

# Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II.

Nr. 2.

14. Jull.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Max Speter**, *Kritisches über die Entstehung von Lavoisiers System.* Abhandlung über die von LAVOISIER gemachten Aufzeichnungen u. Hinweis auf die Notwendigkeit genauerer Nachforschungen nach Dokumenten, auf die sich LAVOISIER in den bekannten Noten bezieht, sowie auf die Feststellung anderer für die Geschichte wichtiger Daten. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 578—82. Wehlen.) JUNG.

**W. H. Keesom**, *H. Kamerlingh Onnes* †. Nachruf auf den durch seine Arbeiten auf dem Gebiet tiefster Temp. berühmten Forscher. Kurze Schilderung seines Lebenswerkes, der Gründung u. Entwicklung des kryogen. Laboratoriums u. seiner wichtigsten Arbeiten. (Physica **6**. 81—97.) FRANKENBURGER.

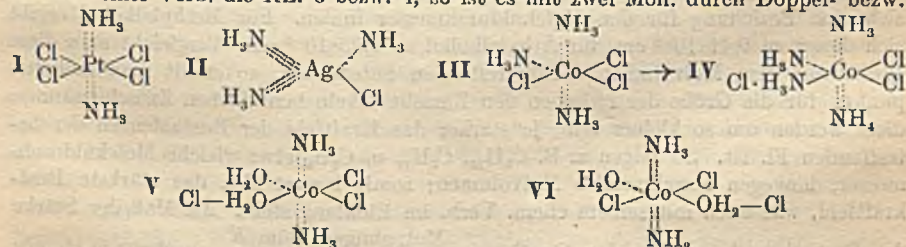
**G. L. de Haas-Lorentz**, *Heike Kamerlingh Onnes. 1853—1926.* Würdigung der Verdienste von KAMERLINGH-ONNES, dem Gründer des kyrogenen Instituts in Leiden. (Naturwissenschaften **14**. 441—45. Leiden.) JOSEPHY.

**J. Palacios**, *Heike Kamerlingh Onnes* †. Nachruf auf den durch seine Forschungen über tiefe Temp. bekannten Forscher (1853—1926). (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 121—24.) SPIEGEL.

**H. Ulich**, *Die chemischen Kräfte im Lichte der neuesten physikalischen Forschung.* Übersicht. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 633—37. Rostock.) BEHRLE.

**Hugiberth Burgarth**, *Ein Beitrag zur Valenztheorie.* Vf. entwickelt eine Theorie der chem. Valenzkräfte, der er eine Scheidung der Valenzen in völlig unelektr. u. solche ionogener Art zugrunde legt. Im übrigen hält er sich an die Grundzüge der Bohrschen Theorie. Im einzelnen wird die Annahme gemacht, daß zur äußeren Kugelschale eines Atoms konstant zweimal 4 einander entgegengesetzt gerichtete unelektr. Valenzen gehören. Er entwickelt auf Grund dieser Vorstellungen einzelne Angaben für die Valenzbetätigung in gewissen Atomgruppen u. Molekeln, z. B. in der OOH-Gruppe, für den zweiwertigen C, das Bzl. usw. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 157 bis 163.) FRANKENBURGER.

**E. Gapon**, *Über den Bau der Komplexverbindungen.* Um die Unbestimmtheit der einem Element zukommenden Koordinationszahl (KZ.) einzuschränken, postuliert Vf. wieder, daß die Zahl der Nebervalenzen gleich 8 minus Zahl der Hauptvalenzen ist u. daß in den Komplexverb. die Nebervalenzen stets gesätt. sind. Hat das Zentralatom in einer Verb. die KZ. 6 bzw. 4, so ist es mit zwei Moll. durch Doppel- bzw.



dreifache Bindungen verbunden (I bzw. II). Die Anwesenheit der mehrfachen Bindungen bedingt die Fähigkeit der Verb. mit KZ. = 6 oder 4 zu weiteren Anlagerungen. Bei Einlagerung bleibt das verdrängte Radikal nicht mehr mit dem Zentralatom,

sondern nur mit dem eingelagerten Mol. verbunden (III u. IV). Bei mehreren wett-eifernden Moll. wird das von der höchsten DE. eingelagert, was Vf. mit dem Nernst-Thomson'schen Satze in Zusammenhang bringt. In Komplexverbb. höherer Ordnung betätigen sich auch die Nebenvalenzen der Zentralatome der eingelagerten Moll., z. B. des O in W., des N in NH<sub>3</sub>. — In Verbb. mit KZ. = 6 liegen die beiden doppelt gebundenen Moll. stets in einer Ebene, die anderen 4 Moll. bzw. Radikale in einer auf ihr senkrecht stehenden Ebene. Deshalb können Verbb. von der Art [Me(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X<sub>3</sub>] oder [Me(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] nur in einer Stereoform existieren, während für [Me(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>] zwei Stereoisomere möglich sind. Die Verb. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl kann gleichfalls in nur zwei isomeren Formen existieren (V u. VI), während die Werner'sche Theorie 5 voraussieht. — Für die Radikale H<sub>2</sub>O<sup>.....</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>----</sup>, —OH<sup>----</sup>H<sup>—</sup> u. H<sub>2</sub>O<sup>—</sup>, die Vfs. Theorie unterscheidet, findet er Mol.-Voll. 15,764, 13,512, 14,638, 12,386; die Verschiedenartigkeit ihrer Bindungsweisen wird somit bestätigt. (Journ. Chimique de l'Ukraine 1. Wissenschaftl. Teil. 595—632. 1925. Charkow, Univ.) BIKERMAN.

J. J. van Laar, *Über die Zustandsgleichung fester Stoffe im Zusammenhang mit dem allgemeinen Ausdruck für die Energie*. II. (I. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 1303; C. 1926. I. 2425.) Mathemat.-physikal. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 159—76. Tavel sur Clarens.) K. WOLF.

F. Schuster, *Studien zur Zustandstheorie der Materie*. IV.—VI. Mitt. (III. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 32. 46; C. 1926. I. 2645.) IV. *Molekulargewicht und kritische Daten*. Vf. diskutiert die von BERTHELOT für das Mol.-Gew. von Fl. aufgestellte

Formel  $M = 11,4 d \cdot \frac{T_k}{p_k \left(2 - \frac{T}{T_k}\right)}$  ( $T_k$  = krit. Temp.,  $p_k$  = krit. Druck,  $T$  = be-

liebige Temp.,  $d$  = zugehörige D.). Auf die krit. Temp. angewendet liefert diese Formel den Wert  $M = 11,4 d_k \cdot T_k/p_k$ , der etwa um die Hälfte zu klein ist. Vf. entwickelt nun aus van Laarschen u. Herzschens Gleichungen einen Ausdruck für das Mol.-Gew.

$M = c \cdot d \frac{T_k}{p_k [1 + \sqrt{1 - m - \frac{1}{2}(1 - m)^2}]^3}$ , worin  $m = T/T_k$  bedeutet. Auch diese

Formel liefert auf  $T_k$  berechnet  $M = c \cdot d_k \cdot T_k/p_k$ , jedoch wird hier die Konstante  $c$  doppelt so groß wie in obigem Ausdruck (= 22,8) u. liefert also richtige Werte. Im übrigen zeigen die Konstanten für verschiedene Fl. gute Übereinstimmung; das Verhältnis der aus der Berthelotschen Gleichung erhaltenen zu den aus der hier gegebenen Beziehung entwickelten ist durchweg = 1:2.

V. *Betrachtungen zur Restvalenz*. Vf. zeigt, daß der Moleküldurchmesser von fl. Substanzen sich durch Kombination empir. Formeln einerseits aus Molvolumen, molekularer Verdampfungswärme u. Binnendruck, andererseits aus dem K. der betreffenden Fl. ermitteln läßt. Auch aus Oberflächenspannung u. Binnendruck läßt sich eine Beziehung für den Moleküldurchmesser finden. Für Methylalkohol ergibt sich dieser zu  $0,41 \cdot 10^{-8}$  cm, für Äthylalkohol zu  $0,53 \cdot 10^{-8}$  cm. Vergleicht man diese Werte mit dem Molvolumen der betreffenden Substanzen, so erhält man Anhaltspunkte für die Größe der zwischen den Einzelmolekeln befindlichen Zwischenräume; diese werden um so kleiner sein, je stärker das Kraftfeld der Restvalenzen der betreffenden Fl. ist. So zeigen z. B. C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> u. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> etwa gleiche Moleküldurchmesser, hingegen abnehmendes Molvolumen; somit besitzt Bzl. das stärkste Restkraftfeld, was auch mit seinem chem. Verh. im Einklang steht. Als Maß der Stärke der Restvalenz kann man den Quotienten  $\frac{\text{Molvolumen beim } K}{\log K}$  ansehen; je kleiner dessen Wert, um so stärker das Restkraftfeld. Zur Assoziation neigen im allgemeinen nur Verbb., welche mindestens 2, sich kompensierende Restvalenzzentren besitzen.

Vf. führt Beispiele zu diesen Ausführungen an. Bei Substitutionen ist die Änderung des Restkraftfeldes von der Art u. Stellung des Substituenten bestimmt.

VI. *Das kritische Volumen.* Vf. weist auf die funktionellen Beziehungen zwischen dem krit. Volumen, dem Mol.-Gew. u. anderen krit. Größen sowie der van der Waalschen Konstanten  $b_k$  hin. Durch Kombination verschiedener Ansätze gelangt er zu

dem Ausdruck für das krit. Volumen  $v_k = \frac{R T_k}{8 p_k} \frac{3 + 0,038\sqrt{T_k}}{1 + 0,038\sqrt{T_k}}$ ; auf Grund dieser

Formel werden die  $v_k$ -Werte für 14 anorgan. u. 52 organ. Substanzen berechnet u. mit experimentell beobachteten Werten verglichen; die Übereinstimmung ist befriedigend. Weiterhin wird die Additivität der Einzelvolumina sowohl für das krit. Volumen als auch das Volumen beim Siedepunkt von verschiedenen organ. Verbb. diskutiert u. sowohl mittels der Koppischen Regel als auch auf Grund von Ansätzen van Laars Grundwerte zur additiven Berechnung des krit. Volumens aufgestellt. An Beispielen erkennt man, inwieweit diese Berechnung mit den nach obiger Formel ermittelten  $v_k$ -Werten übereinstimmt. Im allgemeinen führt die van Laarsche Berechnung zu besseren Werten. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 155—57. 188—91. 191—94. Wien, II. Chem. Inst. d. Univ.)

FRANKENBURGER.

**Hartmut Kallmann**, *Über die chemische Reaktion von Gasionen.* Vf. unterscheidet 3 verschiedene Arten von Rkk. im Gasraum: 1. Stoßrkk.: a) durch Elektronenstoß, b) durch Ionenstoß; 2. chem. Rkk. geladener Teilchen mit neutralen Atomen u. Moll.: a) der Elektronen, b) der Ionen; 3. Rkk. geladener Teilchen miteinander. Zur 1. Art gehören die von FRANK u. HERTZ (Physikal. Ztschr. 22. 388; C. 1921. III. 584) untersuchten Prozesse. Die 2. Art, die vom Vf. besonders ausführlich behandelt wird, ist von LIND (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 531. 45. 2585. 46. 2003. 47. 2675; C. 1919. III. 852. 1924. II. 1050. 2515. 1926. I. 1365) mittels einer chem. Methode untersucht worden. Die so erhaltenen Ergebnisse werden mit den nach der Ionenstrahlanalyse (vgl. z. B. KALLMANN u. BREDIG, Ztschr. f. Physik 34. 736; C. 1926. I. 1102) gefundenen verglichen. Die 3. Art spielt nur eine untergeordnete Rolle. (Naturwissenschaften 14. 427—31. Berlin-Dahlem.)

JOSEPHY.

**I. M. Kolthoff**, *Die Reaktion zwischen zweiwertigem Kupfer und Jodid und zwischen Kupferjodür und Jod.* Die Rk. zwischen  $\text{CuSO}_4$  u.  $\text{KJ}$  ist umkehrbar u. wird am besten wiedergegeben durch die Ionengleichung:  $\text{Cu}^{++} + 2 \text{J}^- \rightleftharpoons \text{CuJ} + \frac{1}{2} \text{J}_2$ , wie sich aus den ziemlich komplizierten Berechnungen der Gleichgewichtskonstanten, die Vf. durchführt, ergibt. Die Berechnung geht aus von der Gleichung:

$$K' = \frac{[\text{Cu}^{++}][\text{J}^-]^2}{\sqrt{[\text{J}_2]}}$$

u. führt unter Einführung der Aktivitätskoeffizienten zu einer Gleichgewichtskonstanten, die mit der von BRAY u. MCKAY (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 914. 1207 [1910]) gefundenen gut übereinstimmt. U. a. geht aus den Rechnungen hervor, daß es unmöglich ist, eine Jodidlsg. vollkommen als  $\text{CuJ}$  u.  $\text{J}_2$  auszufallen. Die Best. der Löslichkeit von Jod in Ggw. von  $\text{Cu}^{++}$  ermöglicht es, die Aktivität der  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen zu bestimmen, was Vf. an einigen Beispielen durchführt. Mit diesen Daten ermittelt er weiterhin die Größe der Konstante  $K_{\text{J}_2} = [\text{J}^-][\text{J}_2]/[\text{J}_3]$  u. findet, daß diese in Ggw. von geringen Mengen von Elektrolyten ebenso groß wie in Abwesenheit von diesen ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 153—61. Utrecht, Pharm. Lab. d. Univ.)

