.

A. H. Roffo, *Das lipolytische Verhältnis und der Wassergehalt in normalen und pathologischen Geweben*. W.-Gehalt u. Cholesteringehalt von Tumor u. Tumorträger werden in Beziehung gesetzt. (Bol. del inst. de med. exp. 1. 333—39. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 761. 1925. Ref. ROFFO.) OPPENHEIMER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

H. A. Metz Laboratories, Inc., New York, übert. von: Charles W. Hooper, Jamaica, New York, V. St. A., *Herstellung eines Analgeticums*. Eine Lsg. von $MgSO_4$ oder $MgCl_2$ in W. wird mit einer kleinen Menge eines Alkaminesters einer aromat. Säure in zugeschmolzenen Glasampullen sterilisiert. — Z. B. löst man in 100 ccm dest. W. 50 g $MgSO_4$, 7 H_2O u. 2,5 g *p*-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthylestermonochlorhydrat, bezw. 25 g u. 1,25 g, u. sterilisiert die Lsgg. in zugeschmolzenen Glasampullen. Durch den Zusatz des Alkaminesters wird die analget. u. anästhesierende Wrkg. des $MgSO_4$ wesentlich gesteigert u. verlängert. Es findet in Form von subcutanen oder intramuskulären Injektionen therapeut. Verwendung. An Stelle des obigen Alkaminesters lassen sich auch das Chlorhydrat des Zimtsäurediäthylaminopropylesters, sowie das Sulfat des *p*-Aminobenzoesäure- γ -di-*n*-butylaminopropylesters verwenden. Eine aussalzende Wrkg. der Mg-Salze auf die Alkaminester tritt beim Lösen in W. nicht ein. (A. P. 1 563 087 vom 22/1. 1925, ausg. 24/11. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Charles Raymond Downs, New Haven, Connecticut, V. St. A., *Herstellung eines blutstillenden Mittels*. Man mischt Phthalylperoxyd u. Phthalsäure mit einem indifferenten Füllmittel, wie Talk, Ton oder Asbest. — In kleinen Mengen auf die Haut gebracht, bringt das Pulver hartnäckige Blutungen sofort zum Stillstand. Der hierbei freiwerdende O_2 wirkt gleichzeitig sterilisierend. (A. P. 1 563 346 vom 12/8. 1924, ausg. 1/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Jacques Wolf & Co., Passaic, New Jersey, übert. von: Selman A. Waksman, New Brunswick, New Jersey, V. St. A., *Herstellung eines festen Enzympräparates*. Weizenkleie oder Apfeltrester werden mit W. gemischt, das Gemisch ca. 1 Stde. mit Dampf sterilisiert u. die Maische auf 30° abgekühlt. Hierauf gibt man eine wss. Aufschwemmung von Schimmelpilzsporen, wie *aspergillus oryzae* oder *aspergillus flavus* hinzu u. läßt die geimpfte Maische bei 30° ca. 40—48 Stdn. stehen, bis kein weiteres Wachstum der Kulturen zu bemerken ist, worauf die M. gegebenenfalls getrocknet wird. Alsdann wird die M. mit W. ausgelaugt, der Auszug filtriert u. mit frischen Pilzkulturen versetzt. Nach 1—2 Stdn. dampft man das W. aus dem Gemisch soweit ab, daß der Rückstand nur noch ca. 5% W. enthält. Das diastat. u. proteolyt. Eigenschaften besitzende Prod. findet als Klärmittel für Fruchtsäfte, sowie zu therapeut. Zwecken gegen Dyspepsie Verwendung. (A. P. 1 564 385 vom 11/8. 1922, ausg. 8/12. 1925.) SCHOTTL.

H. A. Metz Laboratories, Inc., New York, übert. von: Charles W. Hooper, Jamaica, New York, V. St. A., *Herstellung beständiger, steriler Morphinelösungen*. Man versetzt eine Lsg. von Morphinsulfat in W. mit $NaHSO_3$ u. gegebenenfalls $MgSO_4$, sowie *p*-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthylesterchlorhydrat, füllt die Mischung in Ampullen u. erhitzt diese nach dem Zuschmelzen 15—30 Minuten in sd. W. — Das $MgSO_4$ wirkt nicht nur wie das $NaHSO_3$ oxydationshindernd beim Sterilisieren der Morphinslg. sondern auch bei der Verwendung synergist. Der Alkaminester steigert die analget. Wrkg. des Morphins bei subcutanen Injektionen u. verhindert eine Ge-

wöhnung an das Morphin, sowie dessen bekannte Nebenwrkkg. Die Lsg. ist längere Zeit haltbar u. jederzeit gebrauchsfähig u. verursacht keine Infiltrationen oder Nekrosen. (A. P. 1 563 086 vom 8/10. 1924, ausg. 24/11. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Aktiebolaget Pharmacia, Liljeholmen, übert. von: **Lars Flodquist**, Stockholm, und **Inge Gustafsson Blomquist**, Stocksund, Schweden, *Antiseptisch und anästhesierend wirkendes Arzneimittel*. (A. P. 1 569 956 vom 20/9. 1923, ausg. 12/1. 1926. — C. 1925. II. 749.) SCHOTTLÄNDER.

Vincenzo Cesa, Hoboken, New Jersey, V. St. A., *Heilsalbe*, bestehend aus zu Schaum geschlagenem Eiweiß, Schweineschmalz u. S-Blüte. — Das Prod. findet bei Hautausschlägen aller Art, Pickeln usw. therapeut. Verwendung. (A. P. 1 566 271 vom 8/4. 1921, ausg. 22/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Joseph L. Smith, Denver, Colorado, V. St. A., *Masse zur vorübergehenden Füllung von Zahnkanälen*, bestehend aus Bienenwachs, Vaseline, MgO, Na-Diborat u. NaHCO₃. — Hierbei wirkt das NaHCO₃ neutralisierend auf die Säuren der Mundhöhle, das Na-Diborat verhindert die Dunkelfärbung der Zähne durch das NaHCO₃, u. das MgO wirkt schmerzlindernd. (A. P. 1 564 375 vom 30/6. 1923, ausg. 8/12. 1925.) SCHOTTL.

John T. Leland, Herman, Minnesota, V. St. A., *Herstellung eines Zahnreinigungsmittels*. Man füllt in eine zusammendrückbare, doppelwandige Tube mit 2 Austrittsöffnungen, u. zwar in den inneren kleinen Behälter, eine fl. Paste aus CaCO₃, krystallin. J u. Glycerin, in den äußeren größeren Behälter dagegen NaCl, Stärke, etwas krystallin. Menthol u. fl. Seife. — Zum Gebrauch drückt man die beiden Bestandteile aus der Tube auf eine Zahnbürste. Beim Zähnebürsten vollzieht sich dann die Mischung der beiden Pasten unter B. von NaJ, J-Stärke u. etwas freiem Cl₂. Das Mittel wirkt sowohl baktericid u. prophylakt. gegen Kropferkrankungen, als auch bläugend auf den Zahnschmelz. (A. P. 1 566 218 vom 17/8. 1922, ausg. 15/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

The Special Chemicals Company, übert. von: **Robert S. Black**, Highland Park, Illinois, V. St. A., *Zahnreinigungsmittel*, bestehend aus dem Lacton der Galactonsäure, Bi-Subnitrat, A. u. Vaseline. (Can. P. 250 376 vom 13/8. 1924, ausg. 2/6. 1925.) SCH.

The Special Chemicals Company, übert. von: **Carl Pfanstiehl**, Highland Park, Illinois, V. St. A., *Zahnreinigungsmittel*, bestehend aus den üblichen indifferenten Füllmitteln, einer wss. Lsg. von Galactonsäurelacton u. Äpfelsäure. — Letztere dient dazu, dem Lacton seine ursprüngliche Acidität wieder zu verleihen. (Can. P. 250 377 vom 13/8. 1924, ausg. 2/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

J. N. A. Sauer, Amsterdam, *Aktive Kohle für medizinische Zwecke*. Vegetabil. Stoffe werden gegebenenfalls nach oder unter Zusatz anorgan. Stoffe verkohlt, durch ein aktivierendes Gas aktiviert, wobei man das Material durch ein eingblasenes Gas oder auf mechan. Weise in Suspension oder Bewegung erhält. (E. P. 243 801 vom 4/9. 1924, ausg. 31/12. 1925. Zus. zu E. P. 174702; C. 1922. II. 1096.) KAUSCH.

G. Analyse. Laboratorium.

M. Speter, *Gerät zur gleichzeitigen Bestimmung verschiedener Schmelzpunkte*. (Chemisch Weekblad 23. 135. — C. 1926. I. 1236.) GROSZFELD.

Emil Weiss, *Elektrisch geheizter Trichter für filtrierende Medien*. Der einfache Apparat soll das Arbeiten mit Gelatine u. Agar vereinfachen. (Journ. Lab. Clin. Medicine 10. 499—500. 1925. Chicago, Loyola Univ., Dep. of Path. a. Bacter.) OPP.

Carl W. Keuffel, *Ein Spektrophotometer für direkte Ablesung*. Beschreibung eines App., der gleichzeitig Helligkeit u. Farbe einer Probe zu messen gestattet. (Journ. Opt. Soc. America 11. 403—10. 1925.) KELLERMANN.

T. Thorne Baker und **L. F. Davidson**, *Eine einfache Photometereinrichtung zur Absorptionsmessung im Ultravioletten*. Das Prinzip der von den Vff. benutzten photometr. Methode besteht in der photograph. Aufnahme einer Anzahl von gleichen

Absorptionsspektren mit zugehörigen Vergleichsspektren; letztere sind nacheinander in meßbarer Weise in ihrer Intensität abgestuft. Indem man für eine bestimmte Wellenlänge die Schwärzung des Absorptionsspektrums in die Schwärzung der in bekannter Weise abgestuften Vergleichsspektren einordnet, läßt sich die Absorption an dieser Stelle des Spektrums angeben. Die Anordnung der Vff. erfordert außer einem Quarzspektrographen nur zwei planparallele Quarzzellen C_1 u. C_2 für Lösungsm. (Vergleichsspektrum) u. Lsg. (Absorptionsspektrum) u. eine einfache mechan. Anordnung, die dafür sorgt, daß abwechselnd C_1 u. C_2 vor den Spalt gebracht werden, derart, daß das Licht, das durch C_1 geht, nur die obere Hälfte u. das, welches durch C_2 geht, jeweils nur die untere Hälfte des Spaltes bestrahlt. Durch einen rotierenden Sektor kann das Vergleichsspektrum allein in meßbarer Weise geschwächt werden. (Journ. Scient. Instruments 3. 13—15. 1925.) STEINER.

Stab des Versuchslaboratoriums der General Electric Co., Photoelektrische Photometrie. Die umfangreiche Zusammenfassung berichtet vor allem über die Verbesserung der zur photoelektr. Photometrierung benutzten Photozellen u. über die Erfahrungen, die mit ihnen bei der Photometrierung von Glühlampen gewonnen wurden. Der Photozelle wird eine Form gegeben, bei der es vermieden ist, daß stark belichtete Teile der Zellenwand in ungenügendem Kontakt mit der Kathode sind. Der Photostrom wird nunmehr der Strahlung besser proportional als früher. Vollständige Proportionalität konnte jedoch nicht erreicht werden. Weiter wurde festgestellt, daß die charakterist. spektrale Empfindlichkeit von verschiedenen Zellen von demselben Metall nicht die gleiche ist. Der Versuch, die Zellen zur absoluten Messung zu benutzen, wurde daher aufgegeben; sie wurden nur noch zum Vergleich von Lampen von nahezu derselben Intensität u. Farbe verwandt. Die Methoden zur Untersuchung der Glühlampen werden ausführlich beschrieben. Zur Charakterisierung einer Glühlampe ist wesentlich der dem Auge sichtbare Teil der ausgestrahlten Energie, der sogenannte Lichtstrom. Es wird ein Lichtfilter angegeben, daß die spektrale Empfindlichkeit einer Rb-Zelle so abändert, daß sie der des menschlichen Auges sehr nahe kommt. Besonders brauchbar erwies sich das Wrattenfilter Nr. 9. Dieses absorbiert alles Licht von Wellenlängen $< 4600 \text{ \AA}$, während es oberhalb 5200 \AA nur wenig absorbiert. (Journ. Scient. Instruments 3. 2—6. 38—42. 77—86. 1925.) STEINER.

Amerikanische Optische Gesellschaft, Ausschuß für die Fortschritte auf dem Gebiet der Radiometrie und Photometrie, Bericht vom Oktober 1924. Kurzer Bericht über die in den Jahren 1923 u. 1924 erschienenen einschlägigen Veröffentlichungen. (Journ. Opt. Soc. America 11. 357—69. 1925.) KELLERMANN.

P. Reiss, Reduktion der Indikatoren als Ursache von Täuschung bei der Messung von p_H auf colorimetrischem Wege. Bei Verwendung von Kresylblau, Nilblau, Bromphenolblau u. Bromkresolpurpur ist die Red. des Farbstoffs innerhalb bestimmter p_H -Intervalle zu berücksichtigen. (C. r. soc. de biologie 94. 289—90. Straßburg. Inst. de Physique biol.) OPPENHEIMER.

Hippolyte Copaux und André Copaux, Auf die Verwendung der photoelektrischen Kette gegründete Bestimmungsmethode der gefärbten Gase und ihre Anwendung auf die nitrosen Dämpfe. Eine lichtempfindliche Elektrode wird mittels einer konstanten Lichtquelle beleuchtet, wobei das Licht ein Rohr passieren muß, durch welches Luft- NO_2 -Gemische verschiedener Zus. durchgeführt werden. Vergleicht man die jedem Gemisch entsprechende Stromstärke mit der chem. bestimmten Zus. des Gemisches, so bekommt man eine Kurve, die die Best. des NO_2 -Gehaltes einer unbekanntem Mischung auf Grund der Angaben des lichtelektr. Stromes ermöglicht. Die Kurve kann mit hoher Genauigkeit (0,05%) ermittelt werden; sie ist bei 11 u. 17° gleich. — Der Absorptionskoeffizient von NO_2 nimmt bei hoher Verd. stark zu, was mit der Dis-

soziation der farblosen N_2O_4 -Moll. in gefärbte NO_2 -Moll. bei Verd. in Einklang steht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1058—60. 1925.)

BIKERMAN.

Elemente und anorganische Verbindungen.

A. Besombe, *Über die Bestimmung des Eisens mit Hilfe von Bichromat*. Der Umschlag der Titration des Fe mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tritt nur langsam ein (Indicator $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$). Aus den Gleichungen über die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich, daß eine Vermehrung der Fe^{++} -Ionen den Eintritt des Umschlages beschleunigt. Es wird folgendes Verf. vorgeschlagen. Die Lsg. des Fe-Salzes wird auf 5 ccm konz., SnCl_2 bis zur Entfärbung zugegeben u. nach dem Erkalten mit 10 ccm einer 5 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. von HgCl_2 versetzt u. mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ titriert. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 338—41. 1925. Charleroi, Univ.)

ENSZLIN.

K. Swoboda und **R. Horny**, *Die Bestimmung des Cers im Edelmetall*. Nach Überprüfung verschiedener anderer Methoden wird die Fällung des Cers als Fluorid empfohlen. Ausführung: 2 g der Probe werden in 60 ccm HCl (1 : 1) unter Erwärmen gel. Aus einem Tropffläschchen wird genau so viel HNO_3 zugesetzt, wie zur Oxydation des Fe u. W erforderlich. Zur h. Lsg. Zusatz von 60 ccm Weinsäure-Lsg. (25%) u. 30—35 ccm salzsaure SnCl_2 -Lsg. (10%). Es folgt Fällung mit konz. NaOH in geringem Überschuß u. Überführen in 500 ccm-Meßkolben. Nach Abkühlung Zusatz von 10 ccm A. u. Auffüllung zur Marke, Filtration durch 2 ineinandergelegte Faltenfilter. 250 ccm des Filtrats werden mit HCl bis zur deutlich sauren Rk. tropfenweise versetzt u. zum Sieden erhitzt. Entfernen der Flamme u. Fällen des Ce durch Zugabe von 2 g festem $(\text{NH}_4)\text{F}$. Die überstehende Fl. wird mit NH_3 neutralisiert u. mit 1—2 Tropfen HCl angesäuert u. der Nd. 1 Stde. absetzen gelassen. Filtrieren durch Barytfilter unter Anwendung von Filterschleim u. Auswaschen mit h. $(\text{NH}_4)\text{F}$ -haltigen (3 g/l) W. bis zur Alkalifreiheit. Veraschen u. Glühen im Pt-Tiegel, Wiegen als CeO_2 (Faktor = 0,8142). (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 386—98. Lab. der Böhlerwerke A.-G., Kapfenberg, Österreich.)

HEIMANN.

John H. Hastings, *Bestimmung von Zink im gerösteten Erz*. 0,5 g werden in verd. HCl gel., ohne zu kochen auf 5 ccm konz., mit NH_4Cl u. NH_4OH etwa vorhandenes Fe gefällt u. nach dem Filtrieren mit Methylorange als Indicator eben neutralisiert. Die Färbung wird mit einigen Tropfen Br entfernt, die Lsg. gekocht u. mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in einigen Tropfen einer 5 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ unter Zusatz von 50 ccm einer 1 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. von Natriumhyposulfit titriert. Die Einstellung der Lsg. erfolgt mit reinem Zn, welches wie das zu untersuchende Erz behandelt wurde. Ist Mn vorhanden, so wird dieses vor der Titration durch Persulfat oder Br gefällt. Das ungeröstete Erz muß erst mit 5 g KClO_3 u. 10 ccm HNO_3 abgeraucht werden. (Engin. Mining Journ.-Press 121. 247—48.)

ENSZLIN.