HANTKE.

**W. Gurewitsch**, *Über die Bildungsreaktion des Bariumsulfats.* Beim Zusammenfließen verd.  $\text{Ba}^{++}$ - u.  $\text{SO}_4^{--}$ -Lsgg. tritt die Trübung (= Tyndalleffekt) nicht augenblicklich ein, vielmehr nach einer meßbaren latenten Zeit  $t$  (vgl. WINKLER, Ztschr. f. angew. Ch. 33. 311; C. 1921. II. 293). Ein Zusatz von  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  oder  $\text{FeCl}_3$  erhöht  $t$  u. zwar  $\text{Fe}^{+++}$  bei gleicher molarer Konz. stärker, als  $\text{Mg}^{++} = \text{H}^+ > \text{K}^+ =$

$\text{NH}_4^+$ . In einem Liter Lsg. sind 0,000 187 Mole  $\text{K}_2\text{SO}_4$  u. 0,102 Mole  $\text{BaCl}_2$  vorhanden:  $t = 0''$ . Dasselbe + 0,652 Mol.  $\text{HCl}$   $t = 23''$ , + 2,00 Mole  $\text{HCl}$   $t = 8''$ ; + 1,304 Mol.  $\text{KCl}$   $t = 12''$ ; + 1,304 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $t = 17''$ ; + 0,75 Mol.  $\text{MgCl}_2$   $t = 25''$ ; + 2,055 Mol.  $\text{MgCl}_2$   $t = 4' 30''$ ; + 0,172 Mol.  $\text{FeCl}_3$   $t = 23''$ . Ein Glycerinzusatz ändert die  $t$  nicht. — Die Krystallisation aus einer übersätt. Lsg. oder Ausflockung eines amikron. dispersen Syst sollte durch Elektrolyte beschleunigt werden; man muß also die Verlängerung von  $t$  auf eine andere Ursache zurückführen. Vf. betrachtet sie, als ein Beispiel für die Regel BRÖNSTEDS (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 169; C. 1923. I. 562), wonach die Rkk. zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen durch Neutralsalze verzögert werden. Ein quantitativer Vergleich mit der Theorie ist schon deshalb unmöglich, weil die Aktivitäten der konz., vom Vf. benutzten Lsgg., nicht bekannt sind. (Journ. Chimique de l'Ukraine 1. Wissenschaftl. Teil. 585—94. 1925. Charkow, Univ.) BKM.

**I. A. Atanasiu**, *Die Verschiebung des Gleichgewichts bei der Hydrolyse der Systeme  $\text{TiR}_3\text{—H}_2\text{O}$* . Nach Besprechung der Literatur über die Entstehung von Kolloiden durch Hydrolyse schildert Vf. Verss. an  $\text{TiCl}_3$ - u.  $\text{TiBr}_3$ -Lsgg., die durch besondere Methoden auf einen niedrigen Ausgangswert des Hydrolysegrades gebracht wurden. Der durch Leitfähigkeitsmessung bestimmte Hydrolysegrad wächst mit steigender Temp. u. Verdünnung, ohne daß das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz erfüllt ist. Die Verschiebungsisothermen nähern sich 0 bei hohen Temp. u. Verdünnungen. Messungen der Rk.-Geschwindigkeit, auf die Pt positiv katalysierend wirkt, ergeben eine Rk. 2. Ordnung. Sekundärkk. zwischen dem entstandenen Kolloid u. der Lsg. erzeugen eine Reihe scheinbarer Gleichgewichte. Das Löslichkeitsprod. des Kolloids ist sehr klein. Zusatz von Elektrolyten wirkt koagulierend auf die kolloide Phase, ohne auf das Gleichgewicht einzuwirken. Durch Zusatz von A. sinkt der Hydrolysegrad. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti 27. 81—144. 1924. Bucarest, Univ., Inst. de Chim. Industrielle.) LESZYNSKI.

**H. J. Prins**, *Der Reduktionsmechanismus*. VI. (V. Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 1051; C. 1926. I. 3206.) Vf. unterscheidet folgende Arten der Aktivierung von H bei verschiedenen Reduktionsmethoden: 1. Aktivierung der H-Atome innerhalb der von einer Metalloberfläche adsorbierten Säuremoll.; 2. B. akt. H-Atome aus adsorbierten H-Ionen; 3. B. negativer H-Ionen. Die Ursache der Aktivierung des H ist stets das Bestreben der Metalle, negative Elektronen abzugeben; als katalyt. akt. bezeichnet Vf. solche, die bei Verlust eines Elektrons nicht die n. positive Ladung annehmen, sondern bei denen Neugruppierung der inneren Elektronen innere Neutralisation bewirkt. Der Verlauf einer Red. hängt von der Verteilung der akt. Zentren auf der Metalloberfläche u. der Lebensdauer intermediärer Prodd. ab. — Vf. bestätigt seine Theorie durch Verss. über die Red. von *Benzophenon* durch *Zn*, *Zn-Amalgam*, *Al*, *Sn* bzw. *Fe* u. Essigsäure. Die Rk. verläuft sehr langsam; neben *Benzpinakon* entstehen stets beträchtliche Mengen *Benzhydrol*. Red. mit Al u. sd. alkoh. HCl oder *Al-Amalgam* u. sd. verd. A. liefert ausschließlich Pinakon. Die Ausbeute an Benzhydrol fällt mit abnehmender Reduktionsgeschwindigkeit u. mit Vergrößerung der akt. Oberfläche. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 1093—1100. 1925. Hilversum.) KRÜGER.

**Raymond Hocart**, *Über den aktiven Wasserstoff und die katalytische Hydrierung auf Entfernung*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 141; C. 1925. I. 2364.) Zur Klärung der Frage, ob katalyt. aktivierter  $\text{H}_2$  auf Entfernung seine akt. Eigenschaften beibehält, hat Vf. Reduktionsverss. an  $\text{CuO}$  u.  $\text{MoO}_3$  mit u. ohne Vorschaltung von aktivierenden Katalysatoren unternommen u. dabei im Gegensatz zu MITCHELL u. MARSHALL (Journ. Chem. Soc. London 123. 2448; C. 1924. I. 1900) festgestellt, daß der Beginn der Red. des  $\text{CuO}$ , welcher bei gewöhnlichem  $\text{H}_2$  bei  $136\text{—}139^\circ$  lag, durch Vorschalten von Katalysatoren, wie Pd, Pt, Co, Ag, Ni, Mo, Fe, Cu, Cd, Tl oder Hg nicht herabgesetzt wird. Ebenso gelang es bei gewöhnlicher Temp. nicht,  $\text{MoO}_3$  zu

reduzieren. Eine Druckerniedrigung hat ebenfalls keinen Einfluß auf die Reduktions-temp. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 398—401.) ENSZLIN.

**A. Predwoditelew**, *Über die Abhängigkeit der Flüssigkeitsdichten von der Temperatur*. Vf. erbringt den Beweis, daß die empir. Formeln für die Abhängigkeit der DD. von Fl. von der Temp. von SASLAWSKY (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 111; C. 1924. II. 422) u. von SCHAPOSCHNIKOW (Ztschr. f. physik. Ch. 51. 52; C. 1905. I. 1549) einfach aus der van der Waalschen Gleichung folgern. (Ztschr. f. Physik 36. 557—62. Moskau, Inst. f. Physik u. Biophysik.) ENSZLIN.

**K. Stachorski**, *Der Molekulardruck der assoziierten Flüssigkeiten*. Vf. berechnet den inneren Druck  $B$  der Fl. nach der Gleichung  $B = 427,8 T_s/x \cdot V$  at. ( $T_s = K_p$ ,  $x$  der Assoziationsgrad,  $V$  das Mol.-Vol. in cem), wobei der  $x$  der früheren Mitteilung (Journ. Chimique de l'Ukraine 1. 111; C. 1925. II. 1732) entnommen werden.  $B$  ist auch gleich  $77,75 \gamma$  ( $\gamma =$  Oberflächenspannung) (vgl. WALDEN, Ztschr. f. physikal. Ch. 66. 385; C. 1909. II. 90). Für die Capillaritätskonstante  $a^2$  leitet Vf. eine der Waldenschen (vgl. WALDEN, Ztschr. f. Elektrochem. 14. 713; C. 1908. II. 1801) ähnliche Gleichung  $x \cdot M \cdot a^2 / T_o \cdot \zeta = \text{const.}$ ;  $M$  das Mol.-Gew.,  $T_o = F$ ,  $\zeta$  der Durchmesser des Mol. bzw. des Atoms. (Journ. Chimique de l'Ukraine 1. Wissenschaftl. Teil. 544—52. 1925. Charkow.) BIKERMAN.

**P. Pawlow**, *Zur Theorie der homogenen normalen Substanz und der normalen und anormalen Gemische*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1728. 49. 304; C. 1923. III. 1373. 1924. I. 1138). Die van der Waalsche Konstante  $C$  ist nach Vf. für alle  $n$ . Substanzen gleich u. temperaturunabhängig; sie fällt auch mit der  $C$  von Gemischen  $n$ . Stoffe zusammen. Gilt diese Regel nicht, so ist die Substanz anormal. — Vf. führt zwei neue Begriffe ein:  $\omega$ , die Zahl der aus 1 Mol. Gelösten in der Lsg. entstehenden Teilchen, u.  $\epsilon$ , die Zahl der aus einem (meist polymeren) Mol. Lösungsm. in der Lsg. entstehenden Moll. Der van t'Hoff'sche Faktor  $i$  ist z. B.  $= \omega/\epsilon$ ; das Verdünnungsgesetz lautet:  $\frac{c_1^2}{c_2} = k \cdot \frac{\omega + n \cdot \epsilon}{v}$  ( $c_1$  Konz. der Solvationen,  $c_2$  Konz. der nicht hydratisierten Moll.,  $n$  die Zahl der [polymerisierten] Moll. in der Volumeneinheit des Lösungsm.) usw. (Journ. Chimique de l'Ukraine 1. Wissenschaftl. Teil. 501—43. 1925.) BIKERMAN.

**J. Barbaudy**, *System Äthylalkohol-Benzol-Wasser. Dichten und Brechungsexponenten der Gemische bei 25°*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 207; C. 1926. I. 2286.) Die DD., spezif. Voll. u. Lichtbrechungen von Gemischen von A.-Bzl.-W. bei 25° wurden bestimmt, in Tabellen zusammengestellt u. in Kurven aufgetragen. Die Kurve für die D.D. u. spezif. Voll. des Systems A.-Bzl. bildet, wie die Kurve für die Lichtbrechung beinahe eine Gerade, während die Kurve für die Lichtbrechung von Gemischen von A.-W. ein Maximum bei 80% A. mit  $n = 1,362$  g aufweist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 371—82. Paris, Sorbonne.) ENSZLIN.

**Albert Dessart**, *Untersuchungen über die Theorie konzentrierter Lösungen*. III. *Physikalische Konstanten der Gemische von m-Nitrotoluol und m-Toluidin mit einigen Kohlenwasserstoffen*. (II. vgl. LINARD, Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 363; C. 1926. I. 2427). Der Zweck der Unters. war, den Einfluß der Entmischungsnähe auf einige Eigenschaften der Gemische festzustellen. Man verglich also binäre Gemische aus *m-Nitrotoluol* (I) bzw. *m-Toluidin* (II) u. *Hexan* (III), *cyclo-Hexan* (IV) u. *Methyl-cyclo-hexan* (V), deren krit. Lösungstemp. ( $T_L$ ) nicht weit von der Zimmertemp. liegen, mit den binären Gemischen aus I bzw. II mit *Bzl.* (VI) u. *Toluol* (VII), deren Entmischung nicht realisierbar ist. —  $T_L$  wurde für die Paare II + V ( $-8,3^\circ$ ) u. II + III ( $+21,3^\circ$ ) bestimmt; die Zus. des krit. Gemisches: 38,2 Gew.-% II im ersten, 44,2 Gew.-% II im zweiten Paar. — Eutekt. Punkte: II + IV  $-42,0^\circ$ , 88 Mol.-% II; I + IV  $-6^\circ$ , 17,3 Mol.-% I; II + VI  $-54,0^\circ$ , 78,8 Mol.-% II; I + VI  $-22,0^\circ$ , 40,8 Mol.-% I. Die eutekt. Punkte anderer Paare liegen entweder zu tief, oder im Bereich der Entmischung. Der Mortimer-

sche Koeffizient  $f$  (vgl. LINARD, l. c.) ist um so größer, je näher das System zum Entmischungsbereich ist. — Die aus den Schmelzkurven berechnete molare Schmelzwärme von I beträgt 2800 cal., die von II 930 cal. — Die  $D$ . wurde für jedes Paar bei 2 Temp. u. für mehrere Konzentrationsverhältnisse gemessen. Mit Ausnahme von I + III sind die  $D$ . der Gemische geringer, als nach der Mischungsregel zu erwarten wäre. Die Differenz ist übrigens für die VI oder VII enthaltenden Paare sehr gering. Bei den übrigen Paaren nimmt sie mit steigender Temp. ab. Je näher der Entmischungsbereich ist, um so stärker weicht die Zus. des durch die höchste Differenz ausgezeichneten Gemisches vom Verhältnis 1 Mol. : 1 Mol. ab. — Die *Brechungsindizes* der Gemische sind in allen Fällen geringer, als die der Additivität entsprechenden; die Differenz ist sehr gering in VI- oder VII-haltigen Gemischen; nimmt mit steigender Temp. ab in den anderen. — Die *Viscosität* der Gemische ist gleichfalls stets zu gering; die Abweichung von der Additivität fällt auch bei Temperaturerhöhung. Diese Abweichung ist für die VI- oder VII-haltigen Paare größer, als der Mortimersche Koeffizient erwarten ließe; in anderen Paaren nimmt die Abweichung mit wachsendem  $f$  zu. Die *Fluidität* scheint am empfindlichsten gegen die Nähe von  $T_L$  zu sein; sie ist in größerer Entfernung von  $T_L$  größer, in geringerer kleiner, als die additiv berechnete. — Das reine I wurde aus *p*-Toluidin über sein Acetylderiv., *m*-Nitro-*p*-acetotoluidin (3-Nitro-4-acetaminotoluol) vom F. 94,5° u. 3-Nitro-4-aminotoluol (F. 116,5°) dargestellt u. durch mehrfache Dest. mit Wasserdampf u. Fraktionierung gereinigt. Kp.<sub>760</sub> 231,0°. Mit steigendem Druck steigt Kp. um 0,46° pro 10 mm. F. 16,0°, D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,1630, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1581, D.<sub>4</sub><sup>30</sup> 1,1483,  $\eta_{20} = 0,0224$ ,  $n_D^{15} = 1,54919$ ,  $n_D^{30} = 1,54262$ . — II wurde aus reinem I gewonnen u. durch mehrfache Krystallisation des Sulfats gereinigt. F. —31,5°. Kp.<sub>760</sub> 203,15 ± 0,1°, D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 1,0092, D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 0,9970, D.<sub>4</sub><sup>32</sup> 0,9832,  $\eta_{22} = 0,0347$ ,  $n_D^{15} = 1,57068$ ,  $n_D^{30} = 1,56381$ . (Bull. Soc. Chim. Belgique 35. 9—28. Brüssel, Univ. libre.) BIKERMAN.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

F. Haber, *Über den Stand der Frage nach der Umwandelbarkeit der chemischen Elemente*. Vortrag, gehalten bei einer Veranstaltung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft am 3. III. 1926. Nach einem allgemeinen Überblick über die Entw. der Vorstellungen von den Elementen u. über die Verss., die chem. Elemente in einander umzuwandeln, geht Vf. auf seine eigenen in Gemeinschaft mit J. Jaenicke u. F. Matthias ausgeführten Verss. ein, *Gold* aus *Quecksilber* zu gewinnen, deren Ergebnisse aber völlig negativ ausfielen. Das in Au-freiem Quecksilber gefundene Gold stammte stets aus den benutzten Materialien. Die Verss. sind sowohl nach der Anordnung von NAGAOKA, als auch nach den verschiedenen Anordnungen von MIETHE u. STAMMREICH in der Quecksilberlampe u. mit Turbinenunterbrecher unter Innehaltung aller Vorsichtsmaßregeln unternommen. In keinem Falle ließen sich die von MIETHE u. STAMMREICH gemachten Angaben realisieren. Die genauere Schilderung der Verss. folgt a. a. O. (Naturwissenschaften 14. 405—12. Berlin-Dahlem.) JOSEPHY.

A. Smits, *Die Transmutation der Elemente*. (Vgl. Naturwissenschaften 13. 699; Nature 117. 13; C. 1925. II. 1411. 1926. I. 824.) Vf. bespricht die Möglichkeiten der Transmutation der Elemente, so die der B. von *Au* aus dem Isotopen 201 des *Hg* u. die der Umwandlung von *Pb* in *Tl* u. *Hg*. *Tl* könnte aus dem Isotopen 208, *Hg* aus 208 u. 210 des *Pb* entstehen. Bisher ist es dem Vf. nicht gelungen, seine Verss., die Umwandlung von *Pb* in *Hg* u. *Tl*, zu reproduzieren. (Nature 117. 620. Amsterdam, Univ.) JOSEPHY.

A. Smits und A. Karssen, *Die Umwandlung der Elemente*. (Scient. American 1926. 80—81. — C. 1926. I. 824.) JOSEPHY.

Maurice L. Huggins, *Schlüsse über den Atombau aus der Krystallstruktur*. Gegen eine Bindung der Atome des Diamanten durch Elektronenübertragung von Atom zu Atom spricht die Abwesenheit von Pyro- u. Piezoelektrizität, sowie die kub. Symmetrie.

Aus Symmetriegründen läßt sich ebenfalls eine kub. Anordnung der Elektronen um jedes Atom nicht vorstellen. Der Diamagnetismus von Wasserstoff u. der meisten organ. Verbb. schließt ein Rotieren von zwei Elektronen in derselben Richtung auf Bahnen um die Verbindungslinie der Atome als Bindung derselben aus. Theoret. Erwägungen lassen BeO, ZnO, ZnS, CdS u. AgJ als dem Diamanten analog gebunden erscheinen, welche Annahme das Kreisen von Elektronen um den Atomkern im Diamanten unmöglich macht (Zn<sup>-</sup>, Ag<sup>---</sup> u. O<sup>++</sup> sind ohem. nicht denkbar). Desgleichen ist, trotz chem. u. phys. Ähnlichkeit mit obigen Verbb. bei NaCl, MgO, CdO u. AgBr ein Rotieren von zwei Elektronen um je zwei benachbarte Atomkerne auszuschließen. Hieraus folgt, daß im Diamanten u. ähnlich gebauten Krystallen die Elektronen sich in Paaren an den Tetraederecken um jedes Atom befinden, indem jedes Paar zugleich von zwei Atomen gehalten wird, eine Annahme, die sich in Übereinstimmung mit der Valenztheorie von LEWIS befindet. (Physical Review [2] 27. 286—97. Pasadena, Cal., Inst. für Techn.) TAUBE.

Ralph W. G. Wyckoff und C. J. Ksanda, *Ein einfaches Modell zur Veranschaulichung der Atomanordnung in Krystallen*. Es wird ein einfaches räumliches Modell zur Veranschaulichung der Krystallstruktur angegeben, bestehend aus verschiedenen übereinander angeordneten Glasplatten, auf welche die Atomlagen aufgezeichnet werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 11. 377—80. Washington, Geophysikal. Labor.) ENSZLIN.

H. Jung, *Über Arsen und Phosphor*. Es werden die Ergebnisse der röntgenograph. Unters. des rhomboedr. u. braunen As, des Arsenspiegels u. des farblosen u. roten P mitgeteilt. Die Aufnahmen erfolgten nach der Pulvermethode. Das graue rhomboedr. As hat ein rhomboedr. Gitter mit  $a = 5,599 \text{ \AA}$  u.  $\alpha = 84^\circ 18'$  mit 8 Atomen im Einheitskörper. Das gelbe As hat bei der Annahme von 2 oder 4 Atomen im Einheitskörper die Gitterkonstante 4,97 bzw. 6,26  $\text{\AA}$ . Nach der Belichtung wandelt es sich wahrscheinlich in die braune Modifikation um, welche keine Interferenzen mehr gibt u. als amorph anzusprechen ist. Ebenso verhält sich der Arsenspiegel. Versetzt man eine Lsg. von gelbem As in CS<sub>2</sub> mit A., so verwandelt sich dasselbe in die schwarze amorphe Modifikation. Der Arsenolamprit hat etwa 14 Linien mit dem rhomboedr. As gemeinsam. Es ist vielleicht die dem metall. P entsprechende Form des As. Der rote P erwies sich entgegen der Annahme v. OHLSHAUSENS (Ztschr. f. Krystallogr. 61. 463; C. 1925. II. 1251) nicht als kub. Die weiße Modifikation des P wandelt sich bei der Belichtung in die rote um. Man erhält bei der Annahme von 2 bzw. 4 Atomen im Einheitskörper 3,83 bzw. 4,82  $\text{\AA}$  als Gitterkonstante. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 107—14. Jena, Univ.) ENSZLIN.

Robert J. Anderson, *Ein Atombild des Duraluminiums und seine Krystallstruktur*. Neben der Bestätigung bekannter Daten über die Atom- u. Gitterstruktur des Al, wie der Elemente, die für die Herst. von Duraluminium in Frage kommen, wird das CuAl<sub>2</sub>-Gitter diskutiert. Für das *Duraluminium* stellte sich heraus, daß es in seinem Raumgitter völlig dem des reinen Al glich; es ist also auch ein flächenzentriertes, kub. Gitter mit einem Parameter von 4,046  $\text{\AA}$ . Bis zu 4% Cu zeigt sich das Gitter unverändert, bei 6% Cu zeigt sich eine leichte Zusammenziehung. Über die Einordnung der Fremdatome werden einfache Annahmen gemacht. An Hand von Röntgenogrammen wird die Einw. kalter wie warmer Behandlung von Duraluminium besprochen, ferner die Annahme einer festen Lsg. u. die Möglichkeit einer Diffusion. (Journ. Franklin-Inst. 201. 465—83. Mass. Inst. of Techn.) HAASE.

J. M. Byvoet, A. Claassen und A. Karssen, *Die Krystallstruktur von rotem Mercurijodid*. (Vgl. KOLKMEYER, BYVOET, KARSEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 894; C. 1925. I. 1384.) Rotes, tetragonales HgJ<sub>2</sub> wurde mit Röntgenstrahlen nach der Drehkrystall- u. der Pulvermethode mit Cu-, Fe- u. Cr-Strahlen untersucht.

(Experimenteller Teil unter Mitarbeit von A. Kreuger.) Die Dimensionen der Zelle sind  $a = 4,83 \text{ \AA}$  u.  $c = 12,43 \text{ \AA}$ , sie enthält 2 Moll. Für die D. wurde 6,28 in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben berechnet. Die Hg-Ionen bilden ein räumlich zentriertes Netz; jedes Hg-Ion ist ungefähr tetraedr. durch J-Ionen umgeben. Die Struktur kann in den Flußspattypus übergeführt werden, durch Ineinanderschieben der Lagen in der  $c$ -Richtung. In der Lagenstruktur von  $\text{HgJ}_2$  findet man 4 Hg-Ionen rund um ein J-Ion, an der einen Seite zwei im Abstand (2,80  $\text{ \AA}$ ) übereinstimmend mit den Atomstrahlen nach BRAGG, an der anderen Seite zwei in viel größerer Entfernung (4,90  $\text{ \AA}$ ). Das Modell von  $\text{HgJ}_2$  gibt durch seine Lagenstruktur die große Spaltbarkeit nach 001. Die tetragonal-holoedr. Struktur ergibt sich aus der Übereinstimmung zwischen Berechnung u. Beobachtung. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 111—28. Amsterdam, Univ.)

K. WOLF.

P. Terpstra und H. G. Westenbrink, *Über die Krystallstruktur von Bleijodid*. Bei langsamer Abkühlung einer heißgesätt. Lsg. krystallisiert  $\text{PbJ}_2$  in sehr dünnen sechseckigen Plättchen, die in konvergentem Licht zwischen gekreuzten Nicols das Interferenzbild eines stark doppelbrechenden, opt. einachsigen Krystalles von negativem Charakter u. ohne Circularpolarisation zeigen. Aus dem Laue-Radiogramm ergibt sich, daß das Achsenverhältnis  $a : c = 1 : 1,5$  das wahrscheinlichste ist. Es wurde ferner ein Pulverspektrogramm nach DEBYE-HULL aufgenommen. Das feingepulverte  $\text{PbJ}_2$  wurde auf einen dünnen Seidenfaden ausgerieben, der hierauf axial in die zylindr. Kamera eingespannt wurde. Nach einer Belichtung während 5 Stdn. ( $\pm 6$  Milliampere;  $\pm 50$  Kilo-Volt) mit aus einer Cu-Antikathode herrührenden Strahlen wurde ein Beugungsbild erhalten, von dem einige Linien durch ungewöhnliche Breite auffielen. Es ergibt sich  $c/a = 1,476$ . Da  $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$ , wurden die Gitterdimensionen in den Richtungen  $a$  u.  $c$  berechnet zu:  $c = 6,78 \text{ \AA}$  u.  $a = 4,59 \text{ \AA}$ .  $D^{15}$  von  $\text{PbJ}_2$  wurde bestimmt zu 6,18. Durch Berechnung ergibt sich 1 Mol. pro parallelepiped. Zelle. In Zusammenfassung ergibt sich, daß wir es beim  $\text{PbJ}_2$  mit einem trigonalen, u. zwar rhomboedr. Krystall zu tun haben, dem eine hexagonale Translationsgruppe zugrunde liegt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 75—86. Groningen, Univ.)