Geo. W. Sears, *Kritische Untersuchungen der Schmelze von Erzen seltener Metalle*. II. *Die Trennung von Tantal und Niob*. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 922; C. 1925. II. 389.) Vf. untersucht die Pyrosulfatschmelze von *Tantalit* u. *Columbit*. Die Verss. zeigten, daß die Schmelzdauer u. das Verhältnis der Flußmittelmenge zur Erzmenge keinen großen Einfluß auf die Löslichkeit der gebildeten Ta- u. Nb-Verbb. ausüben. Eine größere Rolle spielt die Temp., bei der die Schmelze ausgeführt wurde. Zur Prüfung von Nb u. Ta wurde die abgekühlte Schmelze mit W. behandelt, der ungel. Rückstand wurde in einer Pt-Schale mit HF (1:1) behandelt, die Lsg. auf 1—2 ccm eingedampft, abgekühlt, KCl -Lsg. zugesetzt u. Ta als K_2TaF_7 nachgewiesen. Nb wurde durch die Farbänderung durch Red. mit Zn oder Sn nachgewiesen. Zur Trennung von Ta u. Nb ist konz. H_2SO_4 viel geeigneter als HF . Konz. H_2SO_4 kann mit $\frac{1}{3}$ ihres Vol. mit W. verd. werden, ohne die lösende Wrkg. auf Nb zu verlieren; gegen Ta wird sie bei niederen Konz. etwas weniger aktiv. Eine vollständige Trennung von Ta u. Nb wird mit konz. H_2SO_4 erreicht, wenn die Schmelze zwischen 835 u. 875° aus-

geführt wird, dann befindet sich Nb in der Lsg., Ta im Rückstand. K. 6-n. H₂SO₄ hat keinen Einfluß auf die Nb-Lsg., in h. Lsg. erfolgt vollständige Ausfällung. Vt. gibt folgende Arbeitsvorschrift: Die abgekühlte M., die bei 835—875° geschm. worden war, wird mit W. ausgelaugt u. aus dem Tiegel entfernt, filtriert, der Rückstand durch Dekantation mit h. 3-n. HCl gewaschen u. so von Fe u. Mn befreit. (Die gewöhnliche verd. 6-n. HCl löst etwas Nb.) Der weiße Rückstand wird in einem Becherglas mit einem Gemisch von 1:1 H₂SO₄ auf dem Sandbad erhitzt, bis das Sieden aufhört. Dann wird das Gemisch durch ein Asbestfilter gesaugt, der Rückstand mit k. 6-n. H₂SO₄ gewaschen, bis die Waschfl. mit NH₄OH keinen Nd. mehr gibt. Auf diese Weise wird Nb vollständig gel., während Ta im Rückstand bleibt. — Wahrscheinlich werden bei der Pyrosulfatschmelze Tantalate u. Niobate gebildet u. nicht Sulfate oder Doppelsulfate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 343—48. Reno [Nev.], Univ.) JOSEPHY.

Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Deutschland, *Glas- oder Quarzgefäße*. (F. P. 596 273 vom 4/4. 1925, ausg. 20/10. 1925. D. Prior. 5/4. 1924. — C. 1925. I. 1113 [D. R. P. 407 021].) KÜHLING.

Hermann Weisz, Wien, *Taglichtfilter*. Man mischt mit molekulardispersen oder kolloidalen Lsgg. von Metallen oder Metallverb. gefärbtes, gepulvertes Glas oder dgl. mit einem Bindemittel (Canadabalsam o. dgl., Acetylcellulose, unschmelzbare Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodd. oder andere Emulsionskolloide oder leicht schmelzende Glasflüsse). (E. P. 215 752 vom 5/5. 1924, ausg. 9/7. 1924. Oe. Prior. 9/5. 1923.) KAUSCH.

Gesellschaft für Nautische Instrumente G. m. b. H., Kiel, *Verbrennungskammer für die Entdeckung von brennbarem Gas in der Atmosphäre u. dgl.* Die Kammer, in der durch elektr. erhitzte Fäden oder Drähte, elektr. Funken o. dgl. die Verbrennung explosiver Gasgemische erfolgt, besteht wenigstens z. T. aus sehr porösem Material, so daß einerseits der zur Explosion erforderliche Druck in der Kammer nicht entstehen kann, andererseits die Verbrennung nicht nach außen dringen kann. (E. P. 213 587 vom 26/3. 1924, ausg. 28/5. 1924. D. Prior. 26/3. 1923.) KAUSCH.

H. Angewandte Chemie.

IV. Wasser; Abwasser.

Henry C. Parker und **John R. Baylis**, *Mitteilungen über die Wasserstoffionenkonzentration von Trinkwasser*. Textliche u. bildliche Beschreibung eines mit Kalomelzellen u. Tungsten-Elektroden ausgestatteten App. zur dauernden, automat. Kontrolle des p_H, der sich in den Montebellowasserwerken von Baltimore bewährt hat. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 15. 22—34. Philadelphia, Pa., Research Department, LEEDS & NORTHRUP Co., sowie Baltimore, Md., Water Department.) SPLITTGERBER.

H.A. Lilly, *Sterilisation mit frisch hergestelltem Hypochlorit*. Das durch Einw. von freiem Cl₂ auf Lsgg. von kohlen-sauren oder ätzenden Alkalien entstehende Hypochlorit setzt sich unter Freimachung von O₂ zu Alkalichlorid um. In den Filtern der Stadt Badin genügte schon die Anwendung von 0,3 mg/l Cl₂ aus Hypochlorit, um die Keimzahl von ursprünglich 50 auf 0—2 herunterzusetzen. — Der App. wird unter Beigabe einer Skizze näher beschrieben. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 15. 60—61. Badin, N. C., Tallassee Power Co.) SPLITTGERBER.

Lucien Cavel, *Über den Stickstoffverlust bei Reinigung der Abwässer nach dem Verfahren der aktivierten Schlämme*. Man bestimmt die gesamte N-Menge in mit wenig Ammoniumsalz versetzten Abwässern, vermischt sie mit dem aktivierten Schlamm, leitet die Luft so lange durch, bis sie kein NH₃ mehr enthält u. bestimmt den von der Luft mitgerissenen u. im Gemisch gebliebenen N. Es stellt sich heraus, daß ein be-

trächtlicher Teil (bis über 40%) des N bei dieser Behandlung verschwindet. Vf. glaubt, daß er in der Form des freien N₂ entweicht. In der techn. Praxis ist der Verlust geringer, weil die Behandlung der Abwässer mit dem aktivierten Schlamm nicht so lange dauert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1101—03. 1925.) BIKERMAN.

O. Haempel, *Die Einwirkung von bei der Papierfabrikation verwendeten Farbstoffen auf die Tierwelt des Wassers*. Verss. an den empfindlichen Formen: Gammarus pulex, Limnaca stagnalis u. Ovata, Planorbis, Ephemera sp., Tubifex, Trutta iridea, den weniger empfindlichen: Cyclops sp., Ostracoden, Simocephalus u. Chydorus, Culex u. Tendipeslarven, Goera; den widerstandsfähigen: Asellus aquaticus, Sialislarve. Verd. 1 : 10⁵ — 1 : 10⁶. Als unschädlich erwiesen sich die Farbstoffe: Baumwollrot 4B, Orange II, Neufuchsin 90, Safranin OF, Naphthamin RON, als schwach giftig: Auramin conc., Canarygelb 40, als stärker giftig: Methylviolett 34 B 80, als stark giftig: Viktoriablau B extra, Brillantgrün kryst., Benzolgrün EO. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 50. 423—26. 1925. Wien, Hochsch. f. Bodenkultur.) GROSZFELD.

Karl Keiser, *Vergleichende Untersuchungen über die Oxydierbarkeit des Wassers nach dem Verfahren von Kubel-Tiemann und die Bestimmung des Chlorbindungsvermögens. Der Einfluß der Rohwasserchlorung auf die Filtertätigkeit*. Seitdem auch in Deutschland die Behandlung des für Wasserversorgungszwecke bestimmten Flußwassers mit Cl₂ sich einzubürgern beginnt, hat die möglichst genaue Best. der gesamten organ. Substanz des W. für die Praxis große Bedeutung gewonnen. Die Verss. des Vf. zeigen, daß die Werte für Oxydierbarkeit u. Chlorbindungsvermögen mit einander parallel gehen, solange es sich um W. handelt, in dem keine oder nur geringe Mengen von Eiweißzerfalls-Prod. enthalten sind. Bei derartigen WW. lassen sich beide Methoden gleich gut verwenden u. durch einander ersetzen. Anders liegen die Verhältnisse, wenn unter den organ. Substanzen des W. sich Zersetzungsprod. von Eiweißstoffen finden oder in ihnen nach Lage der Verhältnisse zu vermuten sind.

In diesem Falle gibt die Best. des Permanganatverbrauchs keinen genügenden Aufschluß über die organ. Verunreinigung eines W., da die in Frage kommenden Stoffe von Permanganat nicht angegriffen werden. Dagegen besitzen wir dann in der Ermittlung der Chlorzahl ein Verf., das ein zureichendes Bild von der Beschaffenheit eines W. u. eine Grundlage für die Bemessung der zur Desinfektion des W. bestimmten Cl₂-Menge zu geben vermag. — Es wurde ferner nachgewiesen, daß durch die Chlorierung des Rohwassers vor dem Filtern die Filtriertätigkeit beeinflußt werden kann, während die Oxydierbarkeit eines W. durch den Zusatz kleiner Mengen von freiem Cl₂ noch nicht verändert wird. (Gas- u. Wasserfach 69. 41—43. 65—69. Hamburg, Hygien. Staatsinstitut.) SPLITTGERBER.

H. Noll, *Bemerkungen zu dem Aufsatz von Gustav Alsterberg „Methoden zur Bestimmung von in Wasser gelöstem elementarem Sauerstoff bei Gegenwart von salpetriger Säure*. Vf. widerlegt die Einwände von ALSTERBERG (Biochem. Ztschr. 159. 36; C. 1925. II. 1084) gegen die Harnstoffmethode von LEHMANN u. NOLL u. gegen die Korrektionsmethode von WINKLER u. NOLL bei der Best. von in W. gel. elementarem Sauerstoff bei Ggw. von HNO₂. (Biochem. Ztschr. 165. 497—99. 1925. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) LASCH.

Karl Schnetzer, Obersedlitz b. Aussig a. E. (Tschechoslowakei), *Verhütung des Kesselsteinansatzes in Dampfkesseln, Verdampfern, Vorwärmern u. dgl.* Bei dem Verf. des Hauptpat. wird der Strom abwechselnd, von verschiedenen Anschlüssen aus, in verschiedenen Richtungen durch den Behälter geleitet. Es wird dadurch erreicht, daß die Wrkg. des Stromes längs der ganzen Behälterfläche erfolgt. (Schwz. P. 112752 vom 28/7. 1924, ausg. 16/11. 1925. Tschechoslow. Prior. 5/4. 1924. Zus. zu Schwz. P. 107069; C. 1925. I. 1517.) OELKER.

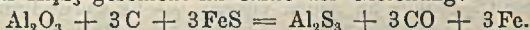
P. Preiss, Katernberg b. Essen, *Reinigen von Abfallflüssigkeiten*. — Zwecks Entfernung von Phenolen u. seinen Homologen aus Abwässern u. dgl. behandelt man diese im Gegenstrom mit geeigneten, in Dampfform befindlichen Lösungsmitteln, wie Bzl., Trichloräthylen u. dgl. (E. P. 241682 vom 19/9. 1924, ausg. 19/11. 1925.) OELKER.

V. Anorganische Industrie.

A. A. Blowski und J. H. Bon, *Entfärbungskohlen*. Vf. untersuchten eine Reihe bekannter Entfärbungskohlen auf ihre Brauchbarkeit mit dem Resultate, daß sie alle hohe Entfärbungskraft u. hohe Aschenabsorption ergaben. Zwei Proben zeigten schlechte Filtrationsfähigkeit. Weitere Verss. bezweckten den Ersatz von Knochenkohle durch andere Kohlen in der Zuckerraffination. Zurzeit verdient Knochenkohle noch den Vorzug, jedoch dürfte dieser bald von den anderen Kohlen eingeholt werden. (Ind. and Engin. Chem. 18. 32—42. Crockett [Calif.]) GRIMME.

A. C. Thaysen, *Die Bildung von Wasserstoff durch Mikroorganismen*. Die großgewerblich durchgeführte Vergärung der Kohlehydrate zu Butylalkohol liefert H₂ als Nebenprod. In einem üblichen Ansatz fallen z. B. auf 1 t Mais 343 cbm H₂ an, oder in einer kleineren Anlage mit 20 t verarbeitetem Mais pro Tag bereits 6860 cbm. (Chemistry and Ind. 45. 71—72.) HEIMANN.

Ture Robert Haglund, *Der Haglund-Prozess zur elektrothermischen Herstellung von reinem Aluminiumoxyd*. Das Verf. von HAGLUND besteht im Zuschlag von 15—25% Al₂S₃ zum Bauxit, wodurch die Arbeitstemp. bedeutend verringert wird (F. von Al₂S₃ = 1100°, von Al₂O₃ = 2200°). Die Sulfid-Oxydschlacke ist sehr fl. u. läßt sich leicht abziehen. Außerdem krystallisiert aus ihr Al₂O₃ in tadellosen Krystallen. Die erkaltete Schlacke wird zerkleinert u. mit W. behandelt, wobei Al₂S₃ gemäß der Gleichung $Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$ zerfällt. H₂S wird aufgefangen u. zur Herst. von neuem Al₂S₃ verwandt. Das verbleibende Gemisch von krystallisiertem Al₂O₃, Al(OH)₃ u. den geringen Verunreinigungen wird in geeigneten App. mechan. getrennt, das Al₂O₃ wird mit w. H₂SO₄ gewaschen u. getrocknet. Al(OH)₃ kann kalziniert u. auf Al oder Al-Salze verarbeitet werden. — Die Herst. von Al₂S₃ geschieht im Sinne der Gleichung:



(Ind. and Engin. Chem. 18. 67—68. Stockholm [Schweden])

GRIMME.

Tubize Artificial Silk Co of America, Delaware, übert. von: Emile Bindschedler, Lansdowne, Pennsylvan., und Edward W. Rugeley, Hopewell, Virginia, *Schwefelwasserstoffgas*. (A. P. 1 565 894 vom 15/4. 1924, ausg. 15/12. 1925. — C. 1925. II. 594.) KA.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, Ohio, übert. von: Henry Howard, Cleveland, *Natriumthiosulfat*. Man läßt S im Status molekularer Unterteilung aus Na₂SO₃ einwirken. (A. P. 1 570 253 vom 13/1. 1925, ausg. 19/1. 1926.) KAUSCH.

H. Petersen, Berlin-Steglitz, *Schwefelsäure*. Man stellt H₂SO₄ aus SO₂-Gasen u. Nitro- oder Nitrosyl-H₂SO₄ in SCHMIEDELS Walzenapp., KELLERS Sprühapp., Sprinklern usw. her. (E. P. 244 764 vom 11/12. 1925, Auszug veröff. 10/2. 1926. Prior. 16/12. 1924.) KAUSCH.

Merrimac Chemical Company, Woburn, übert. von: Frank G. Stantial, Melrose, und John H. Clarke, Winchester, Mass., *Schwefelsäure*. (Can. P. 246 420 vom 10/3. 1924, ausg. 27/1. 1925. — C. 1923. IV. 449.) KAUSCH.

American Lurgi Corporation, New York, übert. von: Hans Klencke, Frankfurt a. M., *Schwefelsäure*. (A. P. 1 561 985 vom 28/3. 1924, ausg. 17/11. 1925. — C. 1924. II. 1384 [D. R. P. 398 318].) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfstofaktieselskab, Christiania, übert. von: **Ivar Wafrid Cederberg**, Berlin-Steglitz, *Ammoniaksynthese*. (Can. P. 250 080 vom 27/9. 1924, ausg. 26/5. 1925. — C. 1925. I. 747.) KÜHLING.

Luigi Casale und René Leprestre, Rom, *Apparat zur Ammoniaksynthese*. (Schwz. P. 96 869 vom 1/12. 1920, ausg. 16/11. 1920. — C. 1924. I. 1250.) KAUSCH.

Pittsburgh Plate Glass Co., Pittsburgh, übert. von: **Hugh A. Galt**, Akron, Ohio, *Ammoniaksofaverfahren*. Man mischt rohes NH₃, konz. NaCl-Lauge u. schwaches CO₂-Gas, leitet dann starkes CO₂ in das Gemisch u. calciniert das dabei erhaltene NaHCO₃. (A. P. 1 570 299 vom 1/5. 1922, ausg. 19/1. 1926.) KAUSCH.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, und **Henrik Gustav Allan Ramsay**, Linköping, Schweden, *Stickoxyde*. (Can. P. 249 391 vom 20/9. 1923, ausg. 5/5. 1925. — C. 1924. I. 1702 [H. G. A. RAMSAY].) KAUSCH.

Carbide and Carbon Chemicals Corporation, N. Y., übert. von: **Pierre E. Haynes**, N. Y., *Helium aus Naturgas*. (Can. P. 245 587 vom 12/5. 1924, ausg. 23/12. 1924. — C. 1925. I. 2502.) KAUSCH.

N. V. Algemeene Norit Maatschappij, Amsterdam, übert. von: **C. Lourens**, *Adsorptions- und Entfärbungskohle*. (Schwed. P. 58 137 vom 17/11. 1922, ausg. 20/1. 1925. D. Prior. 26/5. 1922. — C. 1923. IV. 478 [J. N. A. SAUER].) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfstofaktieselskab, Christiania, übert. von: **Birger Fjeld Halvorsen**, **Oystein Ravner**, Christiania, und **Hans Joachim Falsk**, Notodden, Norwegen, *Tonerde aus Tonerdenitrat*. (Can. P. 251 775 vom 2/6. 1924, ausg. 14/7. 1925. — C. 1925. I. 1785 [F. P. 581865].) KAUSCH.