K. WOLF.

T. H. Harrison, *Ein Studium der nebeneinander sich vollziehenden Änderungen in der thermionischen und lichtelektrischen Emission des Platins und Wolframs bei Zustandsänderungen der Oberflächen dieser Metalle*. Vf. versucht eine Messung sowohl der Thermionen- als auch der Photoelektronenemission gleicher W- u. Pt-Drähte, um festzustellen, ob die „Austrittsarbeiten“ der Elektronen aus den Metallen in beiden Fällen ident. sind. Es zeigt sich, daß die vorherige Wärmebehandlung der Drähte sowohl auf ihre thermion. als lichtelekt. Eigenschaften von ausschlaggebendem Einfluß ist. Das W scheint bei den, bei n. Temp. erfolgenden photoelekt. Messungen in einem anderen Zustand als bei den thermion. Messungen zu sein; die Beobachtungen sprechen nicht gegen eine Identität der thermion. u. lichtelekt. Austrittsarbeiten. Für Pt zeigen die Kurven, welche die lichtelekt. Empfindlichkeit als Funktion der zugestrahlten Wellenlängen darstellen, 4 verschiedene Typen, während die Thermionen-Emissionen je nach der vorherigen Behandlung des Pt einem Zustand kleiner oder einem solchen großer Emissionsfähigkeit entsprechen. Die lichtelekt. Austrittsarbeit scheint beim Pt größer zu sein als die thermion. — Die lichtelekt. Empfindlichkeitskurven beider Metalle enden nicht, wie theoret. zu erwarten, scharf bei einem bestimmten Schwellenwert der Wellenlänge der Erregungsstrahlung, was eine maximale Emissionswellenlänge kennzeichnen würde, sondern sie verlaufen asymptot. mit wachsender Wellenlänge nach der Richtung immer geringerer Emission. Sämtliche Unregelmäßigkeiten scheinen in der Oberflächenbeschaffenheit der Präparate begründet zu sein. (Proc. Physical Soc. London 38. 214—33. Kings Coll., London.) FRBU.



**Max Morand**, *Untersuchung über die Arbeitsweise einer Röhre für positive Strahlen*. Vf. kommt durch seine Verss. zu der Ansicht, daß die Entstehung positiver Strahlen in evakuierten Röhren, welche zugespitzte, mit mäßig erhitztem Salz bedeckte Anoden enthalten, dadurch zustande kommt, daß sowohl die therm. Bewegung der Ionen des betreffenden Salzes als auch das starke elektr. Feld in der Umgebung der Anode zur Ablösung der positiven Ionen führt, also einem der Elektronenemission durch Glühkathoden analogen Effekt. Verss., bei denen die Anode in einem starken Magnetfeld sich befindet, bestätigen diese Auffassung. Es zeigt sich, daß man in dieser Weise das Auftreffen von Kathodenstrahlen auf die Anode u. die dadurch bewirkte hohe Erhitzung derselben vermeiden kann; bei Erwärmung des Salzes bis nahe unter seinen F. genügt ein Feld von etwa 50 000V/cm, um die Ionenemission herbeizuführen, wobei eine Verflüchtigung des Salzes vermieden wird. Auch Ablenkungsverss. der positiven Ionenstrahlung mittels magnet. Felder bestätigt, daß es sich um eine einfache „Verdampfung“ positiver Ionen aus dem Salz u. um keine Komplexionisierung handelt. Es gelingt, bei Li-Salzen die Strahlen der ionisierten beiden *Li-Isotopen* in scharfer Weise zu trennen; erst durch Entstehung größerer, nicht sofort abgepumpter Halogenmengen aus den Salzen treten sekundäre Stoßeffekte u. B. von Komplexionen auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 623—25.) FRANKENBURGER.

**Marcel Laporte**, *Messung der Ionenbeweglichkeit in Gasen*. Vf. beschreibt eine neue Methode zur Best. der Ionenbeweglichkeit, die der Fizeauschen Methode zur Messung der Lichtgeschwindigkeit analog ist. Die Ionen werden von einem radioaktiven Präparat mittels  $\alpha$ -Strahlen erzeugt u. können auf einer Sammelelektrode aufgefangen werden. Zwischen dem Ort ihrer Entstehung u. der Elektrode ist ein mit Schlitzfenstern versehener Metallkasten angebracht, vor dessen Stirnseiten Metallscheiben mit sektorenförmigen Ausschnitten mit großer Geschwindigkeit rotieren. Aus der Rotationsgeschwindigkeit, der Schlitzbreite u. der Dimensionierung des App. sowie der Änderung der Aufladung der Sammelelektrode mit dem erstgenannten Faktor läßt sich die Beweglichkeit der Ionen ermitteln; man kann in sehr verdünnten Gasen arbeiten. Vf. führt Verss. mit *Luft*,  $O_2$  u.  $N_2$  in trockenem u. feuchtem Zustand aus u. stellt fest, daß in allen Fällen Ionen verschiedener Beweglichkeiten entstehen, deren Geschwindigkeiten sich zwischen einem oberen u. einem unteren Grenzwert einreihen lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 620—22.) FRANKENBURGER.

**A. C. Grubb**, *Übertragung angeregter Energie von Ozon an Wasserstoff und Stickstoff*. Beim Brennen von *Sauerstoff* in *Wasserstoff* wird Wasserstoff aktiviert (vgl. VENKATARAMAIAH, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 261; C. 1923. III. 817). Vf. glaubt, daß *Ozon* dabei eine Rolle spielt, da es bei seiner Zers. Strahlung von kurzer Wellenlänge emittiert. Verss. bestätigen, daß die vom  $O_3$  bei der Zers. emittierte Energie ausreicht, um Wasserstoff zu aktivieren, so daß bei Ggw. von *Stickstoff Ammoniak* gebildet wird. (Nature 117. 658. Science 63. 460—62. Saskatoon [Can.]. Jos.

**B. Kracke**, *Notiz zur hypothetischen Emanation des Kaliums*. Um die eventuelle Emanation des Kaliums festzustellen, ließ der Vf. Grubengase eines Kalibergwerkes an einem hochempfindlichen Zweifadenelektrometer, welches 5,7 Ionen im cem u. sec anzuzeigen imstande war, vorbeistreichen. In einer anderen Anordnung ließ man die Gase an einem 10 m langen, ausgespannten Bleidraht vorbeiziehen; in beiden Fällen war keine Spur einer Ionisation zu beobachten. (Physikal. Ztschr. 27. 290. Braunschweig, Techn. Hochschule.) HAASE.

**F. H. Loring**, *Ekacäsium und eine Vermutung über Strahlung und die Elemente*. (Vgl. Chem. News 132. 101; C. 1926. I. 2315.) Vf. diskutiert die Frage, ob die Elemente 85 u. 87 existieren können, ohne bemerkenswerte Radioaktivität aufzuweisen, u. hat dabei folgende Vorstellungen: Die Elemente hoher Ordnungszahl sind instabil u. emittieren  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen; dann könnten umgekehrt die Elemente am anderen Ende der Reihe mit niederer Ordnungszahl diese Strahlen zu irgendeinem Zeitpunkt

in ihrer Geschichte absorbiert haben u. dabei zu größeren u. größeren Atomen angewachsen sein. Weiter könnte man sich vorstellen, daß es Elemente gibt, die sowohl Strahlung (Korpuscular- oder Massenstrahlung) absorbieren als auch nach radioakt. Art emittieren können. Wenn K u. Rb, die bekanntlich  $\beta$ -Strahlen aussenden, zu solchen dualen Elementen gehören, die absorbieren u. dann Elektronen reemittieren könnten, so wäre damit erklärt, daß ihre bei dem radioakt. Zerfall entstehenden Zerstellungsprodd. sich nicht anhäufen. Vielleicht kommt dieser Dualismus einer Verunreinigung im K oder Rb zu, u. der Vf. wird daraufhin K u. Rb auf Spuren des Elementes 87, des Ekaäcsiums, prüfen. (Nature 117. 448—49.) JOSEPHY.

**D. Dobrosserdow**, *Einige Erwägungen über die Eigenschaften des Elementes Nr. 87, des Dwaicesiums ( $Dc = 22A$ ), und über die mögliche Ursache der Radioaktivität von K und Rb*. Das Dc soll ein At.-Vol. von 93—98 cem haben, größer, als alle anderen Elemente, u. wird deswegen die höchste Ionisierungsfähigkeit aufweisen. Die Empfindlichkeit seines Spektralnachweises kann darum nur eine geringe sein. Seine Radioaktivität wird dagegen stark sein; durch eine Beimischung von Dc erklärt sich wahrscheinlich die Radioaktivität des K u. Rb. Wahrscheinlich emittiert Dc sowohl  $\alpha$ - wie auch  $\beta$ -Strahlen, die  $\alpha$ -Strahlen werden aber durch die umgebende M. von K-bezw. Rb-Atomen größtenteils absorbiert (daher der He-Gehalt von K-Mineralien), während die durchdringenderen  $\beta$ -Strahlen eine  $\beta$ -Aktivität von K vortäuschen. Beim Suchen nach Dc soll man von stark radioaktiven K-Präparaten ausgehen u. danach streben, diese Radioaktivität durch Fraktionierung zu erhöhen. (Journ. Chimique de l'Ukraine 1. Wissenschaftl. Teil. 491—97. 1925. Odessa, Univ.) BIKERMAN.

**Anton Kailan**, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung*. 16. Die Einwirkung auf Kaliumbichromat, Kaliumchromat und Kaliumpermanganat. Vf. berichtet über die Fortsetzung früherer Arbeiten (C. 1913. I. 621. II. 1018. 1922. III. 907. 1923. III. 1383). Es wurden je 110 cem 0,02- bzw. 0,056-n.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. bei 5—8° während 912 bzw. 1272 Stdn. der Einw. der von 1 mm Glas durchgelassenen Strahlung eines 110 mg Ra enthaltenden Präparates ausgesetzt. Hierbei wurden in der Sek.  $2,7 \cdot 10^{11}$  bzw.  $3,0 \cdot 10^{11}$  Molekeln reduziert. Das Verhältnis der Anzahl reduzierter Molekeln ( $m$ ) zu der unter den Versuchsbedingungen erzeugbarer Ionenpaare ( $n$ , hier  $3 \cdot 10^{13}$ ) ist  $m/n = 0,009$  bzw. 0,010. Eine reduzierende Wrkg. des durch die Strahlung entstandenen  $H_2O_2$  kommt hier nicht in Betracht, es zerfällt nur katalytisch. Die Bestrahlung von 105 cem 0,056-n.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg., die zugleich an HCl 0,6-n. war, während 34 Tage bei 10—14° ergab die Red. von  $4,2 \cdot 10^{12}$  Molekeln pro Sek., nach Abzug der in saurer Lsg. reduzierenden Wrkg. des durch die Strahlung entstandenen  $H_2O_2$ , also primär etwa  $2 \cdot 10^{12}$  Molekeln;  $m/n = 0,07$ . — Die Bestrahlung von 105 cem 0,025-n.  $K_2CrO_4$ -Lsg. während 1128 Stdn. bei 4—6° war ohne Einw. Auch das entstandene  $H_2O_2$  zerfällt nur katalytisch. — Die Bestrahlung von je 105 cem einer neutralen  $1/50$ -n.  $KMnO_4$ -Lsg. während 1392 Stdn. bei 2—4°, einer  $1/50$ -n.  $KMnO_4$ -Lsg., die zugleich an  $H_2SO_4$  0,012-n. war, während 1080 Stdn. bei 2—6° u. einer  $1/50$ -n.  $KMnO_4$ -Lsg., die zugleich an KOH 0,055-n. war, während 1513 Stdn. bei 10—12° ergab unter annähernder Berücksichtigung des Anteils der erhaltenen Reduktionsstufen u. der Reduktionswrkg. des entstandenen  $H_2O_2$  für die neutrale u. saure Lsg. eine primäre Red. von ungefähr  $1,5 \cdot 10^{13}$  Molekeln pro Sek., also  $m/n = 0,5$ , für die alkal. Lsg. eine solche von  $4,7 \cdot 10^{12}$  Molekeln pro Sek., also  $m/n = 0,16$ . (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 133. IIa. 477—89. 1924. Wien, Radium-Inst.) ERBACHER.

**G. Hoffmann**, *Über den Streueffekt der  $\gamma$ -Strahlen in Wasser und den Ursprung der durchdringenden Strahlung im Meeresniveau*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 26. 669; C. 1926. I. 869.) Mit Hilfe einer besonders konstruierten Ionisationskammer wird der Durchgang der  $\gamma$ -Strahlen des RaC durch ausgedehnte Wassermassen beobachtet u. gefunden, daß bei Abständen oberhalb eines Meters die gestreute Intensität die des direkten Strahles um etwa das 16-fache übertrifft; der Gesamteffekt der Streuung

bedingte aber nur eine Steigerung der Ionisation um etwa 70%. (Physikal. Ztschr. 27. 291—97. Königsberg, I. Physikal. Inst.) HAASE.

R. A. Millikan, *Kurzwellige Strahlen kosmischen Ursprungs*. (Ann. der Physik [4] 79. 572—82. — C. 1926. I. 1129.) LESZYNSKI.