American Lurgi Corporation, New York, übert. von: **Heinrich Specketer**, **Gustav Münch** und **Fritz Rossteutscher**, Griesheim a. M., *Aluminiumchlorid*. (Can. P. 244 933 vom 15/5. 1924, ausg. 2/12. 1924. — C. 1924. I. 1252 [Chem. Fabrik Griesheim-Elektron].) KAUSCH.

Samuel Marshall Evans, Essex Fells, N. J., *Bleioxyd*. PbSO₄ wird in fein verteiltem Zustande mit einer geringen Menge von fein verteiltem Pb gemischt u. die Mischung in der Lsg. einer Alkalibase gekocht. (A. P. 1 570 438 vom 5/3. 1923, ausg. 19/1. 1926.) KAUSCH.

Eagle Picher Lead Co., Cincinnati, übert. von: **John Ahlum Schaeffer**, St. Louis, **John Henry Calbeck** und **Bernard Sylvester White**, Joplin, V. St. A., *Basisches Bleisulfat*. (Can. P. 249 345 vom 18/6. 1924, ausg. 5/5. 1925. — C. 1925. II. 86.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

R. D. Rege, *Industrielle Abfälle als Düngemittel*: I. *Ajowan- und Mohuakuchen*. II. *Nutzbarmachung von Kehrriht*. I. Die analyt. Unters. ergibt, daß Ajowankekuchen als Düngemittel brauchbar ist, daß dagegen Mohnkekuchen wegen seines Saponin-gehalts, der die Nitratbildung verhindert, nicht in Frage kommt. — II. Die Zers. des Kehrrihts unter verschiedenen Bedingungen wird analyt. verfolgt, ohne daß vorläufig Schlüsse für die prakt. Anwendung des Kehrrihts gezogen werden können. (Journ. of the Indian Inst. of Science 8. 245—65. 1925. Ind. Inst. of Sc. Bangalor.) TRÉNEL.

Horace J. Harper, *Der Ammoniakgehalt des Bodens in seiner Beziehung zum Gesamt-Stickstoff, Nitratgehalt und Bodenreaktion*. Zwischen dem Ammoniakgehalt einerseits u. dem Gesamt-N-, Nitratgehalt u. der Bodenrk. andererseits konnte keine Beziehung nachgewiesen werden. (Journ. Agricult. Research. 31. 549—53. 1925. Jowa, Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

J. T. Scott, *Der Einfluß der H⁺-Ionenkonzentration auf das Wachstum der Fusarium lycopersici und auf Tomatenfaule*. Zum Zwecke der Bekämpfung von Tomatenfaule durch Fusarii studiert Vf. die Abhängigkeit des Wachstums von der [H⁺] der

Nährsg. in Reinkulturen u. von der Rk. des Bodens, in dem die mit *Fusarium lycopersici* infizierten Tomaten aufgezogen wurden. 1. Bei den Kulturverss. wurde ein Minimum zwischen p_H 5,3 bis 5,8 beobachtet, das beiderseits — bei p_H 4,5 bis 5,3 und p_H 5,85 bis 6,85 — durch Maxima begrenzt wird. 2. Die Vegetationsverss. ergaben jedoch das Minimum der Tomatenfäule bei einer Bodenrk. von p_H 6,4 bis 7,0, das auch hier beiderseits von Maxima eingeschlossen wird. Vf. glaubt danach, die Tomatenfäule durch entsprechende Auswahl des Bodens hinsichtlich seiner p_H bekämpfen zu können. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 533—34. 1925. Exp. Stat. Rec. 51. 51. 1924.) TRÉNEL.

S. B. Hendricks, A. M. Bacot und H. C. Young, *Die relative Giftigkeit von Calciumarsenaten*. Die mit Heuschrecken u. Baumwollrüsselkäfern ausgeführten Verss. ergaben, daß im ersteren Falle die Giftigkeit mit dem CaO-Gehalte im Molekül abnimmt, wobei künstlicher Zusatz von $Ca(OH)_2$ ohne Einfluß war. Im zweiten Falle erwiesen sich alle sauren Arsenate giftiger als die bas., welche unbeschadet des Verhältnisses $CaO : As_2O_5$ im Molekül von gleicher Wrkg. waren. (Ind. and Engin. Chem. 18. 50—51. Tallulah [La.]) GRIMME.

E. R. de Ong, *Kaliumxanthogenate als Bodenräucherungsmittel*. Kaliumxanthogenat spaltet in saurem Medium Xanthogensäure ab, welche bei mäßiger Temp. in CS_2 u. A. zerfällt. Natriumxanthogenat verhält sich ähnlich. Diese Eigenschaften machen die Verbb. äußerst brauchbar zur CS_2 -Behandlung von verseuchten Ackerböden, da man die Gaben besser dosieren u. verteilen kann, ohne Gefahr zu laufen, die Kulturpflanzen zu schädigen. Näheres im Original. (Ind. and Engin. Chem. 18. 52—55. Berkeley [Calif.]) GRIMME.

J. Bodnár und Alexander Terényi, *Beiträge zur Biochemie der Wirkung von Quecksilberverbindungen auf die Steinbrandsporen des Weizens*. Vorl. Mitt. (Vgl. auch S. 770.) Die Verss. ergaben, daß eine in W. dissoziierende Hg-Verb. [$Hg(C_2H_3O_2)_2$] wie Cu-Verbb. keimungshindernd wirkt. Von den schwach dissoziierenden, einfachen anorgan. Hg-Verbb. haben die Lipoidverbb. $HgCl_2$, $HgBr_2$ eine tödende Wrkg. auf Sporen. $Hg(CN)_2$ ist wirkungslos, weil es nicht dissoziiert u. kein Lipoid ist. Als kleinste, Sporenkeimung verhindernde Menge in 10 ccm $Ca(NO_3)_2$ -Nährsg. bestimmten Vff.: $Hg(CN)_2$: 0,79; Hg-Acetat: 0,32; $HgCl_2$: 0,22; $HgBr_2$: 0,11 mg. Auch im günstigsten Falle ist mehr Hg nötig als Cu. (Chem.-Ztg. 50. 109—10. Budapest u. Debrecen, Univ.) JUNG.

R. N. Chapman und A. H. Johnson, *Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen von Chlorpikrin als ein Begasungsmittel bei Cerealien*. Chlorpikrin ist ein starkes Insektengift; die tödliche Dosis für *plodia interpunctella* Huebn. war 32 g pro cbm. Da Chlorpikrin die Gärung im Mehl verzögert, muß so behandeltes Mehl genügend gelüftet werden, wodurch es vollständig vom Chlorpikrin befreit wird. (Journ. Agricult. Research. 31. 745—60. 1925. Minnesota, Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

Theodore Parker, *Arsenhaltige und arsenfreie Insektenbekämpfungsmittel. Die „Apfelsanik“ und ihre Lehren*. Anlässlich der Vergiftungen, die durch Genuß von Äpfeln, die mit arsenhaltigen Insektenbekämpfungsmitteln behandelt waren, in London vorgekommen sind, bespricht Vf. die Anwendung von arsenfreien Mitteln, die den Entomologen in Phenol- u. Phenanthrenderivv. zur Verfügung stehen. (Chem. Trade Journ. 78. 251—53.) TRÉNEL.

W. Deckert, *Befall von Tabak mit Speckkäfern (Dermestes vulpinus F.)*. Die Käfer waren von außen her in die Ballen gelangt. Die restlose Vernichtung ohne Schaden für den Tabak gelang mittels Durchgasung mit 2%ig. HCN . (Ztschr. f. Unters. Nährsg.- u. Genußmittel 50. 426. 1925. Hamburg.) GROSZFELD.

J. B. Lindsey und J. G. Archibald, *Der Wert von Calciumphosphat als Futtersatz für Milchkühe*. Vorl. Mitt. Der Einfluß von Ca-Phosphat auf Aussehen, Gesundheitszustand, Körpergewicht, Milchproduktion, Zusammensetzung der Milch

prägte sich nicht deutlich aus. (Journ. Agricult. Research. 31. 771—91. 1925. Massachusetts Agric. Exp. Stat.)

TRÉNEL.

J. Hudig und C. W. G. Hettersch, *Ein Verfahren zur Bestimmung des Kalkzustandes in Humus-Sandböden.* (Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in Bodenaufschwemmungen.) Beschreibung einer Apparatur zur elektrometrischen Titration von Böden mittels der Chinhydronelektrode. (Landw. Jahrb. 63. 207—18.) TRÉNEL.

E. W. Bobko und D. L. Askinasi, *Bestimmung der Absorptionskapazität und des Ungesättigtheitsgrades der Böden.* (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. A. 6. 99—126. 1925. — C. 1926. I. 2045.)

TRÉNEL.

Br. Tacke und Th. Arnd, *Studien über die Acidität der Moorböden. 1. Die Bestimmung der Gesamtacidität nach Tacke-Süchting.* Aus dem Vergleich mit anderen Methoden zur Best. der Acidität von Moorböden schließen Vff., daß ihr eigenes Verf. das beste zur Best. der „Gesamtacidität“ ist. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A.]. 6. 295—306.)

TRÉNEL.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Christiania, übert. von: **Peter Tomy Axelsen**, Rjukan, Norwegen, *Düngemittel.* (A. P. 1 567 408 vom 14/1. 1924, ausg. 29/12. 1925. — C. 1924. I. 2535.)

KÜHLING.

American Cyanamid Company, New York, übert. von: **Kennet F. Cooper**, Great Neck, New York, V. St. A., *Verfahren zum Vernichten von Ungeziefer aller Art.* Man verwendet hierzu eine an feuchter Luft gasförmige HCN entwickelnde Verb. in Pulver-, Flocken- oder Blättchenform, die in die Insektenester oder Mäuselöcher usw. eingebracht wird oder mit der die zu schützenden Pflanzenteile bestäubt werden. — Besonders eignet sich hierzu rohes $\text{Ca}(\text{CN})_2$, das an feuchter Luft allmählich unter B. von gasförmiger HCN u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. CaCO_3 zers. wird. Gegebenenfalls kann man auch Mischungen von CaCl_2 u. NaCN an Stelle des $\text{Ca}(\text{CN})_2$ verwenden. (Can. P. 251 951 vom 28/7. 1924, ausg. 21/7. 1925. F. P. 581 278 vom 5/5. 1924, ausg. 26/11. 1924.) SCH.

Harry C. Young, St. Louis, Missouri, übert. von: **Walter C. O'Kane**, Durham, New Hampshire, und **Paul Moore**, Washington, Columbia, V. St. A., *Schwefel in kolloidaler Form enthaltendes fungicides und insekticides Mittel.* (Can. P. 249 162 vom 12/6. 1923, ausg. 28/4. 1925. — C. 1925. I. 1006.)

SCHOTTLÄNDER.

California Spray-Chemical Company, Watsonville, California, V. St. A., *Insekticides Mittel*, bestehend aus wss. Emulsionen gereinigter Petroleum-KW-stoffe u. einem flüchtigen organ. Lösungsm., mit oder ohne Zusatz anderer insekticider Mittel. — Man reinigt Petroleumdestillate in üblicher Weise durch Dest., Behandeln mit rauchender H_2SO_4 , Neutralisieren der Säure, Wasserdampfdest. u. Filtrieren. Das Prod., ein farbloses, durchsichtiges bei gewöhnlicher Temp. geruchloses u. nicht flüchtiges Öl, D. 0,8917 bis 0,8092 (27—43° Be.), ist frei von ungesätt. KW-stoffen u. S, u. nicht viscos. Man verwendet es entweder für sich als *Spritzmittel* für die Pflanzen, oder emulgiert es mit W., unter Zusatz von Schutzkolloiden, wie Sulfitcelluloseablauge, Stärkekummi oder Dextrin, u. flüchtigen Verdünnungsmitteln, wie gereinigtem Petroleum, das noch ungesätt. KW-stoffe enthält. Gegebenenfalls setzt man der Emulsion noch eine wss. Suspension von $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ zu. Die Emulsion wird ebenfalls als *Spritzmittel* verwendet. Schädliche Nebenwrkkg. auf die Pflanzen üben die Mittel nicht aus. (E. P. 245 179 vom 18/8. 1924, ausg. 28/1. 1926. F. P. 586 567 vom 8/9. 1924, ausg. 30/5. 1925.) SCH.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

V. Kulebakin und W. Wolkow, *Über die Quer- und Axialmagnetisierung der Eisenstäbe.* Die Permeabilität hat in Eisentelegraphendrähten bei Quermagnetisierung einen 2—5mal kleineren Wert als durch die gewöhnlichen die Methoden bei Axialmagnetisierung bestimmt wird. Es wird eine Methode zur genauen Best. der magnet. Eigenschaften von Eisendrähten unter den im Betrieb vorhandenen Magnetisierungs-

bedingungen, bei Stromdurchfluß, also Quermagnetisierung, beschrieben. (Elektrotechn. Ztschr. 47. 126—29. Staatl. Elektrotechn. Experimental-Institut, Moskau.) WI.

—, *Eine Legierung von großer Permeabilität und geringer Hysteresis*. Von der Guttapercha Company of Wharf Road, City Road, London wird neuerdings eine Legierung von Ni, Cu u. Fe unter dem Namen „Mumetal“ in den Handel gebracht. Diese Legierung zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus: 1. große magnet. Permeabilität auch bei kleinen Feldstärken. 2. großen spezif. Widerstand. 3. durch außerordentlich geringen Hysteresisverlust. Die Legierung ist dem weichen Fe in allen Eigenschaften überlegen mit Ausnahme ihres geringen Sättigungswertes der magnet. Induktion. (Journ. Scient. Instruments 3. 24—25. 1925.) STEINER.

Minerals Separation Ltd., London, übert. von: **Cornelius Herman Keller** und **Carl Pierce Lewis**, San Francisco, *Konzentration von Erzen durch Flotation*. (E. P. 223 860 vom 6/5. 1924, ausg. 17/12. 1924. A. Prior. 23/10. 1923. — C. 1926. I. 1279 [A. P. 1 560 170].) OELKER.

Alois Helfenstein und **Helfenstein-Elektro-Ofen G. m. b. H.**, Österreich, *Ausführung chemischer, besonders metallurgischer Verfahren*. (F. P. 597 837 vom 24/3. 1925, ausg. 30/11. 1925. Oe. Prior. 24/3. 1924. — C. 1925. II. 592 [Schwz. P. 109 529].) KÜHLING.

J. G. Platon, Nièvre, Frankreich, *Entschwefeln von Eisen*. Das geschmolzene Fe wird mit Strömen Luft oder inertem Gas behandelt, welche dicht unter der Oberfläche in das Metallbad eingeblasen werden. (E. P. 245 083 vom 3/12. 1925. Auszug veröff. 17/2. 1926. Prior. 27/12. 1924.) KÜHLING.

Chicago Crucible Co., übert. von: **David H. Crosser**, Chicago, *Behandlung von Eisen*. Um Cr, Al, Mn, Si o. dgl. gleichmäßig mit Fe zu legieren, werden die Elemente, gegebenenfalls in Form von Ferrochrom, Ferromangan u. dgl. gepulvert, mit Ton gemischt, die Mischungen zu Briquets geformt u. in das geschmolzene Fe eingetragen. (A. P. 1 568 271 vom 29/8. 1924, ausg. 5/1. 1926.) KÜHLING.

Heinrich Lanz, übert. von: **Karl Sipp**, Mannheim, *Graues Gußeisen*. (A. P. 1 564 284 vom 15/5. 1924, ausg. 8/12. 1925. — C. 1925. I. 2467.) KÜHLING.

Isaac M. Scott und **Samuel Peacock**, Wheeling, V. St. A., *Entphosphorn von Eisen und Stahl*. Dem im offenen Herd mit bas. Futter geschmolzenen Fe oder Stahl wird eine sauerstoffhaltige Chromverb., zweckmäßig ein chromhaltiges Eisenerz, zugefügt. Das Cr wird durch den Luft-O₂ zu Chromat oxydiert, welches seinerseits unter Mitwirkung von CaO den vorhandenen P in Ca₃(PO₄)₂ verwandelt. Die Entphosphorung schreitet weiter fort als die von Mn bewirkte. In der Schlacke vorhandenes CaCrO₃ kann durch Verschmelzen mit Na₂SO₄ als Na₂CrO₄ gewonnen werden. (A. P. 1 568 186 vom 7/3. 1925, ausg. 5/1. 1926.) KÜHLING.

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., übert. von: **Guerney H. Cole**, Forest Hills Borough, *Hitzebehandlung von Stahl*. Die zu behandelnden Stahlstücke werden in langsamem Zeitmaß auf Wagen durch lange Öfen bewegt, wobei für mäßigen Zutritt von O₂ (Luft) u. dafür gesorgt wird, daß die Erhitzung des Stahls 700° nicht übersteigt. Die elektr. Eigenschaften des Stahls werden durch diese Behandlung wesentlich verbessert. (A. P. 1 569 355 vom 21/12. 1920, ausg. 12/1. 1926.) KÜHLING.

Samuel Peacock und **Nelson E. Cook**, Wheeling, V. St. A., *Entgasen von Stahl*. Geschmolzener Stahl wird mit wasserfreien Natriumaluminaten oder -silicaten, besonders Na₃AlO₃, versetzt. Der Zusatz bewirkt die Verflüchtigung von gel. bzw. gebundenem CO, N₂ u. H₂, sowie die Red. von vorhandenem FeO. (A. P. 1 570 176 vom 3/3. 1925, ausg. 19/1. 1926.) KÜHLING.

Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri, übert. von: **Öystein Ravner**, Kristiania, *Verdichten von Zinkdämpfen*. (A. P. 1 562 473 vom 7/3. 1921, ausg. 24/11. 1925. — C. 1922. II. 697.) KÜHLING.

Goro Matsukata, Tokyo, Japan, übert. von: **James W. Neill**, Pasadena, V. St. A., *Gewinnung von Kupfer*. Mittels Säuren aus Erzen gewonnene kupferhaltige Lsgg. werden über Koks o. dgl. filtriert, welcher Fe in feiner Verteilung enthält. Das in metall. Form auf dem Koks niedergeschlagene Cu wird im Kuppelofen unter Zuschlag von Flußmitteln ausgeschmolzen u. gegossen. (A. P. 1 568 464 vom 20/4. 1925, ausg. 5/1. 1926.) KÜHLING.

National Trust Co. Ltd., Toronto, übert. von: **Robert Lee Peek**, Ottawa und **Torgny Frederick Torell**, Aylmer, Kanada, *Aufarbeitung kupferhaltiger Nickelsteine*. Durch Einw. von Säure, besonders H_2SO_4 , aus den Steinen erhaltene, Salze des Cu u. Ni enthaltende Lsgg. werden mit den ausgelaugten Steinen im Überschuß behandelt. Cu wird in metall. Form niedergeschlagen u. durch Ni ersetzt. Die erhaltenen Lsgg. dienen zur Herst. von Reinnickel. (A. P. 1 569 137 vom 26/8. 1920, ausg. 12/1. 1926.) KÜHLING.

Gustav Schreiber, Griesheim a. Main, und **Adolf Beck**, Schwanheim a. Main, *Behandlung von geschmolzenem Magnesium*. (Can. P. 249 945 vom 11/6. 1924, ausg. 26/5. 1925. — C. 1924. II. 755 [D. R. P. 387 979].) KÜHLING.

Julius Züblin und **Rudolf Gautschi**, Singen, Deutschland, *Herstellung von Aluminiumfolien*. Vor dem Mehrfachwalzen werden die Walzen des Streckwerkes in beliebiger Weise, z. B. mittels elektr. Widerstände, auf eine Temp. von 60—90° erhitzt, wobei das zum Einfetten benutzte Öl verdampft. (Schwz. P. 113 204 vom 26/3. 1925, ausg. 2/1. 1926.) KÜHLING.

Western Electric Co., Inc., New York, übert. von: **Edwin F. Kingsbury**, Rutherford, V. St. A., *Legierungen*. (A. P. 1 561 247 vom 7/9. 1923, ausg. 10/11. 1925. — C. 1925. I. 2467.) KÜHLING.

Isabellenhütte G. m. b. H., übert. von: **Friedrich Heusler**, Dillenburg, *Behandlung von Kupferlegierungen*. (A. P. 1 559 963 vom 29/8. 1921, ausg. 3/11. 1925. — C. 1921. IV. 801.) KÜHLING.

Orkla Grube-Aktiebolag, Lokken Verk, übert. von: **Harald Pedersen**, Trondhjem, Norwegen, *Behandlung von Kupfereisenlegierungen*. (A. P. 1 562 472 vom 16/4. 1924, ausg. 24/11. 1925. — C. 1925. II. 2187.) KÜHLING.

Emile Conti, Alfortville, übert. von: **Charles Alexandre Fontane**, Paris, *Legierungen*. (A. P. 1 563 079 vom 2/2. 1924, ausg. 24/11. 1925. — C. 1925. I. 2726 [Schwz. P. 107 906].) KÜHLING.

W. C. Heraeus G. m. b. H., übert. von: **Ernst Haagn**, Hanau, *Legierungen*. (A. P. 1 566 534 vom 21/8. 1924, ausg. 22/12. 1925. — C. 1925. II. 348 [D. R. P. 412 135].) KÜHLING.

Goldsmith Bros. Smelting & Refining Co., übert. von: **Melvin M. Goldsmith**, Chicago, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus 65—85% Os, 10—20% Rh u. 3—10% Ni. Die Legierungen eignen sich zur Herst. von Federspitzen. (A. P. 1 569 921 vom 16/11. 1923, ausg. 19/1. 1926.) KÜHLING.

James J. Mee, Hamilton, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus W, V, Cr, C, S, Cu, Fe u. gegebenenfalls Ir, bzw. W, Mo, V, Cr, Co, Cu, C u. Fe. Die Legierungen sind gegen oxydierende Einflüsse sehr beständig u. sehr bruchfest. Hauptbestandteil ist W, erhalten werden sie durch Zusammenschmelzen der Bestandteile. (A. P. 1 569 996 vom 6/2. 1925, ausg. 19/1. 1926.) KÜHLING.

Merco Nordstrom Valve Co., San Francisco, übert. von: **Ernest Greenway Jarvis**, Buffalo, V. St. A., *Legierungen*. (Can. P. 249 608 vom 11/6. 1924, ausg. 12/5. 1925. — C. 1925. II. 985.) KÜHLING.

Soc. an. Nieuport-Astra, Issy-les-Moulineaux, Frankreich, *Legierungen*. (Schwz. P. 112834 vom 5/1. 1925, ausg. 1/12. 1925. F. Prior. 23/1. 1924. — C. 1925. I. 1239 [F. P. 576 225].) KÜHLING.

Henri Paul Soulié-Cottineau und **Jean François Paul Bernard**, Frankreich, *Wiedergewinnen von Metallen aus Abfällen*. (F. P. 597 091 vom 7/3. 1924, ausg. 12/11. 1925. — C. 1925. II. 984 [E. P. 230 471].) KÜHLING.

F. M. Becket, New York, *Behandeln von Metallbädern*. (E. P. 237 088 vom 9/7. 1924, ausg. 14/8. 1925. — C. 1925. I. 2725 [F. P. 583 511].) KÜHLING.

Pittsburgh Research Corp., Pittsburgh, übert. von: **Joseph L. Dixon**, New York, *Metallreinigung*. Bei der Reinigung von Metallen im elektr. Ofen wird eine Mehrzahl von Elektroden verwendet. Einigen von diesen wird Strom von niedriger, anderen Strom von höherer Spannung zugeführt. Es werden gleichmäßigere Ergebnisse erzielt als bei Verwendung von Strom gleicher Spannung. (A. P. 1 569 464 vom 5/9. 1919, ausg. 12/1. 1926.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

Kenneth K. Kelley, *Thermodynamische Erwägungen über den synthetischen Methanolprozess*. Auf Grund theoret. Erwägungen u. prakt. Verss. kommt Vf. zu dem Resultate, daß das Optimum der Methanolsynthese bei 600—900° u. 150 at Gesamtdruck liegt. (Ind. and Engin. Chem. 18. 78. Stanford [Calif.].) GRIMME.

A. B. Lorges, *Die Herstellung der Benzoesäure*. Zusammenfassende Darst. (Rev. de chimie ind. 35. 10—14.) JUNG.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: **Mathias Pier**, Heidelberg, und **Carl Müller**, Mannheim, *Darstellung von Methanol*. Man läßt auf Gemische von CO mit einer überwiegenden Menge von H₂ bei höherem Druck u. höherer Temp. Kontaktmassen einwirken, die bei den Arbeitsbedingungen nicht zu Metall reduzierbare O₂-Verbb. von Metallen enthalten. — Als Kontaktmassen können auch Gemische von nicht reduzierbaren Oxyden mit einem Metall verwendet werden. — Solche Verbb. sind z. B. Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate der Alkali-, Erdalkali- u. Erdmetalle, ferner Gemische von MgO oder Al₂O₃ mit den Oxyden des Pb, Bi, Tl, Zn, Cd, Cu, Sn, Sb, Si, B, Ti, Fe, Ni u. Co dürfen höchstens nur in geringen Mengen vorhanden sein, da sie leicht zur B. von CH₄ oder anderen KW-stoffen führen. Die in den Kontaktofen eingefüllten Katalysatoren werden in körniger oder stückiger Form angewendet. Die innige Mischung verschiedener Katalysatoren erfolgt durch gemeinsame Fällung oder Schmelzung oder Verrühren des einen Stoffes in der Lsg. oder Schmelze des anderen. Ferner kann man Träger, wie Asbest, benutzen. Das CO kann auch während der Rk. durch Einw. von H₂ auf CO₂ erzeugt werden, so daß es in dem ursprünglichen Gasgemisch teilweise oder ganz durch CO₂ ersetzt sein kann. Ferner kann dieses H₂-reiche KW-stoffe, wie CH₄, N₂ u. dergleichen enthalten. Die innezuhaltenden Temp. liegen zwischen 300 u. 600°, bei besonders akt. Massen auch unter 300°. Der Druck wird zweckmäßig über 50 at. gehalten. Der entstandene CH₃OH, der auch andere O₂-haltige organ. Verbb. enthalten kann, wird ohne Aufhebung des Druckes durch Kühlung, z. B. in mit Raschigringen gefüllten Türmen, oder durch Waschung mit W. oder anderen Fl. abgeschieden. Folgende Beispiele sind angegeben: Ein 75 Teile H₂ u. 25 Teile CO enthaltendes Gasgemisch wird unter 500—1000 at. Druck bei 550° über Kalikalk oder ein Gemisch gleicher Teile KOH u. Al₂O₃ geleitet. Das austretende Gasgemisch scheidet beim Abkühlen unter Druck eine aus CH₃OH, neben geringen Mengen anderer Alkohole u. oft etwas W., jedoch keine öligen Beimengungen enthaltende Fl. ab. — Beim Strömen eines 22% CO, 3% CO₂, 71% H₂ u. 4% N₂ enthaltenden Gasgemisches unter 180 at. Druck bei 520° über MgCrO₄ oder eine gekörnte Mischung von PbO u. Al₂O₃ mit etwas KOH scheiden sich beim Abkühlen reichliche Mengen von Alkoholen, besonders CH₃OH, ab. — CH₃OH als Hauptprod. entsteht auch beim Überleiten eines Gemenges von 20% CO, 3% CO₂, 4% CH₄ u. C₂H₆, 70% H₂ u. 3% N₂ unter 800 at. Druck bei 350 bis 400° über MgO oder ZnO u. KOH oder RbOH bezw. deren Carbonate. — Gute Aus-

beuten an CH_3OH erhält man ferner beim Überleiten eines Gasgemenges von 90 Teilen H_2 u. 10 Teilen CO über ein inniges Gemisch von Cu u. Al_2O_3 , durch Anzünden einer Mischung von CuO u. Al -Pulver an der Luft oder in indifferenten Atmosphäre gewonnen. — Als Katalysatoren lassen sich auch Gemische von K -, Cs - oder Rb -Verbb. mit z. B. den Oxyden des U , Al , Cr , Mn , Ce , La , Th , Zr oder Y , ferner Gemische oder Verbb. von ZnO mit CuO , Al_2O_3 , BaO , seltenen Erden, Cr_2O_3 , MgO , Mo -Oxyd, Mn_2O_3 , Ta -Oxyd, Ti -Oxyd, Vanadinsäure, W -Oxyd, oder Sb -Oxyde mit BeO , oder Th -Oxyd-haltige W -Fäden oder metall. Mo oder Tl mit Al_2O_3 -Gehalt verwenden. Ein gut wirksamer Katalysator entsteht schließlich beim Eintragen von ZnO , Mn_2O_3 oder den Oxyden des Tl , Ce , U , Th , Zr , in geschmolzenes $K_2Cr_2O_7$, weiterem Erhitzen, Ausgießen auf Metallbleche, Zerkleinern, gegebenenfalls Auslaugen des KOH mit W . oder Red . (Can. P. 251 483 vom 7/11. 1923, ausg. 7/7. 1925. E. P. 229 714 vom 23/8. 1923, ausg. 26/3. 1925. F. P. 571 354 vom 1/10. 1923, ausg. 16/5. 1924. D. Priorr. 22/2. u. 19/3. 1923. Oe. P. 101 331 vom 26/9. 1923, ausg. 26/10. 1925. D. Priorr. 22/2. u. 19/3. 1923. Schwz. P. 107 200 vom 26/9. 1925, ausg. 16/10. 1924. D. Priorr. 22/2. u. 19/3. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: **Mathias Pier**, Heidelberg, **Martin Müller-Cunradi**, **Gustav Wietzel** und **Karl Winkler**, Ludwigshafen a. Rh., *Katalytische Darstellung eines Methylalkohol enthaltenden Produktes aus Oxyden des Kohlenstoffes*. Gemische von CO oder CO_2 u. H_2 werden bei höheren Temp. u. Drucken mit geeigneten Katalysatoren behandelt. Die zur Umsetzung dienenden Gasgemische müssen nicht nur von den gewöhnlichen Kontaktgiften, sondern auch von den flüchtigen Fe -Verbb. vollständig befreit sein. — Der Reinigung der Gase geht zweckmäßig eine Behandlung mit Dampf in Ggw. von Kontaktmassen voraus. — Das Verf. ermöglicht die Verwendung der verschiedensten techn. Gase. Zweckmäßig soll in ihnen der Gehalt an H_2 den an CO überwiegen. Man kann z. B. *Wassergas* mit 40% CO , 55% H_2 , 4% N_2 u. 1% KW -stoffen, oder *Kohlendestillationsgase*, wie *Leuchtgas*, *Kokereigas*, *Tiefemperaturgas* oder Gemische, denen man gegebenenfalls fehlende Bestandteile, wie H_2 oder CO zusetzen oder überschüssige Mengen daraus entfernen kann, bis die gewünschte Zus., z. B. auf 1 Vol. CO 3—4 Voll. H_2 , erreicht ist. Nachdem die Hauptmenge der Verunreinigungen sowie ungesätt. u. aromat. KW -stoffe in üblicher Weise abgeschieden sind, läßt man COS u. andere organ. S -Verbb. durch akt. Kohle absorbieren oder zers. sie mit Natron- oder Kalikalk. Ferner kann man die Gase in der Hitze über eine alkal. M . oder mit Wasserdampf gemischt über einen zur teilweisen Umsetzung des CO mit W -Dampf zu CO_2 u. H_2 geeigneten Katalysator leiten, wobei die organ. S -Verbb. unter B . von leicht entfernbarem H_2S zers. werden. Zur völligen Befreiung der Gase von Fe -Carbonyl leitet man sie durch eine Schicht einer für Fe -Carbonyl besonders aufnahmefähigen akt. Kohle oder führt sie in der Hitze über eine Cu -haltige M . oder einen Vorkontakt u. entfernt den gegebenenfalls entstandenen Fe -Nebel durch Filter. Die Reinigung des Gasgemisches kann unter gewöhnlichem Druck oder nach erfolgter Kompression bewirkt werden. Die verwendeten Katalysatoren werden ebenfalls zweckmäßig von S u. anderen schädlichen Bestandteilen frei gehalten, wengleich bei einem Gehalt der Katalysatoren an starken Basen oder solche bildenden Elementen geringe Mengen S , Cl_2 , P , As , meist nicht oder nur wenig schädlich wirken. Zwecks Verhinderung erneuter Verunreinigung der gereinigten Gase durch flüchtige Fe -Verbb. überzieht man den Reaktionsraum sowie metall. Teile in ihm mit gegen CO widerstandsfähigen Stoffen, wie Cu . Als Hauptprod. entsteht bei dem Verf. CH_3OH neben anderen O_2 -haltigen organ. Verbb. (Can. P. 251 485 vom 7/11. 1923, ausg. 7/7. 1925. E. P. 228 959 vom 23/8. 1923, ausg. 12/3. 1925. F. P. 571 285 vom 29/9. 1923, ausg. 14/5. 1924. D. Priorr. 5/4. u. 11/4. 1923. Schwz. P. 107 391 vom 26/9. 1923, ausg. 16/10. 1924. D. Prior. 5/4. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

S. Karpen & Bros, Chicago, Illinois, übert. von: **Carnie B. Carter** und **Albert E. Coxe**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Alkoholen*. Monohalogenierte KW-stoffe werden mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten, bezw. Erdalkalihydroxyden, W. u. geringen Mengen eines Alkohols auf ca. 100° unter Druck u. unter zeitweiser Entfernung von Alkohol aus dem Reaktionsgemisch, derart, daß die Konz. des Alkohols in der Mischung unterhalb 20% liegt, erhitzt. — Die gleichzeitige B. von Äthern wird so wesentlich zurückgedrängt. Z. B. wird CH_2Cl_2 mit einer Lsg. von NaOH in 5%ig. CH_3OH 1 Stde. unter Druck auf 100° erhitzt. Beträgt der Gehalt an CH_3OH in der Lsg. 10—15%, so wird abdest. u. das Gemisch von CH_3OH u. *Dimethyläther* in üblicher Weise fraktioniert. (A. P. 1 566 818 vom 28/8. 1922, ausg. 22/12. 1925.) SCH.