S. C. Lind und D. C. Bardwell, *Die Ionen der Edelgase als Katalysatoren*. (Vgl. Science 62. 422; C. 1926. I. 1131.) Bei Beschießung mit  $\alpha$ -Strahlen sich polymerisierende Gase, wie  $C_2H_2$ ,  $HCN$  u.  $C_2N_2$  zeigten bei Mischung mit Edelgasen eine Ausbeute, die nicht der Ionisation der reagierenden Gase, sondern der Gesamtionisation proportional ist. Eine einfache Abgabe der Ladung kann nicht die Ursache sein, da auch Xe u. Kr, deren Ionisationspotential niedriger ist, als das der reagierenden Gase, positiv katalysierend wirken. Eine Anlagerung, die von einer Abgabe der Ladung begleitet sein kann, scheint die Primärkk. zu sein. Es kann auch gezeigt werden, daß Xe mit den Polymerisationsprodd. niedergeschlagen wird, allerdings ist die niedergeschlagene Menge kleiner als die berechnete. (Science 63. 310—11. Washington [D. C.] U. S. Dep. of Agric.) LESZYNSKI.

Hans Kerschbaum, *Über Messungen der Leuchtdauer der Atome an Alkalimetallen, Sauerstoff und Stickstoff*. Vf. gibt eine Methode zur Erzeugung heller Alkalikanalstrahlen an, die darauf beruht, daß gegenüber der Kathode der Kanalstrahlenröhre ein mit Chloriden des betreffenden Alkalimetalls gefülltes Eisenrohr angebracht ist. Die anfangs entstehenden Kathodenstrahlen erhitzen die Salze so stark, daß Verdampfung u. B. von Alkalimetallatomen erfolgt. Ferner gelingt es dem Vf. auch für die im Gelb, Orange u. Rot liegenden Bogenlinien des  $O_2$  u.  $N_2$  Ablenkungsverss. im elektr. Feld durchzuführen. Die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen von  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Li$  u.  $Na$  kann mittels Messung der auftretenden Dopplerverschiebung ermittelt werden. Aus diesen Daten sowie der Messung des Intensitätsabfalls im Leuchten der Strahlen ergibt sich die Leuchtdauer der untersuchten Elemente; sie zeigt sich für die Bogenlinien der einzelnen Elemente als unabhängig von der Art der emittierten Serien. Ihr Wert für  $Li$  ist  $6,51 \cdot 10^{-8}$  sec, für  $N_2$ -Funkenlinie  $1,35 \cdot 10^{-8}$  sec,  $N_2$ -Bogenlinie  $9,45 \cdot 10^{-8}$  sec,  $O_2$ -Funkenlinie  $1,53 \cdot 10^{-8}$  sec,  $O_2$ -Bogenlinie  $14,9 \cdot 10^{-8}$  sec,  $Na$   $3,7 \cdot 10^{-8}$  sec. (Ann. der Phys. [4] 79. 465—88. München, Physikal. Inst. d. Univ.) FRB.

F. H. Loring, *Das Problem der Röntgenlinienintensitäten*. (Vgl. Nature 117. 153; C. 1926. I. 1954.) Vf. versucht das Auftreten der Linien 1,038 u. 0,930 bei der Unters. von Mn-Salzen auf einer Platte durch Veränderung der Intensität von Röntgenlinien auf einem Film oder einer Platte durch eine schwache Strahlung mit ähnlicher Wellenlänge wie die Br-K-Linie zu erklären. Solche Strahlung soll das Brom in der Emulsionsschicht stärker photograph. empfindlich machen. (Nature 117. 622—23.) JOS.

Rudolf Robl, *Untersuchungen mit der Analysenquarzlampe. Lumineszenzanalyse*. Es wurde das Verh. einer großen Zahl von Elementen u. anorgan. Verbb. im Lichte der Analysenquarzlampe untersucht u. die Fluorescenz von Bleichlorid, Bleibromid, Thalliumcarbonat, Barium-, Strontium-, Calciumpyrovanadinat, Zinkoxyd u. Schwefelbarium festgestellt. Die Fluorescenzspektren wurden in Annäherung ermittelt. Die Analysenquarzlampe ist ein wertvolles Hilfsmittel zu rascher Feststellung der Reinheit u. Identität chem. Prodd. u. zur Konst.-Best. fester, organ. Stoffe. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 608—11. Breslau, Univ.) JUNG.

Joseph W. Ellis, *Bandenserien in infraroten Absorptionsspektren organischer Verbindungen*. I. Vf. diskutiert die früher (Physical Review [2] 23. 48; C. 1924. I. 1635) gemachten Messungen an arom. u. aliph. KW-stoffen u. einigen ihrer Halogenderiv. Die Frequenzen einer Reihe von charakterist. Absorptionsbanden organ. Fll., welche früher (l. c.) auf Schwingungen zwischen den Atomen eines C—H-Paares zurückgeführt wurden, lassen sich durch die Gleichung  $\nu_n \cdot 10^{-12} = 47,37n - 0,783n^2$  ( $n = 1, 2, \dots, 10$ ) ausdrücken. Verschiedene Banden sekundärer Intensität der Spektren von Verbb., welche eine C—C-Bindung enthalten, besitzen Frequenzen, welche sich

durch  $\nu_n \cdot 10^{-12} = 10,71 n$  ( $n = 1, 2, \dots, 28$ ) ausdrücken lassen. (Physical Review [2] 27. 298—313. Univ. Californien.) TAUBE.

**H. O. Kneser**, *Die bei der Anregung einiger Verbindungen des Stickstoffs auftretenden Spektren*. Vf. beschreibt eine Anordnung zur spektroskop. Unters. der Glimmentladung in strömenden Gasen. Die bei niederen Drucken (einige mm Hg) strömenden, sorgfältig gereinigten Gase treten durch eine 0,4 cm weite, 120 cm lange Quarzröhre, durch welche die Entladungen eines großen Induktoriums zwischen Al-Elektroden übergehen; die Spektren der Entladungen werden in verschiedenen Abschnitten der Entladungsröhre aufgenommen u. aus ihrem Wechsel Rückschlüsse auf die Natur der leuchtenden Gase bzw. die in der Entladung erfolgenden chem. Umsätze gezogen. Für reinen  $N_2$  zeigt sich eine Abnahme der Intensitäten der 1. u. 2. positiven Gruppe u. Intensitätszunahme der negativen Gruppe, was für eine Konzentrationszunahme der ionisierten  $N_2$ -Molekeln spricht. Die Verss. mit  $NO_2$ ,  $NO$  u.  $N_2O$  ergeben ebenfalls Wechsel im Typus des Entladungsspektrums in der Entladungsbahn; sie lassen es als wahrscheinlich erscheinen, daß die N—O-Verbb. nicht direkt, sondern über Zwischenverbb. wie  $N_2O_3$  in  $N_2$  u.  $O_2$  zersetzt werden; außerdem scheinen neben  $N_2^+$ -Molekeln, den Trägern der negativen Bandengruppen auch noch  $N_2^-$ -Molekeln aufzutreten u. hierbei die 1. positive Bandengruppe zu emittieren. Beim  $NH_3$  treten an der Einstromstelle die für dasselbe typ. „Schusterbanden“ u. ultravioletten Banden auf, in der Mitte herrscht die ultraviolette Bande vor, am Ende treten die  $H_2$ - u.  $N_2$ -Spektren auf; die sogenannten  $\alpha$ -Banden fehlen überall. Anscheinend sind im Anfang der Entladungsbahn vorwiegend Moll. von 2 verschiedenen (N + H)-Verbb. vorhanden, von denen die weniger stabile, vermutlich  $NH_3$ , rascher zerstört wird. Auffallend ist, daß im  $N_2$ -Spektrum des zersetzten  $NH_3$  die negative u. die 3. positive Bandengruppe des  $N_2$ , d. h. auch  $N_2^+$ -Ionen völlig fehlen. Vf. berichtet über spektroskop. Strömungseffekte für  $H_2O$  u.  $Cl_2$ . (Ann. der Physik [4] 79. 585—96.) FRANKENBURGER.

**H. O. Kneser**, *Über die Anregung der Stickstoffbanden durch Elektronenstoß und über ihre Kantenintensitäten*. Vf. beschreibt eine Anordnung, mittels welcher die Anregung der Stickstoffbanden durch Elektronenstoß spektroskop. beobachtet zu werden vermag. Die Glühelatronen werden von einer Wehneltelatrode emittiert; die Stoßanregung u. Stoßionisierung erfolgt in einem elektrostat. abgeschirmten Raum; die auftretenden Leuchterscheinungen werden durch lange Expositionen spektroskop. aufgenommen. Nach Anbringung gewisser Korrekturen für die Werte der Beschleunigungsspannung der Stoßelatronen ergeben sich folgende Werte: Stärkste Banden der 1. positiven Gruppe  $10,9 V \pm 0,4$ ; Nullbanden der 2. positiven Gruppe  $14,8 \pm 0,4 V$ ; Nullbanden der negativen Gruppe  $19,5 \pm 0,4 V$ . Vf. schließt aus seinen Messungen sowie den Beobachtungen anderer Autoren, daß das Molekül aus dem Endzustand der 2. positiven Gruppe (angeregtes neutrales  $N_2$ -Molekül) direkt in den Normalzustand zurückzukehren vermag u. nur dann über die 8 V entsprechende Zwischenstufe unter Emission der 1. positiven Gruppe in den Normalzustand zurückkehrt, falls es der Einw. äußerer Elektronen unterliegt; dies scheint auch für das Auftreten des Nachleuchtens, welches fast ausschließlich die 1. positive Gruppe aufweist, Vorbedingung zu sein. Somit erscheint es als wahrscheinlich, daß die 1. positive Gruppe einem Molekülion  $N_2^+$  zuzuschreiben ist. Vf. schätzt ferner die Intensitäten der sichtbaren Banden. Bei der 2. positiven u. besonders deutlich bei der 1. negativen Gruppe wächst die Intensität mit abnehmender Anfangs-Oszillationsquantenzahl, was dem auf Grund der Maxwellschen Energieverteilung zu erwartenden Verhältnis entspricht. (Ann. der Physik [4] 79. 597—609. Breslau, Physikal. Inst. d. Univ.) FRANKENBURGER.

**Paul Kunze**, *Funkenlinie 4686 von  $He^+$* . Vf. bringt eine eingehende Unters. der Feinstruktur der He-Funkenlinie 4686. (Ann. der Physik [4] 79. 610—36. Rostock, Physik. Inst.) FRANKENBURGER.

Harvey B. Lemon und N. T. Bobrovnikoff, *Relative Intensitäten der  $D_1, D_2$ -Linien des Natriums in Kometen und in Laboratoriumslichtquellen mit niederem Druck.* Aus den verschiedenen Angaben in der Literatur schließen die Vff., daß beide  $D$ -Linien in den Spektren einiger Kometen auftreten, daß aber ihr jeweiliges Intensitätsverhältnis sehr verschieden ist.  $D_1$  ist viel schwächer als  $D_2$ . Ähnliche Verhältnisse ließen sich im Laboratorium in einer Röhre mit Oxydkathode, die Na als Verunreinigung enthielt, bei einem Gasdruck von CO von höchstens  $10^{-6}$  cm reproduzieren. (Nature 117. 623. Ryerson Physical Labor.) JOSEPHY.

Mitsuharu Fukuda, Tamio Kuyama und Yasushi Uchida, *Die Spektren von Metallen unter Anregung mit starken Strömen.* Vff. beschreiben eine spezielle Anordnung einer Vakuumbogenlampe, bei der die Entladung durch Metalldämpfe zwischen einer, mit  $\text{CaCl}_2$  getränkten Kohlenkathode u. einer, das verdampfende Metall enthaltenden Anode derart übergeht, daß sie teilweise sich in einer sehr engen Quarzcapillare als eingeschnürter Bogen ausbildet. Es werden die Spektren von Zn u. Cd untersucht; in denselben tritt infolge der hohen Stromdichte im Einschnürungsgebiet des Bogens Linienverbreiterung auf; weiterhin werden zahlreiche, durch das Auswahlprinzip „verbotene“ Linien der Spektren emittiert u. von den Vff. nach Einarbeitung ins Serienschema tabellar. aufgeführt. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 4. 177—88.) FRANKENBURGER.

L. Vegard, *Das Leuchten verfestigter Gase und seine Beziehungen zu kosmischen Vorgängen.* Vf. bringt eine ausführliche Schilderung der Verss. über die Leuchterscheinungen an gefrorenen Gasen, insbesondere  $\text{N}_2$  unter Schilderung der experimentellen Anordnungen, die vor allem die Kühlvorr. u. die elektr. Anregungsmethoden (Kathodenstrahlen, Kanalstrahlen) betreffen. Wie bereits früher erwähnt, zeigt fester  $\text{N}_2$  die grünen u. roten, für das Nordlicht charakterist. Banden (vgl. z. B. Physikal. Ztschr. 25. 685; C. 1925. I. 1173). Verkleinerung der festen  $\text{N}_2$ -Partikel bewirkt Kontraktion der emittierten breiten Banden auf schmale Linien, wie sie im Nordlicht vorhanden sind. Kanalstrahlenbombardement führt zur Emission eines andersartigen Leuchtens, was gegen eine positiv elektr. Natur der Nordlichtstrahlen spricht. Der feste  $\text{N}_2$  existiert in 2 Modifikationen mit einem Umwandlungspunkt bei  $35,5^\circ$  absol., von denen die bei tieferer Temp. beständige ( $\alpha$ ) die größere Erregbarkeit zur Lichtemission besitzt. Die Phosphoreszenz des  $\alpha$ -Stickstoffs scheint nicht auf Verunreinigungen zu beruhen, sondern Eigenschaft des Elements selbst zu sein. Festes Ar gibt nur infolge der Verunreinigung mit  $\text{N}_2$  im Nachleuchten,  $\text{O}_2$  u.  $\text{NH}_3$  geben nur sehr schwache, aus diffusen Banden bestehende Leuchterscheinungen. Eine eingehende Diskussion der am  $\text{N}_2$  gemessenen Bandenserien führt zur Auffassung, daß diese sämtlich Oszillationsserien sind; der physikal. Vorgang bei der Leuchtemission des festen  $\text{N}_2$  wird vom Vf. so gedeutet, daß als Energiequelle ein bestimmter Elektronensprung dient, der bei oszillationsfreiem N-Atom einer Frequenz  $1/\lambda = 33\,974$  entspricht. Der Gehalt des Atoms an Oszillationsquanten vor u. nach diesem Elektronensprung modifiziert die Größe des emittierten Energiequants. Vf. ist der Ansicht, daß das Bandensystem selbst keine Oszillator. Energie enthält, dagegen die Oszillationen dazu dienen, die emittierten Quanten abzuändern. Die B. der vielen u. ungewöhnlich langen Oszillationsserien beruht vermutlich auf einer großen Schwingungsfähigkeit, die das N-Atom bei tiefen Temp. im Krystallverband besitzt. (Ann. der Physik [4] 79. 377—435. Oslo.) FRANKENBURGER.

G. Pokrowski, *Über die Polarisation des Lichtes in trüben Medien.* I. (Vgl. Ztschr. f. Physik 31. 514; C. 1925. I. 2535.) Die Polarisation zerstreuten Lichts in einer Suspension ist eine Funktion der Schichtdicke oder der Konz. der dispersen Phase. Die theoret. Gesetzmäßigkeiten konnten experimentell bestätigt werden. (Ztschr. f. Physik 36. 548—56. Moskau, Techn. Hochsch.) ENSZLIN.

A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

**Warren C. Vosburgh**, *Ungesättigte Normalelemente nach Eppley bei hohen Temperaturen*. Vf. prüft die Konstanz von Cd-Normalelementen mit 12,5 u. 13<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Cd-Amalgam bei den Temp. 22,2; 35; 42; 50; 56; 60 u. 24°. Bei Steigerung der Temp. in der angegebenen Weise zeigt sich Konstanz der EKK. innerhalb 0,001<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Die 13<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Elemente verdienen bei höheren Temp. den Vorzug. Wenn man von höherer auf tiefere Temp. übergeht, so ergibt sich Hysteresis, die sich erst nach Tagen ausgleicht; beim Übergang von tieferer auf höhere Temp. erfolgt konst. Einstellung sofort. Deshalb können Elemente, die abgekühlt u. wieder erwärmt worden sind, sofort zur Messung benutzt werden; umgekehrt entstehen bei vorher erwärmten u. dann abgekühlten Elementen Fehler bis 0,1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. (Journ. Opt. Soc. America 12. 393—95.)

KELLERMANN.

**Richard Lorenz**, *Bemerkungen zu den Arbeiten B. Neumann und H. Richter, ferner O. Ruff und W. Busch: „Das Potential des Fluors, bestimmt durch Messung der Zersetzungsspannungen geschmolzener Fluoride“*. Vf. fügt zur Diskussion zwischen NEUMANN u. RUFF (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 481; C. 1926. I. 596; Ztschr. f. Elektrochem. 31. 614; C. 1926. I. 1631) einige Bemerkungen bei. Er schließt sich der Meinung von RUFF an, daß die „Abscheidungsfolge“ nicht mit der „Spannungsreihe“ identifiziert werden darf, jedoch scheint erstere auch nicht ohne weiteres mit der Reihenfolge der therm. Gleichgewichte gleichgesetzt zu werden. Gegen einen Einwand von RUFF bezüglich einer thermodynam. Gesetzmäßigkeit für die Gleichgewichte in geschmolzenen Salzen nimmt Vf. Stellung. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 172—73. Frankfurt a. M.) FB.

**St. Procopiu**, *Über die Theorie der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle*. Vf. stellt eine theoret. Beziehung zwischen dem elektr. Widerstand, der spezif. Wärme u. der absol. Temp. eines Metalls auf, wobei er von der beim Durchgang eines Stroms durch das Metall entwickelten Jouleschen Wärme ausgeht. Die gewonnene theoret. Gleichung, die einem empir. ermittelten Ansatz von GRÜNEISEN ähnelt, läßt sich für Pb gut mit den beobachteten Werten in Einklang bringen. (Bull. Section scient. Acad. Roumaine 10. 8—12.)

FRANKENBURGER.

**Robert Kremann und Alexander Hrasovec**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen*. X. Mitt. *Versuche der Rückdrängung der Diffusion von Metallen in Quecksilber durch Gleichstrom*. (IX. vgl. Monatshefte f. Chemie 45. 379; C. 1925. I. 2432.) Es wird festgestellt, mit welcher Geschwindigkeit ein Metall in reines Hg diffundiert u. welche Stromdichte bzw. Spannung eines entsprechend gerichteten Stromes ausreicht, der Diffusion entgegenwirkend, dieselbe zum Stillstand zu bringen. Das Fortschreiten der Diffusion wurde in beiden Parallelversuchsreihen durch Best. der galvan. Spannung des Hg bzw. Amalgams gegen die Lsg. eines Salzes des diffundierenden Metalles an verschiedenen Stellen eines Diffusionsrohres messend verfolgt. Die Spannung der verd. Amalgame steigt je nach dem Gehalt an unedlerem Metall von der Hg-Spannung nach der Seite der unedleren Potentiale an, u. erreicht bei Sättigung an demselben Amalgam die Spannung der festen Phase. — Es wird zunächst die Diffusion von Zn, Cd, Sn, Pb u. Bi in Hg unter denselben Versuchsbedingungen wie bei Stromdurchgang elektromotor. gemessen. Die Verss. ergaben, daß die Diffusion derart fortschreitet, daß sich eine ziemlich schmale Diffusionsschicht ausbildet, die das Gebiet der gesätt. Amalgame u. des reinen Hg trennt. — Pb diffundiert erheblich langsamer als Zn u. Cd. Der Typus der Diffusionsgeschwindigkeitskurven ist grundsätzlich gleich u. sie zeigen folgende Reihe der Geschwindigkeiten  $Cd > Zn > Sn > Bi$ . Eine Proportionalität mit dem Atomgewicht ist nicht vorhanden.

Die Verss. der Diffusion bei gleichzeitigem Stromdurchgang wurden an denselben Metallsystemen durchgeführt. Eine Rückdrängung des Fortschrittes der

Diffusion findet bei geringer Stromdichte u. nicht allzulänglichem Stromdurchgang statt. Bei höheren Stromdichten ruft die Joulewärme eine solche Temp.-Steigerung hervor, die die Diffusionsgeschwindigkeit so weit erhöht, daß bei hoher Stromdichte stets eine Beschleunigung eintritt. In diesem Falle läßt sich das Bedingungsgebiet der Rückdrängung durch den Strom nicht realisieren. Eine Rückdrängung durch den Strom läßt sich bei solchen Metallpaaren am besten feststellen, welche ohne Stromdurchgang am schnellsten in Hg diffundieren. (Monatshefte f. Chemie 46. 409—51. 1925. Physikal.-chem. Inst. Univ., Graz.) LASCH.

**J. E. Calthrop**, *Die Wirkungen von Torsion auf die thermischen und elektrischen Leitfähigkeiten von Aluminium unter besonderer Berücksichtigung von Einkristallen*. Vf. studiert die Änderungen der therm. u. elektr. Leitfähigkeiten von Al-Einkristallen sowie von den getemperten u. gehärteten Al-Drähten, aus denen die Einkristalle gewonnen wurden. Der gehärtete Draht zeigt eine Abnahme der therm. Leitfähigkeit um einige ‰, die Einkristalle von weniger als 1‰; die Abnahmen der elektr. Leitfähigkeiten sind von der Größenordnung einiger Zehntel ‰ u. scheinen für alle Drahtsorten ident. zu sein. Der Befund steht im Gegensatz zum Wiedemann-Franz'schen Gesetz, demzufolge das gegenseitige Verhältnis der therm. zur elektr. Leitfähigkeit bei einer gegebenen Temp. konstant sein müßte. (Proc. Physical Soc. London 38. 207—13. East-London Coll.) FRANKENBURGER.

**G. v. Hevesy**, *Über die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Krystallaggregaten*. Anschließend an die Arbeit von JOFFÉ u. ZECHNOWITZER (vgl. Ztschr. f. Physik 35. 442; C. 1926. I. 1920) wird die „Auflockerung“ von Krystallgittern richtig gestellt. (Ztschr. f. Physik 36. 481—83. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik.) ENSZL.

**Herbert S. Harned**, *Individuelles thermodynamisches Verhalten von Ionen in konzentrierten Lösungen und eine Diskussion der thermodynamischen Methode zur Berechnung der Potentiale an Berührungsstellen Flüssigkeit—Flüssigkeit*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 684. 689. Ztschr. f. physik. Ch. 117. 1. HARNED u. SWINDELLS, Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 126; C. 1925. I. 2293. II. 1733. 1926. I. 2438.) Vf. mißt die EKK. von Ketten vom Typus  $H_2 | HCl (m_0), MCl (m) | KCl (gesätt.) | Hg_2Cl_2 | Hg$  u.  $H_2 | MOH (m_0), MCl (m) | KCl (gesätt.) | Hg_2Cl_2 | Hg$  bei 25° neu. Die Werte sind für die verschiedenen Konz. tabellar. zusammengestellt. Die relativen freien Energien oder EKK. der Ionen werden vom Standpunkt der Hypothese von den „unabhängigen Ionenaktivitätskoeffizienten“ aus betrachtet u. die Ergebnisse daraus werden mit denen, die nach der Hückelschen Erweiterung der Theorie von DEBYE u. HÜCKEL erhalten werden, verglichen. Ferner werden die thermodynam. Methoden zur Berechnung von Flüssigkeitspotentialen eingehend diskutiert. (Journ. Physical Chem. 30. 433—56. Philadelphia [Penns.], Univ.) JOSEPHY.

**Walter W. Lucasse**, *Die Überführungszahlen von Chlorwasserstoffsäure in Glycerin-Wassergemischen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 626; C. 1926. I. 2883.) Die EKK. von Ketten vom Typus  $Ag | AgCl | HCl (m) | HCl (0,01-m.) | AgCl | Ag$  wird bei 25° gemessen. Als Lösungsm. diente 1- u. 5 Mol.-% Glycerin. m wurde von 0,01 bis 1,0 variiert. Aus den Ergebnissen, die tabellar. zusammengestellt sind, wurden nach der Formel von MAC INNES u. BEATTIE (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1117; C. 1920. III. 661) die Überführungszahlen für das Kation des HCl berechnet. Für 1 Mol.-%ig. Glycerin ergab sich  $n_+ = 0,8139 + 0,01119 \log A$ , für 5 Mol.-%ig. Glycerin  $n_+ = 0,8452 - 0,003152 \log A$  ( $\log A = \log 10^3 a_{\pm}$ ). Zum Vergleich sind auch die Kurven für die Überführungszahlen des Kations der HCl in 50 Mol.-%ig. A. u. in absol. A. gezeichnet. (vgl. HARNED u. FLEYSHER, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 92; C. 1925. I. 1568.) (Journ. Physical Chem. 30. 562—65. Philadelphia [Penns.], Univ.) JOSEPHY.

**Niels Bjerrum**, *Die Verdünnungswärme einer Ionenlösung in der Theorie von Debye und Hückel. Zugleich ein Beitrag zur Theorie der Wärmeeffekte in einem Di-*

elektrikum. Nach DEBYE (Physikal. Ztschr. 25. 99; C. 1924. II. 161) beträgt die Trennungsarbeit der Ionen  $\frac{kT\alpha^3}{12\pi}$  ( $\alpha = \frac{4\pi\epsilon^2}{DkT} \sum n_i z_i^2$ ,  $D$  die DE.,  $n_i$  die Zahl der  $i$ -Ionen,  $z_i$  ihre Wertigkeit), woraus sich nach der Gleichung der freien Energie für die Wärmetönung bei unendlicher Verd. der Ausdruck:  $-\frac{kT\alpha^3}{8\pi} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right)$  ergibt (Druckfehler im Original!). Die elektrostat. Energie der Lsg. ist aber  $kT\alpha^3/8\pi$  gleich (vgl. DEBYE u. HÜCKEL, Physikal. Ztschr. 24. 193; C. 1923. I. 334); im Falle einer von Temp. unabhängigen DE. muß also die Wärmeenergie der Lsg. um  $kT\alpha^3/24\pi$  bei Verdünnung abnehmen. Das ist ein Beispiel des Grundsatzes: „wirkt die therm. Bewegung zur Ausbildung eines stationären Zustands mit (sie bedingt bei Verdünnung die Diffusion), so muß eine Änderung in diesem Zustande mit einem entsprechenden kalor. Effekt verbunden sein“. Leistet das System bei Bewegung geladener Teilchen im Dielektrikum die maximale mögliche Arbeit, so ist die dabei frei werdende Wärme Null, wenn die DE. temperaturunabhängig ist, nicht Null, wenn  $D = f(T)$ . Die Dipoltheorie der Dielektrica erklärt es dadurch, daß in einer dipolfreien Fl. ( $D$  ist keine Funktion von  $T$ ) die gesamte Energie des Feldes  $D\epsilon^2/8\pi$  in der potentiellen Energie der verschobenen Elektronen u. des Äthers aufgespeichert ist, während bei  $D = f(T)$  der den Dipolen entsprechende Anteil der Energie  $D\epsilon^2/8\pi$  in Wärme umgewandelt wird, da die orientierten Dipole nach Vf. keine potentielle Energie besitzen. — Es wird eine neue Ableitung gegeben für den Aktivitätskoeffizienten u. die Verdünnungsarbeit bei Berücksichtigung des Ionendurchmessers. — Die für die Verdünnungswärme aufgestellte Formel gilt bei den der Messung zugänglichen Verdünnungen nicht. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 145—60. Kopenhagen, Landwirtschaftl. Hochschule.) BIKERMAN.