S. Karpen & Bros., Chicago, Illinois, übert. von: **Carnie B. Carter**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Methylal*. Man läßt ein Gemisch von CH_2Cl_2 , CH_3OH u. Alkalihydroxyd bei Temp. oberhalb 60° aufeinander einwirken. — Z. B. werden CH_3OH , NaOH u. CH_2Cl_2 ca. 40 Min. unter Druck auf 100—125° erhitzt, worauf man das in einer Ausbeute von ca. 85% entstandene *Methylal* $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ in geeigneter Weise aus dem Reaktionsgefäß entfernt. (A. P. 1 566 819 vom 26/7. 1924, ausg. 22/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Elektrizitätswerk Lonza, Basel, Schweiz, *Herstellung von Metaldehyd*. Man behandelt *Acetaldehyd* mit solchen Katalysatoren, die bei Verwendung des Metaldehyds zu Brennstoffzwecken restlos verflüchtigt werden oder auf den Metaldehyd in der Kälte keine schädliche Wrkg. ausüben. — Solche Katalysatoren sind Salze organ. Basen mit starken Säuren, O_2 -haltige organ. Verb., die mit Halogenwasserstoffsäuren Oxoniumsalze liefern, Ammoniumsalze oder andere anorgan. Derivv. des NH_3 , wie z. B. NH_4Br , Hydrazinchlorhydrat, Pyridinbromhydrat, Harnstoffchlorhydrat, Diphenylthioharnstoffbromhydrat, Halogenhydrate von Alkylaminen u. des $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$, Pyridinperbromid, Tetraäthylammoniumtrichlorid, tribromessigsäures Chinolin, das Chlorhydrat des Anisaldehyds, das Bromhydrat des Benzalacetophenons, Thiophen, Salze des Hydroxylamins oder der Nitrilotrisulfosäure mit starken Säuren. Zweckmäßig verwendet man den CH_3CHO u. die Katalysatoren in wasserfreiem Zustand u. setzt zur Begünstigung der Wrkg. der letzteren einen kleinen Überschuß einer starken Säure zu. Die Ausbeuten an *Metaldehyd* sind so sehr gut. Das Verf. bietet den Vorteil, daß der mit diesen Katalysatoren hergestellte Metaldehyd *Preßlinge* liefert, die sich bei der Verbrennung nicht mit einer Schicht kohligter Stoffe bedecken, wodurch die restlose Verbrennung des Metaldehyds selbst behindert würde. (F. P. 587 261 vom 1/9. 1924, ausg. 15/4. 1925. D. Prior. 23/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Carbide and Carbon Chemicals Corporation, New York, V. St. A., *Herstellung von reinem Crotonaldehyd*. Man erhitzt reines oder CH_3CHO u. Salze enthaltendes *Aldol* unter etwas vermindertem Druck, unter Luftausschluß auf 165° nicht wesentlich übersteigende Temp. — Das *Aldol* muß in einer indifferenten Gasatmosphäre, wie N_2 oder C_2H_2 , hergestellt u. gelagert sein u. in das Reaktionsgefäß ebenfalls unter möglichstem Luftausschluß übergeführt werden. Während der Erhitzens leitet man in den Kessel Dampf oder N_2 , wodurch gleichzeitig der gebildete *Crotonaldehyd* entfernt wird. Die austretenden Dämpfe werden ebenfalls unter Luftausschluß gesammelt, kondensiert u. das Kondensat fraktioniert. Der so gewonnene reine *Crotonaldehyd* eignet sich besonders zur Hydrierung u. liefert hierbei höhere Ausbeuten an *Butyraldehyd* u. *n-Butylalkohol* als der in üblicher Weise dargestellte. (E. P. 242 521 vom 31/3. 1925, ausg. 3/12. 1925. F. P. 595 962 vom 31/3. 1925, ausg. 13/10. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

The Commercial Solvents Corporation, Terre Haute, Indiana, übert. von: **Clarence W. Hancock**, Peoria, Illinois, V. St. A., *Herstellung von Buttersäure*. Man versetzt fl. *Butylaldehyd* mit *Mn-Butyrat*, verteilt die kolloidale Lsg. über einer M. mit großer Oberfläche u. leitet durch die M. bei 21—40° solange ein freien O_2 ent-

haltendes Gas, bis der größte Teil des Aldehyds zu Buttersäure oxydiert ist. (Can. P. 249 868 vom 30/5. 1924, ausg. 19/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Lösungen von Blausäure*. Gasförmige CNH wird in wss. Lsgg. geleitet, welche CaO u. Alkalisulfat unter solchen Bedingungen enthalten, daß sich kein Doppelsalz von Alkalisulfat u. Ca abscheidet. Hierzu wird entweder bei Temp. von höchstens 15° gearbeitet, oder die Konz. des Alkalisulfats niedrig gehalten. (E. P. 245 152 vom 23/12. 1925. Auszug veröff. 17/2. 1926. Prior. 23/12. 1924.) KÜHLING.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: **Clarence G. Derick, Thomas H. Leaming und Walter M. Ralph**, Buffalo, New York, V. St. A., *Herstellung von 2-Amino-1-methoxy-4-methylbenzol*. Man gibt bei ca. 40 bis 50° zu einem Gemisch von 4-Methyl-2-nitro-1-oxybenzol, Dimethylsulfat u. W. allmählich eine wss. NaOH-Lsg. u. erhitzt das entstandene 4-Methyl-2-nitro-1-methoxybenzol mit einer wss. Lsg. von Na₂S₂ bezw. Na₂S u. S. — Bei der Red. des Nitromethyläthers ist es wesentlich, die Na₂S₂-Lsg. allmählich zu der h. wss. Suspension des Nitromethyläthers zufließen zu lassen, um eine heftige Rk. zu vermeiden. Nach beendeter Red. wird mit Wasserdampf dest., wobei das 2-Amino-1-methoxy-4-methylbenzol, F. 48—50°, rein u. in guter Ausbeute erhalten wird. (A. P. 1 564 214 vom 9/3. 1920, ausg. 8/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Karl Friedrich Schmidt, Heidelberg, *Herstellung von Derivaten des hypothetischen Imins, einschließlich von Aminen und deren Substitutionsprodukten*. Man behandelt KW-stoffe oder deren Derivv., wie Aldehyde oder Ketone, mit N₃H in Ggw. von konz. Mineralsäuren. (Hierzu vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 704; C. 1924. I. 2603.) — Folgende Beispiele sind angegeben: Rührt man eine Lsg. von N₃H in Bzl. kräftig bis zur Beendigung der N₂-Entw. mit wenig konz. H₂SO₄ oder sirupöser H₃PO₄, so erhält man *Anilin*. — Analog erhält man aus *p-Xylol* das 2-Amino-1,4-dimethylbenzol (*p-Xylidin*). — Aus *Acetaldehyd*, N₃H in äth. Lsg. u. konz. H₂SO₄ unter Eiskühlung entstehen 64% *Acetonitril*, Kp. 79°, u. 20% *N-Methylformamid*. — *Benzaldehyd* wird durch in Bzl. gel. N₃H u. konz. H₂SO₄ unter Kühlung in 70% *Benzonitril*, Kp. 189—193°, u. 13% *Formanilid*, Kp. 278—282°, übergeführt. Bei Anwendung größerer Mengen konz. H₂SO₄ überwiegt die Menge des *Formanilids*. — *Aceton* gibt mit N₃H in Ggw. eines starken Überschusses an konz. Säure quantitative Ausbeuten an *N-Methylacetamid*. — *Benzophenon* mit in Bzl. gel. N₃H in Ggw. konz. H₂SO₄ ebenfalls quantitativ *Benzanilid*, aus A. Krystalle, F. 180°. — Tropft man eine Lsg. von *cyclo-Hexanon* u. N₃H in Bzl. langsam in mit Bzl. überschichtete konz. H₂SO₄ unter Eiskühlung, so hört die N₂-Entw. nach Beendigung des Eintragens der benzol. Lsg. auf. Die saure Schicht scheidet nach dem Verd. mit Eiswasser u. vorsichtigem Neutralisieren mit konz. NaOH-Lsg. ein Öl ab, das nach Aufnahme in Chlf. u. Abdest. des letzteren als in allen Lösungsm. II. Sirup zurückbleibt. Man verd. diesen mit W. u. fällt das als Nebenprod. entstandene α,β -*cyclo-Pentamethylentetrazol* mit gesätt. HgCl₂-Lsg. aus, behandelt das Filtrat mit H₂S u. dampft es ein. Der Rückstand wird entweder durch Dest. oder Umkrystallisieren gereinigt. Man erhält so reines ϵ -*Leucinlactam*, F. 65°. (A. P. 1 564 631 vom 8/5. 1925, ausg. 8/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Philip A. Kober, Hastings-upon-Hudson, New York, V. St. A., *Herstellung des Natriumsalzes der 4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenobenzolmonoformaldehydsulfoxylsäure in reiner Form*. Eine wss. Suspension von *Diaminodioxyarsenobenzol* wird mit der berechneten Menge 2-n. NaOH gel. u. die Lsg. bei Temp. unterhalb 20° mit einer wss. Lsg. von *formaldehydsulfoxylsaurem Na* versetzt. Nach 1/2 std. Stehen wird mit 5-n. HCl bis zur kongosauren Rk. versetzt, wobei die freie *Formaldehydsulfoxylsäure* ausfällt. Der filtrierte u. mit dest. W. gewaschene Nd. wird mit W. zu einer dicken, gleichmäßigen Paste angeschlämmt u. mit einer zur vollständigen Lsg. unzureichenden

Menge gesätt. Na₂CO₃-Lsg. versetzt. Man filtriert die neutrale Lsg. von dem ungel. Anteil ab, zweckmäßig durch Watte, u. verdampft im Vakuum von 2—10 mm Hg-Druck bei 58—80° zur Trockne. Man erhält ein von überschüssigem freiem Alkali, von A. u. S-haltigen tox. Verunreinigungen freies Prod., das in zugeschmolzenen, mit indifferenten Gasen gefüllten Ampullen aufbewahrt wird. (A. P. 1 564 859 vom 12/4. 1920, ausg. 8/12. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Philip A. Kober, Hastings-upon-Hudson, New York, V. St. A., *Herstellung der Chlorhydrate des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzols in reiner Form.* 3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzol wird in W. suspendiert u. in 2-n. NaOH gel. Zu der Lsg. gibt man sd. W. u. soviel 5-n. HCl, daß die gesamte Base gefällt wird. Der Nd. wird filtriert u. mit dest. W. gewaschen, wobei er frei von S-haltigen Verunreinigungen erhalten wird. Man verreibt zu einem steifen Brei u. gibt eine zur vollständigen Lsg. unzureichende Menge 5-n. HCl hinzu. Die entstandene Lsg. des *Monochlorhydrats* wird durch Watte filtriert u. entweder im Vakuum unter 2—10 mm Hg-Druck bei 50—80° zur Trockne eingedampft, das beständige, gelbe, pulverförmige Prod. ist in W. etwas leichter l. als das *Dichlorhydrat*, oder durch Zugabe der berechneten Menge 5-n. HCl in das *Dichlorhydrat* übergeführt, das ebenfalls im Vakuum zur Trockne eingedampft wird. Das Verf. vermeidet völlig die Verwendung von A. oder Ä. als Fällungsmittel, so daß weniger tox. Prodd. erhalten werden. (A. P. 1 564 860 vom 12/4. 1920, ausg. 8/12. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

The Wellcome Foundation Ltd. und William Herbert Gray, London, *Darstellung eines Derivates der p-Aminophenylstibinsäure.* Das Na-Salz der p-Aminophenylstibinsäure wird in wss. alkal. Lsg. mit Glucose behandelt. — Z. B. wird *p-acetylaminophenylstibinsäures Na* bis zur völligen Verseifung mit 5%ig. NaOH-Lsg. erhitzt. Nach dem Filtrieren wird mit CH₃CO₂H schwach angesäuert, der Nd. abfiltriert, sorgfältig mit W. ausgewaschen u. in einem Gemisch von 10%ig. NaOH u. 40%ig. wss. *Glucoselsg.* gel. Nach 3-tägigem Stehen wird das Gemisch genau mit konz. HCl neutralisiert u. in 96%ig. A. eingegossen. Nach 1-std. Stehen wird das ausgefallene Na-Salz des *Glucosids der p-Aminophenylstibinsäure* der Zus. C₃₀H₄₀O₂₂·N₃Sb₃Na filtriert, erst mit 50%ig., dann mit 96%ig. A. gründlich ausgewaschen u. über H₂SO₄ im Vakuum getrocknet. Es ist ein schwach gelbliches, in W. mit neutraler Rk. ll. Pulver, an der Luft ziemlich beständig, wird jedoch besser in einer N₂-Atmosphäre in zugeschmolzenen Röhrchen aufbewahrt u. findet gegen *Kala-Azar* u. andere *Tropenkrankheiten* therapeut. Verwendung. (E. P. 234 677 vom 12/8. 1924, ausg. 25/6. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: **Homer W. Hillyer**, Farmington, Connecticut, V. St. A., *Herstellung von Alkalisalzen aromatischer Sulfosäuren.* Man behandelt wss. Lsgg. von Ca-Salzen arom. Sulfosäuren der Benzolreihe mit NaCl, KCl oder NH₄Cl in solchen Mengen, daß nicht nur eine Umsetzung der Ca-Salze, sondern auch Fällung oder Krystallisation der entstandenen Alkalisulfonate aus der wss. Lsgg. erfolgen kann. — Das Verf. vermeidet die Verwendung starker Säuren zur Zers. der Ca-Salze bezw. diejenige von Na₂CO₃ u. die Entfernung des unl. CaCO₃ aus den Lsgg. der Alkalisulfonate. Aus den neutralen oder nahezu neutralen Lsgg. der Ca-Sulfonate erhält man vielmehr unmittelbar die festen Alkalisalze, die abfiltriert u. zur Entfernung anhaftender Ca-Salze (CaCl₂ oder unverändertem Ca-Sulfonat) mit einer konz. Alkalichloridlsg. gewaschen werden. Beispiele für die Herst. des *Na-Salzes der Benzolsulfosäure*, des *Na-Salzes der Chlorbenzol-p-sulfosäure* u. des *Na-, K-, NH₄-Salzes der 2-Nitro-1-chlorbenzol-4-sulfosäure* aus den entsprechenden Ca-Salzen sind angegeben. (A. P. 1 564 239 vom 3/1. 1920, ausg. 8/12. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Alois Erlach, Wien, *Darstellung von Hydrochinon* durch Oxydation von Anilin mittels CrO₃ in schwefelsaurer Lsg. u. darauffolgende Red. des Chinons, dad. gek

daß das bei der Oxydation entstehende Chinon durch Wasserdampfdest. im Vakuum unter Zusatz von H_3BO_3 abgeschieden u. sodann in bekannter Weise, z. B. mit SO_2 , zu Hydrochinon reduziert wird. — Z. B. wird in 25%ig. H_2SO_4 gel. *Anilin* bei 5 bis 10° mit wss. $Na_2Cr_2O_7$ versetzt u. nach 12 Stdn. bei gleicher Temp. nochmals $Na_2Cr_2O_7$ zugegeben. Nach Zusatz von H_3BO_3 u. weiteren 4 Stdn. wird das Ganze in kleinen Anteilen der Wasserdampfdest. im Vakuum unterworfen. Nachdem das ganze Reaktionsgemisch in das Destillationsgefäß eingetragen wurde, dest. man noch ca. $\frac{1}{2}$ Stde. weiter, wobei die Konz. der H_2SO_4 auf etwa 60% steigt u. das gesamte *Chinon* mit der H_3BO_3 in die Vorlage überdest. Der Temp.-Unterschied zwischen dem Blaseninnern u. der Vorlage soll 30° betragen. Der Rückstand wird nochmals mit $Na_2Cr_2O_7$ oxydiert u. dann dest. Die vereinigten wss. Destillate werden mit fl. SO_2 behandelt. Nach 1 Stde. wird die Fl. eingeeengt, wobei H_3BO_3 mit dem Wasserdampf übergeht u. erneut verwendet werden kann. Nach dem Erkalten der konz. Fl. kristallisiert das *Hydrochinon* in langen Nadeln aus u. ist nach einmaligem Umkristallisieren handelsüblich rein. Seine Ausbeute beträgt 65—80% des Anilingerichtes. Das Verf. erübrigt die Verarbeitung großer Flüssigkeitsmengen u. die bisher erforderliche Extraktion des Hydrochinons mit Ä. (Oe. P. 98 418 vom 21/4. 1923, ausg. 10/11. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Darstellung von Salicylsäure-n-butylester.* Salicylsäure wird nach den üblichen Methoden mit n. Butylalkohol verestert. — Z. B. wird eine Lsg. von *Salicylsäure* in n. *Butylalkohol* mit trockenem HCl-Gas gesätt., hierauf 3 Stdn. unter Rückfluß auf 120° erhitzt u. alsdann auf Eis gegossen. Die ölige Schicht wird mit W. u. verd. Na_2CO_3 -Lsg. gewaschen u. im Vakuum fraktioniert. Der *Salicylsäure-n-butylester*, angenehm riechendes Öl, wl. in W., l. in organ. Lösungsm., Kp. 128° , findet in der *Riechstoffindustrie* Verwendung. (F. P. 595 871 vom 27/3. 1925, ausg. 10/10. 1925. D. Prior. 11/4. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

La Industrial Resinera-Ruth, S. A., Bilbao, Spanien, übert. von: **Carl Ruder,** Nürnberg, *Darstellung eines Gemisches von Camphen und i-Bornylester aus Pinenchlorhydrat.* (Can. P. 247 784 vom 30/5. 1924, ausg. 17/3. 1925. — C. 1925. I. 1013.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Herstellung von Aminoalkylaminonaphthalinsulfosäuren.* (E. P. 230 457 vom 4/3. 1925, ausg. 29/4. 1925. D. Prior. 4/3. 1924. — C. 1925. II. 1807 [A. P. 1 543 569].) SCHOTTL.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: **Walter M. Ralph,** Buffalo, New York, V. St. A., *Herstellung von 4-Nitro-1-acetylamidonaphthalin-6(7)-sulfosäure.* Ein Gemisch von *1-Acetylamidonaphthalin-6-* u. *-7-sulfosäure* (= Acetyl-Clevesäure) wird in schwefelsaurer Lsg. mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt u. das Nitroprod. in eine wss. Lsg. von Na_2CO_3 , dessen Menge zur Neutralisation der Nitrosulfosäure ausreicht, eingetragen. — Z. B. wird trockene 100%ig. *1-Aminonaphthalin-6(7)-sulfosäure* mit Eg. u. Na-Acetat 24 Stdn. unter Rückflußkühlung u. Rühren bis zur Beendigung der Acetylierung erhitzt, hierauf die überschüssige CH_3CO_2H abdest. u. der Kesselfrückstand abgelassen, abgekühlt u. erstarren gelassen. Das Prod. enthält höchstens 1—2% unacetylierten Ausgangsstoff. Das Na-Salz der so entstandenen *1-Acetylamidonaphthalin-6(7)-sulfosäure* wird in H_2SO_4 $66^\circ B_6$ in kleinen Anteilen eingetragen u. das Gemisch bis zur Lsg. der Acetylverb. bei 15° gerührt, wozu ca. 24 Stdn. erforderlich sind. Während der letzten 4 Stdn. wird Luft durch die Lsg. geblasen, wodurch eine wesentliche Ausbeutesteigerung erzielt wird. Die durch Kühlschlangen auf 0° abgekühlte Lsg. läßt man dann in ein Gemisch von 48% konz. H_2SO_4 u. 46% HNO_3 einlaufen, wobei die Temp. 10° nicht übersteigen darf. Nach 5-std. Einlaufenlassen wird noch 1 Stde. weiter gerührt. Alsdann trägt man das Reaktionsgemisch in ein Gemisch von Na_2CO_3 , wenig W. u.