Waclaw Werner und W. H. Keesom, *Die Änderung der Dielektrizitätskonstante von flüssigem Sauerstoff mit der Temperatur.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 745; C. 1926. I. 1512.) Vf. wiederholten die Verss. von BREIT u. KAMERLINGH ONNES (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 705; C. 1925. I. 474), da die absol. Werte der damaligen vorläufigen Resultate infolge nicht genauer Kenntnis der Kapazität ihrer Zuleitungsdrähte zu klein sind. Der  $O_2$  wurde aus einer Bombe entnommen u. enthielt 2,4% Verunreinigungen (hauptsächlich  $N_2$ ). Es wurde die DE. von fl.  $O_2$  ab Kp. bis zum F. gemessen. Für die DE. von fl.  $O_2$  beim Kp.  $T = 90,14^\circ$  K. wurde gefunden:  $\epsilon_B = 1,4837$ . Die Funktion von CLAUDIUS-MOSOTTI  $P = [(\epsilon - 1)/(\epsilon - 2)] \cdot 1/\rho$  bleibt bis auf 0,5% konstant ab Kp. bis  $T = 58^\circ$ . Bei weiterer Abkühlung steigt  $P$  von 0,121 bis 0,126. Vier Tabellen bringen das Zahlenmaterial. Aus der Berechnung der Koeffizienten in der Gleichung von DEBYE  $PT = a + bT$  folgt, daß in fl.  $O_2$  die Moll. kein eigenes Dipolmoment besitzen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 18—25.) K. WOLF.

G. L. Addenbrooke, *Die nichtmetallischen Elemente. Beziehungen zwischen ihren dielektrischen und anderen physikalischen Eigenschaften.* II. (Vgl. I. Teil Philos. Magazine [6] 47. 945; C. 1924. II. 1319.) Vf. diskutiert im vorliegenden Teil speziell den Zusammenhang zwischen dielekt. u. opt. Eigenschaften der nichtmetall. Elemente, insbesondere der Größen  $\epsilon - 1$  u.  $n^2 - 1$  mit dem Aggregatzustand bezw. D. Der Wert  $n^2 - 1$  des Gaszustandes zeigt, auf den Wert für  $H_2$  als Einheit bezogen, einen charakterist. innerhalber der Edelgas-, Halogen- u. O-S-Reihe ausgesprochen gleichartigen Anstieg mit der Atomnummer. (Philos. Magazine [7] 1. 225—43.) KYROPOULOS.

Chr. Winther, *Eine Beziehung zwischen der Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen und der Dielektrizitätskonstante.* Dem Vf. sind in der photochem. Literatur nur zwei Vers.-Reihen bekannt, in denen das Lösungsm. in einigem Ausmaße variiert



worden ist. Es ist dies die Oxydation von Jodoform (PLOTNIKOW, Ztschr. f. physik. Ch. 75. 396; C. 1911. I. 1802) u. die Polymerisation von Anthracen (LUTHER u. WEIGERT, Ztschr. f. physik. Ch. 53. 393; C. 1905. II. 1635). Im allgemeinen nimmt die Rk.-Geschwindigkeit mit zunehmender DE. des Lösungsm. ab. (Ztschr. f. physik. Ch. 120. 234—35; Trans. Faraday Soc. 21. 595—96.) LESZYNSKI.

**D. Damianos**, *Kann ein frei ausgespannter Bleidraht glühen?* Es wird festgestellt, daß Bleidrähte trotz des F. von  $327^{\circ}$  zu glühen imstande sind, u. daß sie bei der Glüh-temp. fl. sind. Der Übergang von der festen in die fl. Phase wurde an der Änderung des Widerstandes erkannt. Wie an Verss., die mit 0,62 mm starkem Bleidraht ausgeführt wurden, gezeigt werden konnte, daß das Glühen bei  $500^{\circ}$  einsetzt, u. zwar in Luft, so konnte auch gezeigt werden, daß dieser Vorgang in  $N_2$  nicht stattfand, sondern daß das Pb bei der üblichen Temp. schmolz. Hieraus wurde gefolgert, daß das Blei während des Glühens sich in Tropfenform in einem Schlauch aus Bleioxyd befinden müßte. (Physikal. Ztschr. 27. 289—90. Graz, Univ., Physikal. Inst.) HA.

**Victor Ehrlich**, *Bemerkung zur Abhandlung von Heinrich H. Franck und Fritz Hochwald „Über die Wärmetönung der Kalkstickstoffbildung.“* (Vgl. FRANCK u. HOCHWALD, Ztschr. f. Elektrochem. 31. 581; C. 1926. I. 1120.) Vf. sucht den Anschluß zwischen seinen früheren Messungen (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 529; C. 1923. I. 1078) u. denen oben genannter Vff. herzustellen unter Aufrechterhaltung seiner Theorie des Mechanismus der Azotierk. (Subcarbid als Zwischenstufe). (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 187—88. Ruße, Jugoslawien.) HEIMANN.

**C. Heinrich**, *Temperaturbestimmung einer Acetylenflamme.* Zur Messung diente die Methode der Spektralpyrometrie von KURLBAUM u. GÜNTHER-SCHULZE. Es ergab sich für die Acetylenflamme, daß ihre Temp. unabhängig ist, sowohl von dem Überdruck, mit dem das Gas aus dem Brenner tritt, als auch von der Brennerform u. der anvisierten Zone darin. Vf. fand als den wahrscheinlichsten Wert die Temp. von  $2210^{\circ}$  abs. Die Fehlergrenze dieses Wertes beträgt  $+7^{\circ}$  u.  $-3^{\circ}$ . (Physikal. Ztschr. 27. 287—88. Techn. Hochschule, Phys. Inst.) HAASE.

**José Maluquer Cueto**, *Studien über Lösungsmittel. Bestimmung der ebullioskopischen Konstante des Siliciumtetrachlorids.* Siliciumtetrachlorid wurde durch Einw. von  $Cl_2$  auf  $47^{\circ}/_{10}g$ . Ferrosilicium dargestellt u. vom  $FeCl_3$  getrennt. Nach der Reinigung des Präparats wurde der  $Kp_{760}$  zu  $57,3^{\circ}$  ermittelt. Durch Auflösen von Campher, Naphthalin u. Thymol wurde die Siedepunktserhöhung gemessen u. die ebullioskop. Konstante zu 4862 berechnet. Hieraus folgt für die Verdampfungswärme des  $SiCl_4$  46,1 cal/g, ein Wert, der mit der von OGIER ermittelten ( $37,3$ ) wenig übereinstimmt. (Quimica e Industria 3. 85—86.) HANTKE.

**L. Gay**, *Destillation und Reklifikation.* (Vgl. Chimie et Industrie 15. 3; C. 1926. I. 2886.) Fortsetzung. (Chimie et Industrie 15. 173—83.) NEIDHARDT.

**F. Zwicky**, *Zur Theorie der spezifischen Wärme von Lösungen.* (Physikal. Ztschr. 27. 271—86. — C. 1926. I. 3126.) HAASE.

**H. Muraour**, *Vergleich der aus den spezifischen Wärmen abgeleiteten Explosionstemperaturen mit den aus den Explosionsdrücken berechneten.* Die aus den spezif. Wärmen u. den Explosionsdrücken berechneten Explosionstemp. zeigen untereinander z. T. sehr starke Unterschiede, u. zwar sind bei niederen Temp. die ersteren, bei hohen Temp. die letzteren höher. Die Unterschiede, welche in der Abkühlung durch die Bombe zu suchen sind, wurden durch die Methode von BURLLOT (Mémorial des Poudres 20. [1923]) beseitigt. Es ergibt sich dann eine Explosionstemp. für ein Gemisch aus  $7^{\circ}/_{10}$  Trinitrotoluol u.  $93^{\circ}/_{10}$   $NH_4NO_3$  von  $1803^{\circ}$ . (Das Pt in der Bombe war geschmolzen.) Es werden die spezif. Wärmen zweiatomiger Gase zwischen  $3000$  u.  $4000^{\circ}$  zu  $6,1$ — $6,6$ , für  $CO_2$  zu  $10,9$ — $11,5$  u. für Wasserdampf zu  $10,5$ — $12,5$  berechnet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 389—96.) ENSZLIN.

**F. Ian G. Rawlins**, *Der gegenwärtige Stand von Theorie und Versuch bezüglich der spezifischen Wärmen und der chemischen Konstanten*. VI. bringt eine Übersicht über die experimentellen u. theoret. Kenntnisse der spezif. Wärmen (spezif. W.) von festen Körpern, Fl. u. Gasen. Es wird der Zusammenhang zwischen den elast. u. therm. Eigenschwingungen in festen Körpern u. deren Beziehung zum Krystallgitterbau behandelt u. die Abweichungen der wahren spezif. Wärmen von den klass. Werten mittels der Quantentheorie einerseits, der Elektronenerregung (bei sehr hohen Temp.) andererseits erklärt. Für die spezif. Wärme von Fl. werden die F.-Formeln diskutiert u. Diskontinuitäten auf chem. Vorgänge, z. B. Assoziationen zurückgeführt. Für 1-, 2- u. mehratomige Gase wird die spezif. Wärme als Ausdruck der aufgenommenen Translations-, Rotations- u. Oszillationsenergien dargestellt u. gezeigt, daß bei Dissoziationsvorgängen noch Volumenarbeit u. chem. Wärmetönungen in den gemessenen spezif. Wärmen enthalten sind. Für die chem. Konstanten werden die Stern-Tetrodeschen Formeln für 1- u. mehratomige Substanzen entwickelt u. gezeigt, daß sie in einzelnen Fällen (Na, K) nicht mit dem experimentellen Befund sich decken. Weiterhin wird diskutiert, ob die chem. Konstanten für das Gas oder den kondensierten Körper charakterist. sind. Die Theorie der „Gasentartung“ u. ihre Bedeutung für die spezif. Wärmen u. chem. Konstanten wird dargestellt. In der Zusammenstellung werden die einschlägigen Arbeiten aufgezählt. (Proc. Physical Soc. London 38. 176—92. Cambridge, Trinity Coll.)

FRANKENBURGER.

**J. Berkman**, *Versuch einer vergleichenden Betrachtung der Dampfdruckkurven*. Ist der Kp. einer Fl. unter dem Druck  $p$  gleich  $T_a$ , einer anderen unter demselben Druck  $T_b$ , so gilt nach RAMSAY u. YOUNG  $T_a = c T_b^2 + d T_b$ , worin  $c$  u.  $d$  druck- u. temperatur-unabhängige Konstanten sind.  $T_a = T_b$ , d. h. die Temperaturkurven schneiden sich, wenn  $T_a = (1 - d)/c$ ; man kann also aus den Konstanten  $c$  u.  $d$  die Schnittpunkte berechnen. Es erwies sich, daß  $c$  für homologe Stoffe prakt. denselben Wert hat (0,0004 für Fettsäureester, 0,0006 für Halogenbenzole usw.), während  $d$  mit dem Anwachsen des Mol.-Gew. regelmäßig steigt, wenn man für die Bezugsfl. (mit Index  $a$ ) das W. nimmt. Eine negative  $c$  (gleichfalls auf W. bezogen) haben nur die Alkohole, die positive  $c$  ist am größten in der Paraffinreihe > Ester > Säuren; sie nimmt also ab beim Übergang von typ. n. zu typ. assoziierenden Stoffen. (Journ. Chimique de l'Ukraine 1. Wissenschaftl. Teil. 553—78. 1925. Charkow.)

BIKERMAN.

**Anna Lise Spangenberg**, *Über den Dampfdruck von Ozon bei sehr tiefen Temperaturen*. Der Dampfdruck des Ozons wurde zwischen  $-193$  u.  $-183^\circ$  mittels Überführung u. auf statischem Wege bestimmt, wobei sich gute Übereinstimmung der Werte ergab. Die Bestst. lassen sich durch die Nernstsche Näherungsformel wiedergeben:  $\log p = -\lambda_0/4,571 T + 1,75 \log T - \epsilon \cdot T/4,571 + C$ . Wird der Druck in mm gemessen, so ist  $\lambda_0 = 3700$ ,  $\epsilon = 0,05099$  u.  $C = 5,850$ . Aus dieser Formel ergibt sich der Kp. des  $O_3$  zu  $112,5^\circ$ , was mit dem von RIESENFELD u. SCHWAB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2088; C. 1922. III. 954) gefundenen Wert  $-112,3^\circ C$  gut übereinstimmt. Die Verdampfungswärme des Ozons bei  $-273^\circ$  ist  $3700$  cal/Mol., beim Kp.  $2955$  cal/Mol. Die konventionelle chem. Konstante beträgt  $2,97$ , wenn der Druck in Atm. gemessen wird ( $O_2 = 2,8$ ). (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 419—38. Berlin, Univ.) EN.