viel Eis allmählich ein, rührt andauernd bei Temp. unterhalb 20°, bis alles eingetragen ist u. dann noch weitere 24 Stdn. Hierbei scheidet sich langsam das Na-Salz der 4-Nitro-1-acetylamidonaphthalin-6(7)-sulfosäure aus, infolge der aussalzenden Wrkg. des bei der Neutralisation der H₂SO₄ entstandenen Na₂SO₄. Das Gemisch des Na-Salzes der Nitrosulfosäure u. des Na₂SO₄ wird abfiltriert, zur Entfernung des Na₂SO₄ mit wenig W. aufgerührt u. nochmals abfiltriert. (A. P. 1 566 425 vom 29/11. 1920, ausg. 22/12. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: **Orin D. Cunningham**, Buffalo, New York, V. St. A., *Herstellung von 2-Aminoanthrachinon*. Anthrachinon-2-monosulfosäure wird mit wss. NH₃ in Ggw. von BaCl₂ u. NH₄Cl unter Druck auf höhere Temp. erhitzt. — Z. B. wird das Na- oder Ba-Salz der Anthrachinon-2-sulfosäure mit BaCl₂ u. NH₄Cl sowie 23%ig. wss. NH₃ unter Rühren im eisernen Autoklaven während 18—20 Stdn. auf 180—185° erhitzt. Das überschüssige NH₃ wird abgelassen u. aufgefangen, das rohe 2-Aminoanthrachinon abfiltriert u. nacheinander mit sd. Na₂CO₃-Lsg., mit verd. HCl u. mit W. gewaschen. Die Ausbeuten betragen mehr als 82%, während bei Abwesenheit von NH₄Cl nur ca. 74% der Theorie an 2-Aminoanthrachinon erhalten werden. (A. P. 1 564 210 vom 7/6. 1921, ausg. 8/12. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

British Alizarine Company Ltd., **John Anderson** und **William Haywood Dawson**, Manchester, *Darstellung von Leuko-1,4,5-trioxyanthrachinon*. Man reduziert 1,4,5-Trioxyanthrachinon mit Na₂S₂O₄ in alkal. Lsg. — Z. B. wird das Trioxyanthrachinon in wss. NaOH gel. u. auf 40° erwärmt. Hierauf gibt man das Na₂S₂O₄ hinzu, erhöht die Temp. auf 60° u. hält hierbei bis zur vollständigen Red. Beim Eingießen der Lsg. in verd. H₂SO₄ fällt die *Leukoverb.* aus, die abfiltriert, gewaschen u. getrocknet wird. Es werden so besonders gute Ausbeuten erhalten. (E. P. 234 263 vom 6/5. 1924, ausg. 18/6. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Claude Robert Smith, Washington, und **Theodore John Dosch**, San Francisco, California, V. St. A., *Herstellung von Dipyridylen*. Na wird mit einem großen Überschuß von Pyridin behandelt, bis das gesamte Na verschwunden ist, das Gemisch unter Luftausschluß im geschlossenen Gefäß auf 110—135° erhitzt, abgekühlt, trockener O₂ oder Luft in das Gefäß eingeleitet u. das überschüssige Pyridin durch Dest. entfernt. — Z. B. läßt man Na auf trockenes Pyridin 24 Stdn. oder länger einwirken, erhitzt dann im Autoklaven unter Luftabschluß ca. 8 Stdn. auf 115° oder 2 Stdn. auf 125°, kühlt auf 90—100° ab u. leitet solange trockenen O₂ oder Luft in den Autoklaven, bis die Farbe der Mischung von blau nach braun umgeschlagen ist. Hierauf wird das überschüssige Pyridin abdest. u. das Gemisch von Dipyridylen u. NaOH in üblicher Weise getrennt. Das in einer Ausbeute von ca. 90% erhaltene Gemenge von hauptsächlich 2,2'-, 3,3'- u. 3,4'-Dipyridyl neben wenig 4,4'-Dipyridyl findet an Stelle von Nicotin als *insecticides Mittel* Verwendung. (E. P. 228 849 vom 5/8. 1924, ausg. 8/4. 1925. *Canad. Prior.* 8/2. 1924. F. P. 579 456 vom 5/3. 1924, ausg. 17/10. 1924. *Canad. Prior.* 8/2. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: **Hermann Fritzsche** und **Paul Schädeli**, Basel, Schweiz, *Oxynaphthylsubstitutionsprodukte des 1,3,5-Triazins*. (A. P. 1 566 742 vom 26/3. 1925, ausg. 22/12. 1925. — C. 1925. II. 780 [Schwz. P. 107 619 usw.]

SCHOTTLÄNDER.

S. Karpen & Brothers, Chicago, Illinois, übert. von: **Carnie B. Carter**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Verfahren zur Trennung von Hexamethylentetramin und Ammoniumchlorid*. Das durch Einw. von NH₃ auf CH₂Cl₂ entstandene Gemenge wird dadurch getrennt, daß es mit konz. wss. NH₃ extrahiert, wobei das NH₄Cl gel. wird, während das C₆H₁₂N₄ zurückbleibt, mit wss. verd. NH₃ gewaschen u. abfiltriert wird. (A. P. 1 566 821 vom 26/7. 1924, ausg. 22/12. 1925.)

SCHOTTL.

S. Karpen & Bros., Chicago, Illinois, übert. von: **Carnie B. Carter**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Hexamethylentetramin und Ammoniumchlorid*. Man erhitzt ein Gemisch von CH_2Cl_2 mit einem großen Überschuß von wss. NH_3 (300—400% der theoret. erforderlichen Menge) unter mäßig erhöhtem Druck bis zur völligen Umsetzung auf 100°, gibt die Fl. in einen gekühlten Behälter u. übersättigt mit NH_3 -Gas. Der Nd. von $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ wird abfiltriert, gewaschen u. getrocknet. Aus der Mutterlauge dest. man das NH_3 ab, kühlt die Fl., wobei die Hauptmenge des NH_4Cl ausfällt u. abfiltriert wird. Man wäscht u. trocknet den Nd. u. dampft aus dem Filtrat einen Teil des W. ab, worauf man die Lsg. von NH_4Cl u. etwas $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ in einem neuen Ansatz als Lösungsm. für das CH_2Cl_2 wieder verwendet. (A. P. 1566 822 vom 26/7. 1924, ausg. 22/12. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Julius Obermiller, *Einige Bemerkungen über den farbaufhellenden Einfluß von Sulfoxygruppen bestimmter Stellung bei Azofarbstoffen*. Zu den Arbeiten von WÄNNER (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 513; C. 1925. II. 1095) teilt Vf. mit, daß er auch in verschiedenen Fällen *hypsochrome Wirkung* bei der Einführung von Sulfoxygruppen (= Sulfogruppen) in Azofarbstoffe beobachtet hat. Mono-, Dis- u. Trisazofarbstoffe, die als Endkomponente die β -Naphthol-6-sulfonsäure (Schäffersche Säure) trugen, waren stets etwas aufgehellter, als wenn sie mit dem nicht sulfonierten β -Naphthol abschlossen. Hiernach wirkt die Sulfogruppe in der 6-Stellung des β -Naphthols hypsochrom. Entsprechend sind die Azofarbstoffe mit der β -Naphthol-6,8-disulfonsäure (G-Säure) etwas aufgehellt gegenüber den Azofarbstoffen mit der β -Naphthol-8-sulfonsäure (Croceinsäure). (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1044. 1925. München-Gladbach.)

ZANDER.

B. Brauner, *Farben für die Zuckerfabriken*. Vf. erörtert die Verwendung von Farben als Schutzanstriche in den Zuckerfabriken vom techn. u. wirtschaftl. Standpunkte aus beim Einkauf u. bei der Verwertung. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 50. 173—76. 181—83. Prag.)

RÜHLE.

Marthe Madeleine Labitte, Seine, Frankreich, *Gauffrieren und Bedrucken von Watte und ähnlichen Stoffen*. Die in Stücke geschnittene Watte wird auf ein Weidengeflecht gelegt u. zur Verminderung des Gummigehaltes in einem Verdampfer mit einer 90%ig. Lsg. von A. auf etwa 90° erhitzt; nach dem Trocknen unter Luft- u. Lichtabschluß werden die Stücke mit einer Mischung aus 300 g calc. Magnesia, 200 g Talk, 200 g fein pulverisierter, weißer Seife u. 300 g Stärke auf beiden Seiten eingestäubt; man gauffriert dann durch Pressen bei etwa 90°, die Stücke werden dann auf dem Weidengeflecht getrocknet, zur Erzeugung von farbigen Drucken verwendet man mit Eiweiß angeriebene Farbstoffe. (F. P. 596 066 vom 26/1. 1925, ausg. 15/10. 1925.)

FRANZ.

Société d'Exploitation des Procédés Escaich, Paris, *Färben und Bedrucken mit anorganischen Farbstoffen*. (Holl. P. 14 068 vom 20/11. 1923, ausg. 15/12. 1925. — C. 1925. I. 1654.)

FRANZ.

Miltiade Vassiliou, Seine, Frankreich, *Nachahmen von Breitschwanzpelzen*. Weißgare, gereinigte Antilopen- oder Gazellenfelle werden schwarz gefärbt, mit Eiweiß oder Chromgelatine appretiert u. getrocknet, hierauf werden die Haare mit einer Bürste oder einer geeigneten Vorr. in die gewünschte Richtung gebracht u. gauffriert. (F. P. 595 292 vom 20/1. 1925, ausg. 30/9. 1925.)

FRANZ.

Valentin Andrianoff, Seine, Frankreich, *Mischung zur Erzeugung von Reliefmustern auf Gewebe, Papier, Leder oder anderen biegsamen Stoffen*. Man vermischt eine Lsg. von Kautschuk in einem rasch verdunstenden Lösungsm. mit Öllack, Leinölfirnis u. Zinkweiß. Der Mischung kann man einen Farbstoff zusetzen oder man bringt den

Farbstoff nach dem Auftragen der Mischung auf das Gewebe durch Aufstäuben auf; die aufgetragenen Muster werden nach dem Trocknen nicht rissig u. brechen nicht. (F. P. 596 720 vom 15/4. 1925, ausg. 30/10. 1925.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, übert. von: **Wilhelm Herzberg**, Berlin-Wilmersdorf, und **Gerhard Hoppe**, Berlin-Treptow, *Farbstoffe*. (A. P. 1 556 326 vom 12/12. 1924, ausg. 6/10. 1925. — C. 1926. I. 1050.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: **Oscar Kaltwasser**, Berlin, **Hans Oehrn**, Charlottenburg, und **Hermann Kirchhoff**, Berlin-Lichterfelde, *Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen*. (D. R. P. 423 091 Kl. 22a vom 29/7. 1924, ausg. 18/12. 1925. — C. 1926. I. 1047.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Richard Stüsser**, Köln-Deutz, *Disazofarbstoffe*. (A. P. 1 560 949 vom 15/4. 1924, ausg. 10/11. 1925. — C. 1924. II. 2424.) FRANZ.

Graselli Dyestuff Corporation, New York, V. St. A., übert. von: **Georg Kränzlein**, **Martin Corell** und **Robert Sedlmayr**, Höchst a. M., Deutschland, *Anthrachinonfarbstoffe*. (A. P. 1 564 584 vom 27/9. 1923, ausg. 8/12. 1925. — C. 1924. I. 710.) FR.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: **Bertram Mayer** und **Jakob Würzler**, Basel, Schweiz, *Indigoide Farbstoffe*. (A. P. 1 561 560 vom 4/1. 1924, ausg. 17/11. 1925. — C. 1924. II. 1027.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: **Arthur Lüttringhaus**, **Hugo Wolff**, Mannheim und **Heinrich Neresheimer**, Ludwigshafen a. Rh., *Benzanthronderivate und Küpenfarbstoffe*. (A. P. 1 564 423 vom 26/4. 1923, ausg. 8/12. 1925. — C. 1924. I. 448.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, übert. von: **Louis Haas**, Paris, Frankreich, und **Emil Reber**, Basel, Schweiz, *Schwefelfarbstoffe*. (A. P. 1 565 736 vom 7/5. 1923, ausg. 15/12. 1925. — C. 1924. I. 2013.) FRANZ.

Wilhelm Eberlein, Kochel, *Farblacke*. (Schwz. P. 112 606 vom 4/8. 1923, ausg. 2/11. 1925. — C. 1925. II. 1392 [D. R. P. 415 203].) KÜHLING.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Jean-Ch. Bongrand, *Die Arbeiten über den Kautschuk und seine Industrie. Ein Betätigungsfeld für die Chemiker in Frankreich*. Vf. gibt zunächst einen Abriss der Geschichte des Kautschuks u. seiner Anwendungen, bespricht sodann den Übergang zur Plantagenwirtschaft. Es wird die Gewinnung u. Bearbeitung des Kautschuks auf den Plantagen geschildert. Sodann werden die Arbeiten über die physikal. u. chem. Eigenschaften des Kautschuks besprochen. Dabei wird der Einw. der Halogene, der salpetrigen Säure, der Reduktionsmittel u. der Metalle kurz gedacht. Es folgen Ausführungen über die Vulkanisation u. die Vulkanisationsbeschleuniger, über die Kautschukwarenfabrikation u. die Verwendung von nicht koagulierteem Latex, sowie über die industrielle Kautschuksynthese. (Chimie et Industrie 14. 823—38. 1925.) ACK.

H. Pohle, *Kautschuk als Dispersionsmittel*. Der an Modellvers. festgestellte Feinheitsgrad aus verschiedenen Füllstoffen weicht in der Praxis wegen der „Pakungseinheit“ der verschiedenen Füllstoffe stark ab. Füllstoffe, welche mit Kautschuk die höchst dispersen Systeme geben, neigen im trockenen Zustand zur B. großer Sekundärteilchen (Zusammenbacken). — Nähere Best. der Dispersionszustände ist möglich durch Messung der Lichtadsorption in dünnen Schichten. Man kann damit auch den Mischungsprozeß verfolgen. Vf. ist nicht der Ansicht GREIDERS, der die Festigkeit durch Koagulation bei der Vulkanisation erklärt. Es kann nämlich keine Verschiebung der Lichtadsorption durch Vulkanisation festgestellt werden. (Kolloid-Ztschr. 38. 75—76. Hannover.) LASCH.

O. de Vries, *Das spezifische Gewicht von Hevea latex. Einige weitere Angaben über Latex mit niedrigem Kautschukgehalte und einem höheren spezifischen Gewichte als*

Wasser. Die älteren Literaturangaben über Latex mit D. über 1 sind sämtlich als unrichtig anzusehen. Eine D. höher als 1, kommt jedoch vor, wenn durch das Zapfsystem oder andere physiolog. Faktoren der Kautschukgehalt unter 17% sinkt. Angabe eines Beispiels (D. 1,004, Kautschuk 14%) . Die D. läßt sich nach der Mischungsregel (Serum 1,020, Kautschuk 0,914) berechnen. (Archief Rubberecultuur Nederland-Indie 10. 1—14 [15—23] Buitenzorg.)

GROSZFELD.

St. Reiner, *Einfluß der Korngröße auf die Aceton-Extraktionszeit*. Nach der Anschauung von SPENCE u. SCOTT dauert die Extraktion des Harzes aus Kautschuk mit Aceton sehr lange. Vf. untersucht diese Verhältnisse bei Para verschiedener Korngröße (Durchmesser der Scheibchen von 18,1—6,8 mm). Von Wichtigkeit ist die gleichmäßige Strömungsgeschwindigkeit des Acetons u. die Anwendung eines Rührwerks bei der Extraktion. Mit abnehmender Korngröße stellt sich das Gleichgew. schneller ein, so daß bei entsprechend kleiner Korngröße des zu extrahierenden Kautschuks weniger als die bisher üblichen 8—10 Stdn. Extraktionszeit nötig sind. (Kautschuk 1926. Januar 5—6.)

EVERS.

H. L. Curtis und **A. T. Mc Pherson**, *Dielektrizitätskonstante, Leistungsfaktor und Widerstand von Kautschuk und Guttapercha*. Vff. untersuchen Kautschuk u. Guttapercha auf DE., Leistungsfaktor u. Widerstand. Sie finden, daß die DE. bei Kautschuk um den Wert 2,4 schwankt, bei Guttapercha etwa zwischen 2,56 bis 3,01 je nach Harzgehalt. Die dielekt. Verluste, gemessen durch den Leistungsfaktor, schwanken bei guten Kautschuksorten u. Guttapercha nur wenig. Der Widerstand bei Kautschuk liegt in der Größenordnung 10^{14} Ohm, bei Guttapercha ebenso u. steigt nur für gereinigte um eine Zehnerpotenz an.

Bei Vulkanisaten beobachten sie mit zunehmendem S-Gehalt ein Ansteigen der DE. bis zu einem Gehalt von 8% S; ähnlich verhält sich der Leistungsfaktor, während der Widerstand annähernd konstant bleibt. Füllstoffe erhöhen die DE. erheblich, ebenso den Leistungsfaktor. Besonders hervorgehoben seien: Gasruß, Bleiglatte, ZnO u. Se. Quarz hat eine schwache Wrkg., erhöht dafür aber den Widerstand. Die Einw. von H₂O auf Vulkanisate erhöht die DE. ebenfalls, der Leistungsfaktor steigt bis zu einem Maximum, geht aber dann nahezu auf seinen Anfangswert zurück, während der Widerstand mit steigender Einw. fällt.

Vff. ziehen aus ihren Beobachtungen den Schluß, daß Gummiisolierung für Seekabel der Guttaperchaisolierung überlegen ist. Die App. u. Meßmethoden, mit denen die Resultate gewonnen wurden, sind am Anfang der Arbeit eingehend beschrieben. (Department of Commerce. Technologic Papers of the Bureau of Standards. 19. No. 299. 54 Seiten. 1925.)

EVERS.

—, *Die elektrischen Eigenschaften von Kautschuk und Guttapercha*. Gekürzte Mitteilung der Unters. über die elektr. Eigenschaften des Kautschuks u. der Guttapercha. (Department of Commerce. Technologic Papers of the Bureau of Standards 19. No. 299. 1925. India Rubber Journ. 71. 235—43.)

EVERS.

R. Houwink, *Neue Hartgummi-Prüfvorrichtungen in der Schopper-Maschine*. Es werden zur Prüfung der Qualität des Hartgummis einige neue Vorr. beschrieben; u. zwar ein App. zur Best. des Biegemoduls, ein App. zur Best. des Widerstandes gegen Druck u. ein App. zur Best. der Härte des Hartgummis. (India Rubber Journ. 71. 227—28.)

EVERS.

The Naugatuck Chemical Company, Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Sidney M. Cadwell**, Leonia, New Jersey, *Vulkanisationsbeschleunigung*. (A. P. 1 564 825 vom 15/5. 1922, ausg. 8/12. 1925. — C. 1925. II. 361.)

FRANZ.

Rudolf Dittmar, Graz, *Herstellung von Kautschukartikeln*. Zur Verhütung der Koagulation vermischt man Kautschukmilch mit etwa 0,1—10% Glycerin, man gibt

dann die Zusatzstoffe, wie Schwefel, ZnO, Kaolin, Cement, Gips, Zellstoffwatte, Baumwollabfallwatte usw. zu, trocknet locker u. formt u. vulkanisiert; zum Imprägnieren zieht man die Gewebe durch eine Düsenbatterie, aus der die mit Glycerin u. den erforderlichen Zusatzstoffen versetzte Kautschukmilch gleichmäßig auf das Gewebe aufgespritzt wird, nach dem Trocknen wird vulkanisiert; die mit Glycerin versetzte Kautschukmilch kann man auch auf Papier, Pappe, Mörtelbewurf, Ziegel usw. aufspritzen. (Oe. P. 99 664 vom 27/11. 1923, ausg. 10/4. 1925.) FRANZ.

Gustav Håkanson, Viskafors, Schweden, *Gemusterte Formen für die Herstellung von Weichkautschukgegenständen*. (A. P. 1 550 160 vom 23/11. 1923, ausg. 18/8. 1925. — C. 1925. II. 245.) FRANZ.

Jean Joseph Henri Frossard, Seine, Frankreich, *Kautschukmischungen*. Man vermischt Kautschuk mit etwa 10⁰/₀ Schmirgel; die Mischung dient zur Herst. von Schuhsohlen, Radreifen usw. (F. P. 586 089 vom 13/6. 1924, ausg. 14/3. 1925.) FR.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Scheunert, *Über die Vitamine und ihr Verhalten bei der Herstellung von Konserven*. Zunächst Allgemeines über die Einteilung der Vitamine. Bei der Konservierung der Nahrungsmittel ist es wichtig, die Empfindlichkeit der Vitamine gegen die hierbei möglichen Einww. zu betrachten. In Frage kommt vor allem die Einw. der Hitze auf die Vitamine, ihre Löslichkeitsverhältnisse u. ihr Verh. bei der Trocknung. Am wenigsten empfindlich ist das *Vitamin A*, das bei Anwendung nicht zu hoher Temp. (120°) unter Luftabschluß keine erhebliche Verminderung seines Gehaltes erfährt, nur bei Trocknung wird vor zu langer Ausdehnung der Heißluftbehandlung gewarnt. Bei *Vitamin B* besteht eine viel größere Empfindlichkeit gegen Temp., die über 100° liegen, u. gegen Auswaschgefahr wegen seiner Wasserlöslichkeit. Am allerempfindlichsten ist das *Vitamin C*, bei dem eine sehr leichte Oxydierbarkeit u. Wasserlöslichkeit vorhanden ist, so daß es schon beim Stehen an der Luft zerstört wird. Hier wird man daher den Verkochprozeß u. die Auslaugung möglichst vermeiden u. die Sterilisation unter strengstem Luftabschluß möglichst mild gestalten. Nur unter diesen Maßnahmen wird man die vitaminreichste Konserve erhalten. (Konserven-Ind. 13. 37—38. 46—48. 64—66.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Javillier, *Kann man die Mehle auf künstlichem Wege entfärben und reifen lassen?* Von den überhaupt in Frage kommenden gasförmigen Verb. (Cl₂, NCl₃, O₃, NOCl, nitrose Gase), Fl. (H₂O₂) u. festen Körpern (Benzoylperoxyd) darf der Gebrauch von Cl₂ u. NCl₃ nur in ganz vereinzelt Fällen zugelassen werden; jede Behandlung des Mehles ist deutlich zu kennzeichnen. (Ann. des Falsifications 18. 580—95. 1925. Paris, Landwirtschaftliches Institut.) SPLITTGERBER.

C. B. Morison und M. R. Reeser, *Kochsalz*. An Geschmacksproben wurde gefunden, daß in *Kochsalz für Backzwecke* Gehalte an CaCl₂ unter 0,6⁰/₀, an MgCl₂ bis zu 0,8⁰/₀, an MgCl₂ + CaCl₂ bis zu je 0,5⁰/₀ noch keinen bitteren Geschmack bedingten. Die zugesetzte Salzmenge betrug 1,75⁰/₀ des Mehles. In Handelssalz wurden nicht mehr als 0,15 bzw. 0,14⁰/₀ CaCl₂ bzw. MgCl₂ gefunden. (Baking Technology 5. 23—25.) G.D.

Artur Fornet, *Tabellarische Übersicht über die gebräuchlichsten Spezial-Konsumbrote*. Die Übersicht enthält Angaben über Reinigung des Korns, Art der Vermahlung, Mehlanteil, Kleianteil, Behandlung der Kleie, Lockerungsmittel, Backart, Backzeit, Farbe der Krume, Feinheitsgrad des Brotes, Lockerungsgrad u. beabsichtigten physiol. Effekt von *Kommiß-, Schrot-, Graham-, Finkler-, Schlüter-, Klopfer-, Steinmetz-, Simons-, Growitt-, Hellamin-, Wittamin-, Treydtamin-, Dreikornbrot u. Pumpernickel*. (Volksernährung 1. 105—07.) GROSZFELD.

Hanns Eckart, *Untersuchungen von Apfelsäften und Pektinerzeugnissen des Handels*. Untersuchungsergebnisse von Handelspräparaten. Der Pektingehalt nach der Calciumpektatmethode scheint heute den besten Maßstab für die Gelierfähigkeit

zu geben. Für die Beurteilung des Handelswertes spielt neben der Preisfrage die satte Gelifähigkeit im Endprod. die ausschlaggebende Rolle, daneben aber die Zus. des Extraktes. Nach der Pektinwertziffer beurteilt handelt es sich bei den techn. *Apfelsäften Nollco* u. den zugehörigen Pektinpräparaten nur um verschieden stark konz. Säfte; dagegen weisen die *Prodd. der Pomoninwerke* u. auch die amerikan. *Douglas-Präparate* eine Pektinanreicherung auf. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 50. 405—15. 1925. München, Betriebslab. der Fa. JOHS. ECKART.) GROSZFELD.

H. Eckart und **A. Diem**, *Beiträge zur Untersuchung von Fruchtsäften*. Zur richtigen Beurteilung sind außer den analyt. Untersuchungsergebnissen eine Reihe von für jede Ernteperiode fortlaufend u. systemat. zu ermittelnden Erfahrungsdaten notwendig. Angabe solcher für Himbeermuttersaft der Ernte 1925. Die *Anwendung des Refraktometers* hat sich besonders für die Praxis als Schnellmethode bewährt. (Konserven-Ind. 13. 83—85. 92—93.) GROSZFELD.

P. Martell, *Vanille und Vanillin*. Behandelt werden Gewinnung der Vanille, Behandlung der Vanilleschoten nach der Ernte, Handelsorten, Vanillingehalt, Haltbarkeit u. Verfälschungen der Vanille. Hinweis auf die Bedeutung des künstlichen Vanillins. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 50. 415—20. 1925.) GROSZFELD.

J. Prescher und **R. Claus**, *Kürzere Mitteilungen aus der Praxis*. Eine Anzahl von *Kakaofettproben* war frei von Alkali, enthielt aber, anscheinend von Natur aus, deutliche Mengen (10 mg/100 g) CaO. — Eine *angebliche Bleiweißfarbe* war eine Anreicherung von Leinöl (32,70%) mit Lithoponweiß. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 50. 429—30. 1925. Cleve.) GROSZFELD.

J. Prescher und **R. Claus**, *Die Verwendung gefritteter Glastiegel bei der Abscheidung der Digitoninsteride zwecks Prüfung von Fetten auf Phytosterin*. Die Verwendung der Tiegel erfordert folgende Abänderung des Verf.: Man fällt im Scheidetrichter mit gekürzter Abflußröhre bei 75°, läßt das klare Fett von dem sich oben ansammelnden Nd. möglichst ab, behandelt dann mit Chlf., CCl₄ oder Trichloräthylen, läßt abermals ab u. bringt dann erst den Nd. mittels Ä. auf den Tiegel (1 G 3/2 — 3) von 25 cem Inhalt. Zum Absaugen der Sterinacetatkrystalle dient besser der feinporigere Tiegel 1 G 3/5—7. Die Glasfilter bieten den Vorteil, daß man Reinigen u. Auswaschen der Ndd. besser verfolgen kann. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 50. 420—23. 1925. Cleve u. Goch, Staatl. Chem. Untersuchungsamt.) GROSZFELD.

A. Goske, *Die Bestimmung des Aschengehaltes der Mehle*. Durch Mischen von 1,5 g fein gepulvertem Bimsstein mit 0,8—1 g Mehl, Anfeuchten mit W., Trocknen u. Veraschen gelang in etwa 1/4 Stde. restlose völlig kohlefreie Veraschung. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 50. 428—29. 1925. Mülheim (Ruhr), Chem. Untersuchungsamt.) GROSZFELD.

H. Lübrig, *Über den Nachweis kleiner Mengen Arsen im Kakao*. Da Mg₂As₂O₇ glühbeständig ist, kann man 15 g Kakaopulver + 10 cem W. + 0,5 g MgO + 5 cem konz. HNO₃ eintrocknen, veraschen, mit HCl aufnehmen, mit H₂SO₄ wieder eindampfen u. dann nach MARSH prüfen. Noch 0,3 mg As in 100 g Kakao ließen sich so leicht nachweisen. Einfacher kocht man nach REINSCH 15 g Kakao mit 75 cem HCl (16%/ig) in Ggw. von Cu-Blech (1 × 4 cm) 20—25 Min., wobei As dunkel schwarze bis leicht graue Beläge bewirkt. Prüfung derselben durch vorsichtige Sublimation (Oktaeder), wie näher beschrieben wird. Die untersuchten Kakaoproben waren As-frei. (Pharm. Zentralhalle 67. 1—3. Breslau, Städt. Untersuchungsamt.) GROSZFELD.

John F. Norton und **Margaret Seymour**, *Untersuchung über Kulturmedien zur Schätzung des Bakteriengehaltes der Milch*. Vorschriftsmäßiger *Fleischextrakt-Agar*, entwässerter *Nähr-Agar* u. entwässerter *Milchpepton-Agar* erwiesen sich als etwa gleich befriedigend. Weniger bewährte sich *Ayers Milchpulver-Agar*, zumal

wegen dessen schwieriger Zubereitung. *Kalbfleisch-Aufguß* ist als Medium nicht zu empfehlen. (Amer. Journ. Publ. Health 16. 35—39. Chicago, Univ.) GROSZFELD.

Arnold R. Tankard, *Bemerkung über das Filtrierverfahren zum Messen der Schmutzstoffe in Milch*. Das hierfür übliche Verf. zum Sammeln u. Sichtbarmachen des Milchschnitzes auf einer Filterscheibe ist nicht quantitativer Art, weil nicht alle Schmutzteile durch das Filter zurückgehalten werden u. weil ein Messen oder Wägen des zurückgehaltenen Schnitzes nicht möglich ist. Das Verf. gibt nur nützliche Anhaltspunkte vorläufiger Art über den Grad der Verschmutzung. (Analyst 51. 31.) RÜLLE.

R. Richard, *Analyse von Milchpulver. Beitrag zur Frage der Fett- und Wasserbestimmung*. Nach WEIBULL (Aufschluß mit HCl) wurden bei 8 Proben 0,6—1,9% mehr Fett gefunden, als durch direkte Extraktion. Beschreibung des Teichertschen Verf. Bei der Best. des W. ist zu beachten, daß Milchpulver sehr hygroskop. u. sein Wassergehalt (n. 5—7%) von der Luftfeuchtigkeit abhängig ist. (Le Lait. 6. 86—88. Brüssel, hôpitalux.) GROSZFELD.

Rudolf Wildt, *Beiträge zur Kenntnis der Schardinger-Reaktion*. Betrachtungen über die Beeinflussung der Rk. durch Erkrankungen, Sexualrhythmus u. Fütterung des die Milch liefernden Tieres. Rk. verzögert bei Kolostralmilch, beschleunigt zur Zeit der Brunst u. Beginn der Grünfütterung. (Milchwirtsch. Forsch. 2. 249—59. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 456. 1925. Ref. PESCHEK. München, Tierhyg. Inst.) OPP.

Alfred George Maunder Stabback, Streatham, *Konservierung von Naturprodukten, wie Früchte, Blüten und Eier*. Man überzieht die Prodd. mit einer dünnen Schicht eines Gummi (Tragantgummi) im Gelzustande. Dem Gummi wird eine hygroskop. u. antiseptische anorgan. Substanz (H₂SO₄) zugesetzt. (E. P. 212 979 vom 18/12. 1922, ausg. 17/4. 1924.) KAUSCH.

Johannes Petrus Hermanus Jansen, Schiedam, Holland, und **Hendrik Christianus Jansen**, Delft, Holland, *Aufbewahrung verderblicher Güter in geschlossenen Gefäßen unter Einlagerung eines porösen mit einem hygroskop. Salz getränkten Blocks aus Ton, Papier, Asbest usw.* (E. P. 216 212 vom 23/2. 1923, ausg. 19/6. 1924.) KAUSCH.

Kellogg Company, Battle Creek, übert. von: **John Leonard Kellogg**, Battle Creek, Michigan, *Nährmittel aus Kleie*. (A. P. 1564 181 vom 26/10. 1922, ausg. 1/10. 1925. — C. 1924. II. 2709.) OELKER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, übert. von: **Otto Stiner**, **Alfred Hauswirth**, Bern, und **Alfons Gams**, Basel, Schweiz, *Halbbares, polyvalentes Vitaminmalzpräparat*. (A. P. 1568 196 vom 18/1. 1919, ausg. 5/1. 1926. — C. 1921. IV. 821.) SCHOTTLÄNDER.

Naamlooze Vennootschap Noury & Vander Landis Handelaatschappij, Deventer, übert. von: **Thilo Kroeber**, Berlin-Westend, *Behandlung von Mehl und Mühlenprodukten*. (A. P. 1565 375 vom 29/4. 1925, ausg. 15/12. 1925. — C. 1925. I. 2124. [F. P. 579 040].) OELKER.

Oelwerke Noury & Van der Lande G. m. b. H., Emmerich a. Rh., und **Thilo Kroeber**, Charlottenburg, *Behandlung von Mehl und Mehlprodukten*. (E. P. 213 268 vom 19/3. 1924, ausg. 21/5. 1924. D. Prior. 19/3. 1923. — C. 1925. I. 2124 [F. P. 579 040].) KAUSCH.

Robison Foreign Patents Co., Detroit (Michigan, V. St. A.), *Behandlung von Kaffee*. (Oe. P. 101 660 vom 3/9. 1920, ausg. 25/11. 1925. A. Prior. 24/10. 1917. — C. 1921. II. 970 [E. P. 157 493].) OELKER.

Walter Rougier Bramwell St. John Gates, Guildford, Surrey, *Milchpräparate*. Man mischt ein Kohlehydrat oder Mischungen, die solche enthalten, mit Fett u. erhitzt das Gemisch so hoch, daß es pasteurisiert oder sterilisiert ist; dann wird der Wasser-

gehalt durch längeres Erhitzen bei niedrigerer Temp. vermindert u. Milchpulver dazu gemischt. (E. P. 215 039 vom 20/12. 1922, ausg. 29/5. 1924.) KAUSCH.

Hoyberg Co. A/S., Dänemark, *Fettbestimmung bei der Erzeugung von Butter.* (F. P. 596 583 vom 11/4. 1925, ausg. 27/10. 1925. Dän. Prior. 16/4. 1924. — C. 1925. I. 1824.) KAUSCH.

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

Maurice Deschiens, *Das Celluloseacetat und seine industriellen Anwendungen.* Zusammenfassende Besprechung an Hand des Schrifttums u. der Patentschriften. Im vorliegenden Teile werden die geschichtliche Entw. des Verf., die Acetylierung der Cellulose, die Hydrolyse der Celluloseacetate u. die zur Acetylierung erforderlichen Katalysatoren besprochen. (Rev. des produits chim. 29. 5—8. 37—42.) RÜHLE.

Ernst Wilke-Dörfurt, A. Simon und E. Gühring, *Über das Auftreten von Stickoxyd, Kohlenoxyd und Blausäure im Zersetzungsrauch von Triolin.* Triolin entwickelt nach den Verss. der Vff. (App. zur Best. u. zu Tierverss. ist im Original beschrieben) beim Verbrennen oder bei der schon bei 125° beginnenden Zers. giftigen Rauch, der verhältnismäßig hohen Gehalt an NO, CO u. HCN aufweist. Nach einem Vers. ist anzunehmen, daß ein Teil der HCN durch sekundäre Rk. zwischen NO u. C entsteht. Triolin gibt bereits bei 20° Stickoxyde an strömende Luft ab. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 196—98. Stuttgart.) JUNG.

Gugnolio Piana C., Chiavazza, Biella, Italien, übert. von: **Vittorio Piana**, Chiavazza, Italien, *Behandlung von Seidenconcoabfällen.* (A. P. 1565 196 vom 21/3. 1923, ausg. 8/12. 1925. — C. 1924. I. 2757.) KAUSCH.

Gesellschaft für Mechanische Zellulose m. b. H., Köln, übert. von: **Johann Jacob Gähler**, Herisau, Schweiz, *Herstellung von Halbstoff für die Celluloseverarbeitung.* (E. P. 216 533 vom 26/5. 1924, ausg. 16/7. 1924. D. Prior. 25/5. 1923. — C. 1925. I. 2519.) MAI.

Beckwith Box Toe Ltd., Sherbrooke, Quebec, Canada, übert. von: **Albert Lewis Clapp**, Danvers, Mass., V. St. A., *Pappe.* (Can. P. 249 329 vom 16/5. 1924, ausg. 5/5. 1925. — C. 1925. I. 1147.) OELKER.

Gesellschaft für Mechanische Zellulose m. b. H., Köln, übert. von: **Johann Jacob Gähler**, Herisau, Schweiz, *Herstellung von Papier.* (E. P. 216 532 vom 26/5. 1924, ausg. 16/7. 1924. D. Prior. 25/5. 1923. — C. 1925. I. 2269.) MAI.

Société Industrielle pour l'Application de Brevets et Procédés, Rueil (Seine et Oise), übert. von: **Jaques Edwin Brandenberger**, Neuilly sur Seine, Frankreich, *Behandlung von Cellulosehydraten.* (Can. P. 249 916 vom 4/9. 1923, ausg. 19/5. 1925. — C. 1923. IV. 860.) OELKER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung gefärbter Massen aus Celluloid oder celluloidartigen Stoffen.* Man vermischt Nitrocellulose- oder Celluloseacetatmassen mit organ. Farbstoffen, die in den zur Herst. der Celluloseester-massen dienenden organ. Lösungsm. unl. oder nahezu unl. sind, man vermischt z. B. Celluloid auf Mischwalzen solange mit einem unl. organ. Farbstoff, bis die erhaltene M. mit einem den Farbstoff nicht lösenden Lösungsm. eine Lsg. liefert, aus der sich der Farbstoff auch bei längerem Stehen nicht absetzt, bei dieser Arbeitsweise kann man an Stelle der unl. organ. Farbstoffe auch anorgan. Farbstoffe verwenden; die Lsgg. der so gefärbten Massen kann man zum Überziehen von Leder, Holz, Glas, Metallen, Papier, Faserstoffen usw. verwenden; die hiernach erhältlichen gefärbten celluloidartigen Massen sind infolge der feinen Verteilung der unl. Farbstoffe durchsichtig, die Lsgg.

liefern Überzüge, die trotz der Durchsichtigkeit der benutzten gefärbten Massen, ein gewisses Deckvermögen besitzen, diese Erscheinung ist die gleiche wie bei dem Tyndallphänomen. (F. P. 588 903 vom 15/11. 1924, ausg. 18/5. 1925. D. Priorr. 26/6. u. 10/10. 1924.) FRANZ,

Jacques Delpech, Ille-et-Vilaine, *Verarbeitung von Kunstseide aus Nitrocellulose oder Celluloid*. Um die Entflammbarkeit der Nitrocelluloseseide während der Verarbeitung herabzusetzen, tränkt man die Kunstseide mit Lsgg. feuersichernder Salze, wie Phosphaten, Boraten, Oxalaten usw., oder mit einer Glycerinlsg., man kann auch der Nitrocelluloselsg. 2% Glycerin zusetzen; nach der Verarbeitung der Kunstseide durch Verspinnen oder Verweben mit pflanzlicher oder tierischer Faser werden die feuersichernden Salze durch Waschen mit W. wieder entfernt. (F. P. 598 748 vom 25/5. 1925, ausg. 23/12. 1925.) FRANZ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Henry E. van Derhoef**, Rochester, New York, V. St. A., *Herstellung von gewalzten Filmen*. Man vereinigt zwei Filme aus verschiedenen Cellulosederiv., z. B. einen Cellulosenitratfilm mit einem Celluloseacetatfilm oder einem aus einem in W. unl. Cellulosealkyläther hergestellten Film usw., indem man die gegossenen Filme nur so weit trocknen läßt, daß sie sich ohne Schädigung von der Unterlage entfernen lassen, diese Filme, die noch einen Teil der benutzten Lösungsm. enthalten, werden durch Walzen zusammengepreßt, nach dem Verdampfen des Restes der Lösungsm. erhält man einen klaren fest zusammenhaftenden aus mehreren Schichten bestehenden Film. (A. P. 1 540 822 vom 27/6. 1924, ausg. 9/6. 1925.) FRANZ.

Société Chimique des Usines du Rhône, Paris, übert. von: **Nicolas Benoit Grillet**, Neuilly, Frankreich, *Celluloseester*. (A. P. 1 566 398 vom 22/11. 1924, ausg. 22/12. 1925. — C. 1925. II. 2331.) FRANZ.

Wladimir Plinatus, Schweiz, *Herstellung von durchsichtigen Massen, Filmen, Platten aus kolloidalen Dispersionen von anorganischen oder organischen Celluloseestern*. Man dispergiert Cellulosenitrat oder -acetat auf mechan. Wege unter Erwärmen in W. unter Zusatz eines Gelatinierungsmittels, Glycerinester anorgan. oder organ. Säuren. Die M. kann man nach dem Entfernen des W. auf Filme, Platten usw. verarbeiten. (F. P. 581 183 vom 9/8. 1923, ausg. 24/11. 1924.) FRANZ.

Wladimir Plinatus, Schweiz, *Lösen und Gelatinieren von Celluloseestern*. Man vermischt Cellulosenitrat oder -acetat mit Emulsionen von Glycerinestern organ. Säuren in W. (F. P. 581 651 vom 14/8. 1923, ausg. 3/12. 1924.) FRANZ.

Wladimir Plinatus, Schweiz, *Herstellung von marmor-, holzähnlichen oder geaderten Massen aus Celluloseestern*. Cellulosenitrat, Celluloseacetat wird unter Ausschluß von Campher auf plast. Massen verarbeitet, man verwendet hierzu die Ester von mehrwertigen Alkoholen, Zucker usw. mit organ. oder anorgan. Säuren, wie Essig-, Oxal-, Milch-, Wein-, Benzoc-, Phthal-, Salicyl-, Naphthensäure. Man stellt mit Hilfe dieser Grundmasse mehrere verschieden gefärbte Mischungen her, walzt zu dünnen Blättchen aus u. walzt dann auf die als Grund dienende Schicht die in entsprechende Stücke geschnittene anders gefärbten Plättchen ein. (F. P. 581 652 vom 14/8. 1923, ausg. 3/12. 1924.) FRANZ.

The Viscose Development Co. Ltd. und **Charles Frederick Cross**, England, *Herstellung haltbarer schrumpffähiger Stoffe aus Cellulosehydraten*. Die aus Cellulose-xanthogenat gewonnenen Gebilde werden mit einer Lsg. von 22 Teilen $ZnCl_2$, 22 Teilen Glycerin in 56 Teilen W. getränkt u. nach dem Abtropfen oder Abschleudern an der Luft getrocknet, die so erhaltenen Gebilde sind lange Zeit haltbar, vor dem Gebrauch werden die zugesetzten Stoffe durch Waschen mit W. entfernt, sie verhalten sich dann wie frisch hergestelltes Cellulosehydrat; das Verf. eignet sich besonders zur Herst. von *Flaschenkapseln, Filmen, Kunstfäden* usw. An Stelle des $ZnCl_2$ kann man die Chloride des Ca, Mg usw. verwenden, etwa vorhandene Mineralsäure kann durch Zusatz essig-

saurer Salze neutralisiert werden. (F. P. 597 738 vom 7/5. 1925, ausg. 27/11. 1925. E. Prior. 12/5. 1924.) FRANZ.

Max Ow, Wien, *Lösen von Celluloseestern und Celluloseäthern.* (Oe. P. 99 665 vom 24/3. 1924, ausg. 10/4. 1925. — C. 1925. II. 872.) FRANZ.

American Rubber Company, East Cambridge, übert. von: **Charles H. Dennison**, Quincy, Massachusetts, V. St. A., *Herstellung von Kunstleder.* (A. P. 1 532 234 vom 27/8. 1921, ausg. 7/4. 1925. — C. 1925. I. 2425.) FRANZ.

Masarek & Spol, Tschechoslowakei, *Kunststoffe.* Man vermischt Holzmehl, Maisstärke, Kolophonium u. W. u. formt in der Presse. Man vermischt z. B. 25 Teile Holzmehl, 20 Teile Maisstärke, 7 Teile Kolophonium u. 48 Teile W., die Mischung wird in eine geheizte Form gebracht, wobei sich die Stärke in Kleister verwandelt, alsdann wird 2—5 Minuten gepreßt. (F. P. 598 368 vom 19/5. 1925, ausg. 15/12. 1925, Tschech.-Slowak. Prior. 22/5. 1924.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

E. Zimmermann, *Das Vorkommen und die Unschädlichmachung des im Grubenwasser der linksrheinischen Zechen auftretenden Bariumsulfats.* Die im rhein.-westfäl. Schiefergebirge vorkommenden Schwerspatgänge sind ursprünglich aszendenter Natur, entstammen in der Hauptsache den Diabaseruptionen des jüngeren Devons u. den Basaltergüssen des Tertiärs u. Quartärs u. haben sich in dem aus der Umlagerung älterer Gebirgsschichten hervorgegangenen Buntsandstein angereichert, bis der Schwerspat von dort wieder zu Wanderungen gezwungen worden ist. — Die in den abgepumpten Grubenwässern auftretenden Ba-Lsgg. verursachen erhebliche Schäden, insbesondere Rohrverstopfungen, deren Verhütung möglich ist durch Einbau von Kiesfiltern zwecks Zurückhaltung des bereits unl. gewordenen BaSO₄, durch Abfangen der Ba-Lsgg. an bestimmten Stellen, möglichst getrennt von den sulfatreichen sonstigen Grubenwässern, endlich durch Verdünnen der Ba-haltigen Wasser mit Salzsolen, wodurch die Löslichkeit von BaSO₄ erhöht wird. (Glückauf 62. 270—74. Berlin.) SPL.

J. Gwodz, *Die Mittel zur Ermöglichung einer Verwendung von backenden Brennstoffen im Gaserzeuger.* Vf. erörtert verschiedene Mittel, um das Zusammenbacken der Kohle im Gasgenerator zu verhüten: Brennstoffaufgabe in dünnen Schichten, mechan. Rühren u. langsames Erwärmen des Brennstoffs auf 450—500° in einem besonderen Schwelschacht. Letzteres Verf. hat sich bei der Power-Gas-Corporation sehr gut bewährt. (Die Wärme 49. 75—76. Berlin.) NEIDHARDT.

Kausch, *Neuerungen auf dem Gebiete der Erzeugung von Wasser- und Generatorgasen.* Übersicht über die im Jahre 1925 in Deutschland patentierten Neuerungen auf oben genanntem Gebiet. (Wasser u. Gas 16. 449—54. Berlin.) SPLITTGERBER.

Alice Hamilton, Paul Reznikoff und Grace M. Burnham, *Tetraäthylblei.* Die Vff. beanstanden das Gutachten des „Bureau of Mines“, das zur Freigabe des ursprünglich verbotenen Tetraäthylblei als Zusatz zu den Motorbrennstoffen führte. Die Ungiftigkeit des Stoffes, wie er in den Auspuffgasen erscheint, ist sicher nicht bewiesen. (Journ. of the Americ. med. assoc. 84. 1481—86; Ber. ges. Physiol. 32. 667. 1925. Ref. FLURY.) OPPENHEIMER.

G. Polysius Eisengießerei und Maschinenfabrik, Dessau, *Verfahren, die flüssige Schlacke von Gaserzeugern und Kohlenstaubfeuerungen auf Portlandzement zu verarbeiten* nach Patent 421427, 1. dad. gek., daß die Erwärmung der fl. Schlacke u. die Zuteilung der Zuschläge in einer oder mehreren sich drehenden Kammern erfolgt. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Kammern aus sich drehenden, in Hohlachsen gelagerten, mit Schamotte ausgekleideten Hohlkugeln o. dgl. oder Trommeln runden oder eckigen Querschnitts bestehen. — Die Mischung

der Schlacke mit den Zuschlägen vollzieht sich vollkommener als bei dem Verf. gemäß dem Hauptpatent, auch die Wärmeverteilung ist gleichmäßiger. (D. R. P. 423 793 Kl. 80b vom 5/5. 1922, ausg. 11/1. 1926. Zus. zu D. R. P. 421 427; G. 1926. I. 1695.) KÜ.

Humphreys & Glasgow Limited, Westminster, und **John Morrell Rusby**, Philadelphia, *Vergasung bituminöser Kohle o. dgl.* (E. P. 216 021 vom 2/8. 1923, ausg. 12/6. 1924. — C. 1925. I. 2204.) MAI.

Regenerative Coal Gasification System Limited, Manchester, übert. von: **Morris William Travers**, London, und **Frank William Clark**, Lymm, Cheshire, *Gas aus Kohle*. Man bläst Luft durch h. Koks u. leitet die dabei entstehenden Gase durch einen Regenerator, in dem sie verbrannt werden. Alsdann bläst man Wasserdampf durch den Koks u. das dabei erhaltene Wassergas durch den Regenerator. Ein Teil des darin erhitzten Gases wird direkt unten in die Kohle u. der Rest in eine Kammer geleitet, die durch die Blasegase erhitzt u. in die Öl eingeführt wird. (Can. P. 245 977 vom 20/6. 1924, ausg. 6/1. 1925.) KAUSCH.

L'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, übert. von: **George Claude**, Paris, *Leucht- und Koksofengas*. (Can. P. 248 884 vom 24/10. 1924, ausg. 21/4. 1925. — C. 1924. II. 1541.) KAUSCH.

Le Roy Wilbur Hefner, East Norristown Township, und **William Tiddy**, Jeffersonville, Pennsylvania, V. St. A., *Verfahren zur Abscheidung von Phenolen aus Gaswasser oder andern phenolhaltigen Abwässern*. Man unterwirft die phenolhaltige Fl. bei ca. 98° der Dest., gegebenenfalls unter Zusatz von konz. NH₃, wobei die Phenole mit dem NH₃ ausgetrieben werden, trennt die Dämpfe von den Phenolen durch Einleiten in NaOH-Lauge oder durch Überleiten über Absorptionskohle u. führt einen Teil der gereinigten NH₃-Dämpfe in die Destillierblase zurück. — Die Phenolatlaugen können in üblicher Weise auf freie Phenole, die von den Phenolen befreite Fl. auf wss. NH₃ oder (NH₄)₂SO₄ verarbeitet werden. Enthält das phenolhaltige Abwasser, z. B. die bei der Herst. von harzartigen Kondensationsprodd. aus Phenolen u. CH₂O abfallende Fl., kein NH₃, so muß dieses vor der Dest. dem Abwasser zugesetzt werden. (A. PP. 1 566 795 u. 1 566 796 vom 16/12. 1924, ausg. 22/12. 1925.) SCHOTTL.

V. L. Oil Processes Ltd., Owen David Lucas und **Ernest Lawson Lomax**, London, *Raffinieren von Kohlenwasserstoffen*. (E. P. 223 066 vom 14/11. 1923, ausg. 6/11. 1924. — C. 1924. II. 2379.) KAUSCH.

Fred Curtis Thornley, London, **Frank Ford Tapping** und **Otto Reynard**, London, *Herstellung von Emulsionen aus Pech und anderen unverseifbaren Stoffen*. (E. P. 219348 vom 26/1. 1923, ausg. 21/8. 1924. — C. 1925. I. 2522 [F. P. 583 759].) OE.

Clark T. Henderson und **Ludwig Rosenstein**, San Francisco, California, V. St. A., *Holzkonserverung*. Man imprägniert das Holz mit einer Emulsion von wss. Lsgg. tox. Salze in Asphaltöl. — Z. B. wird das Holz zunächst bei 80° bis 115° gedämpft, dann kurze Zeit im Vakuum behandelt u. dann unter Druck bei 50—105° mit einer Emulsion imprägniert, die man durch Einrühren einer wss. 70%ig. ZnCl₂-Lsg. in mit Naphthensulfosäure als Dispergiermittel versetztes Asphaltöl erhalten kann. Das ZnCl₂ läßt sich durch NaF, HgCl₂ oder andere tox. Salze ersetzen. Das Verf. eignet sich besonders zu beständigen Imprägnierungen von Eisenbahnschwellen. (A. P. 1 565 503 vom 21/6. 1922, ausg. 15/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Larowe Construction Co., Detroit, Michigan, übert. von: **Edwin H. Crofoot**, Mason City, Iowa, *Antigefrierlösung*. Man verwendet in einem Radiator Abfallfl. der Zuckereextraktionsverff. (konz. Steffensches Abwasser). (Can. P. 251 530 vom 12/6. 1924, ausg. 17/7. 1925.) KAUSCH.