### A<sub>3</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

**C. K. Jablczynski** und **S. Kobryner**, *Die rhythmische Fällung von Niederschlägen. Die Liesegangschen Ringe*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 612; C. 1925. II. 709.) Es werden Formeln für die Diffusion von  $AgNO_3$  auf einer Gelatineplatte mit  $K_2CrO_4$  von der Peripherie nach dem Zentrum hin u. für die Diffusion im Raum entwickelt u. dieselben durch Messungen bestätigt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 383—88. Warschau, Chem. Inst. d. Univ.)

ENSZLIN.

**Vladimir Morávek**, *Über Wachstum von Strukturen, gebildet durch Reaktionen an Grenzflächen zwischen Elektrolytlösungen in Wasser und Gel.* An der Grenze zwischen 0,1-n. Lsg. von K-Dichromat in 5% Gelatine u. 0,1 PbNO<sub>3</sub>-Lsg. bilden sich 0,1 bis 0,3 mm dicke Auswüchse, deren Wand von der Gelatinemembran mit dem präzipitierten Pb-Chromat gebildet wird. Durch die ständige Berührung der Gelatineschicht, die im Inneren einem Strom unterworfen ist, mit der Nitratlsg. bildet sich ständig eine neue Membran von Pb-Chromat mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von 0,16 mm/Min. — Schnelligkeit, Form u. Größe der Strukturen werden durch alle Faktoren beeinflusst, die Lyokolloide beeinflussen. (Spisy vydávané pfirodovědeckou fakultou Masarykovy univ. 1925. 3—40; Ber. ges. Physiol. 34. 282. Brünn, Masaryk- Univ. Ref. BABÁK.)

OPPENHEIMER.

**Karl F. Herzfeld**, *Über den Verlauf von Reaktionen zwischen einem gelösten Stoff und von ihm durchtränkten Kolloidteilchen.* Es werden die grundsätzlichen Überlegungen entwickelt, die sich auf den chem. Umsatz zwischen kolloiden Teilchen u. echt gel. Stoffen beziehen, wobei es gleichgültig ist, ob die Kolloidteilchen fl. oder fest sind. — Die Rk. verläuft dann als *heterogene*, wenn in jeder Partikel (Mizell) eine scharfe Grenzlinie zwischen denjenigen räumlichen Teilen besteht, die noch nicht reagiert haben, u. denjenigen, die vollständig reagiert haben. Für *homogene* Rkk. ist als Vorbedingung nötig, daß das Kolloidteilchen von dem Lösungsm. vollständig durchtränkt, also dem *nomogen* gel. Agens an jeder Stelle zugänglich ist. Als *homogene* Rk. ist sie dann gekennzeichnet, wenn die Moll., die reagiert haben, unregelmäßig in der unangegriffenen Substanz verteilt sind u. nicht zusammenhängende Partien bilden. — Weiter werden die Vorbedingungen für das Auftreten der heterogenen u. homogenen Rk. gekennzeichnet u. die störenden Effekte (Teilchengröße, Adsorption, elektr. Effekte) besprochen, durch die die einfachen Verhältnisse getrübt werden können. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 377—81.)

BUSCH.

**Wo. Pauli und Emerich Valkó**, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie.* XIX. Die Konstitution der Kieselsäuresole. II. (I. vgl. Kolloid-Ztschr. 36. 325; C. 1925. I. 2539.) Nach dem Verf. von GRIMAUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 98. 105 [1884]) durch Kochen von Kieselsäuremethylester mit W. hergestellte SiO<sub>2</sub>-Sole sind nicht elektrolytfrei, aber durch mehrstd. Elektrolyse in rein acidische, elektrolytfreie Sole mit einer H<sup>+</sup>-Aktivität von 1,3—3,4·10<sup>-5</sup>n. u. einer Leitfähigkeit von 4,6 bis 13,6·10<sup>-6</sup> 1/Ω überführbar. Die für die Konstitution der nach GRAHAM bereiteten Sole aufgestellte Formel [x(SiO<sub>2</sub> + nH<sub>2</sub>O)·ySiO<sub>3</sub>H'] + yH<sup>+</sup> gilt auch für die Verseifungssole; das Kolloidäquivalent x/y liegt bei letzteren zwischen 6000 u. 15 000 u. die Anzahl der SiO<sub>2</sub>-Moll., die auf eine Ladung entfallen, ist 10 600, d. h. ca. 10-mal größer als in den Grahamsolen. Im Gegensatz zu den Grahamsolen sind die Grimauxsole nach der Elektrodifusion stark opaleszierend. Durch Verseifung von Kieselsäuremethylester bei Ggw. von HCl lassen sich Sole herstellen, die den Grahamsolen ähnlich sind. Die Makroskop. aus der Verschiebung der Grenzfläche berechnete elektr. Wanderungsgeschwindigkeit ist eine Funktion des überschichteten Elektrolyten; aus Verss. mit verschiedenen Überschichtungssalzen schätzen Vff. die Wanderungsgeschwindigkeit der kolloiden SiO<sub>2</sub> bei 25° in den Grahamsolen auf 20·10<sup>-5</sup> cm/sec, in den Grimauxsolen auf 10·10<sup>-5</sup> cm/sec; alle Teilchen sind aufgeladen u. zwar für dasselbe Sol auf nahezu gleiches Potential. Die Wanderungsgeschwindigkeit wird durch Zusatz von KCl u. BaCl<sub>2</sub> zum Sol herabgesetzt, durch Zusatz von NaHCO<sub>3</sub> erhöht; letzteres vermehrt wahrscheinlich die Ladungszahl der Teilchen der infolge Rk. (H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) + HCO<sub>3</sub>' = H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + (HSiO<sub>3</sub>'). Die Erhöhung bzw. Erniedrigung der Wanderungsgeschwindigkeit scheint bei den Grimauxsolen viel stärker zu sein als bei den Grahamsolen; die Stabilität wird durch den Salzzusatz nicht merklich verändert. Die durch Elektrodialyse gereinigten Grimauxsole gelatinieren nach einigen Wochen, können aber durch Schütteln wieder verflüssigt werden; die Leit-

fähigkeit wird durch die Gelatinierung nicht beeinflusst. — Die bei Zusatz von HCl zu SiO<sub>2</sub>-Solen eintretende Leitfähigkeitsverminderung ist mit einer entsprechenden Abnahme der H<sup>+</sup>-Aktivität verbunden. Vff. deuten die Säurebindung der kolloiden SiO<sub>2</sub> analog dem Verh. amphoterer Elektrolyte. Durch wachsenden HCl-Zusatz wird die Dissoziation der Kolloidsäure in  $[x \cdot (\text{SiO}_2 + n \text{H}_2\text{O}) \cdot y_1 \text{SiO}_3\text{H}']$  u. H<sup>+</sup> zurückgedrängt u. durch Neutralisation eine Kolloidbase gebildet, die in gewissem Grade in  $[x (\text{SiO}_2 + n \text{H}_2\text{O}) \cdot y_2 \cdot \text{SiO}_2\text{H}']$  u. Cl<sup>-</sup> zerfällt; der isoelekt. Punkt, bei dem  $y_1 = y_2$  ist, liegt für das untersuchte Sol bei ca.  $5 \cdot 10^{-3}$  n. (Kolloid-Ztschr. 38. 289—300. Wien, Univ.) KRÜGER.

A. F. Joseph und H. B. Oakley, *Die anomale Flockung von Ton*. Vff. weist nach, daß sich eine Tonsuspension qualitativ gegenüber Ca(OH)<sub>2</sub> ebenso verhält wie gegenüber NaOH, daß also eine Anomalie nicht besteht. Die Ca-Ionen flocken nur stärker als die Na-Ionen. Gibt man zu einer verd. Tonsuspension allmählich zunehmende Mengen von Gemischen von Chlorid u. Hydroxyd, so nimmt die flockende Wrkg. anfangs sehr schnell mit der Konz. zu, fällt dann rasch ab u. nimmt dann wieder zu, ohne wieder abzufallen. Beim Na tritt diese Erscheinung auf, wenn das Verhältnis Chlorid:Hydroxyd zwischen 25 u. 175:1 beträgt, beim Ca wenn das Verhältnis annähernd 2:1 beträgt. Bei anderen Mischungen tritt kein Minimum in der Flockungskurve auf. (Nature 117. 624. Chartum, Wellcome Tropical Res. Labor.) JOSEPHY.

Elmer O. Kraemer, *Die Struktur von Gelatine-Gelen*. Durch elektr. Zerstäubung erzeugte Hg-Partikelchen vom Radius 200—250 Millimikron wurden mit verd. Gelatinesolen vor dem Erstarren gemischt, die Brownsche Bewegung kinematograph. festgestellt, die Größe der Ortsveränderung der Teilchen durch Projektion gemessen. In Konz. = u.  $> 0,5\%$  war die Brownsche Bewegung prakt. = 0. Bei leichtem Erwärmen trat sie wieder auf. In Konz. von ca.  $0,3\%$  Gelatine war die Verteilung der Ortsveränderungsgröße normal, d. h. in Einklang mit einer im Original mitgeteilten Gleichung, welche nur für die Brownsche Bewegung in ochten Lsgg. gilt. Das System verhielt sich also wie eine homogene Fl. Eine Heterogenität solcher Gele ließ sich also mit dieser Methode nicht feststellen. Allerdings liefert dies keinerlei Beweis dafür, daß die Struktur des Gelatinegels von molekularer Größe sei. (Journ. Physical Chem. 29. 1523—27. 1925. Wisconsin, Univ.) GERNGROSS.

P. Rona und W. Deutsch, *Untersuchungen über Cholesterin- und Lecithinsuspensionen*. Wss. Cholesterinsol hat in  $\frac{1}{100}$ -n. Lactat- u. Tartratpuffern Flockungsgrenze zwischen p<sub>H</sub> 2,4 u. 3,2 in  $\frac{1}{100}$ -n. HCl um p<sub>H</sub> 2,4. Bei einem p<sub>H</sub>, das alkalischer als die Flockungsgrenze ist, flocken zugesetzte Salze: NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, CsCl, RbCl ca. bei  $\frac{1}{126}$ -m., BaCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> bei ca.  $\frac{1}{2048}$ -m., AlCl<sub>3</sub> ca.  $\frac{1}{150000}$ -m. Je mehr die [H<sup>+</sup>] des Puffers ins alkal. rückt, desto höher wird die flockende Salzkonz. Flockungsgrenze von Lecithinsol bei p<sub>H</sub> 1,73—1,75. In Puffer bei p<sub>H</sub> 2,0 flocken die Chloride in  $\frac{1}{2}$ - bis  $\frac{1}{4}$ -m. Konz. nach 20 Stdn., CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> in 30 Min.  $\frac{1}{32}$ — $\frac{1}{64}$ -m., AlCl<sub>3</sub> u. CeCl<sub>3</sub> um  $\frac{1}{1024}$ -m., bei p<sub>H</sub> 5 fallen Alkalichloride gar nicht, sonst wie bei p<sub>H</sub> 2,0. Ohne Puffer ähnliches Verhalten. Na<sup>+</sup> + Ca<sup>++</sup> u. Na<sup>+</sup> + Al<sup>+++</sup> verstärken sich in ihrer Wrkg. beim Cholesterin, beim Lecithin dagegen tritt Hemmung ein. Bei Cholesterin-Lecithinsol treten die Eigenschaften des Lecithins in den Vordergrund. Cholesterinsol wird durch Isobutylurethan u. Thymol nicht ausgeflockt, Lecithin nicht durch Isobutylurethan, dagegen starke Flockungsbeschleunigung durch Thymol. Zusatz von elektrodialysiertem Serum zu Cholesterin-, Lecithin-, u. Cholesterin-Lecithinsol ergab keine einheitlichen Resultate. (Biochem. Ztschr. 171. 89—118. Berlin, Chem. Abt. Patholog. Institut.) MEIER.

Edwin Edser, *Demonstration einiger Oberflächenspannungserscheinungen*. Völlig reine KW-stoffe breiten sich auf einer W.-Oberfläche nicht aus, während Spuren von Ölsäure dies bewirken. Dies läßt sich durch die Bewegungen von feinem Al-Pulver

sichtbar machen. Ferner wird eine Beobachtung über die Gestalt der auf einer W.-Oberfläche ausgebreiteten Öltropfen geschildert. (Proc. Physical Soc. London 38. 274.)

FRANKENBURGER.

**C. R. Darling**, *Weitere Demonstration von Oberflächenspannungserscheinungen*. Die Beobachtungen beziehen sich auf eine Arbeit von BURDON (Proc. Physical Soc. London 37. 148; C. 1926. I. 3307). Es werden Erscheinungen bei der Ausbreitung von Öltropfen auf W. beobachtet, die den Burdonschen Verss. über die Ausbreitung von W. auf reinen Hg-Oberflächen ähneln. (Proc. Physical Soc. London 38. 275.) FRBU.

**Eric K. Rideal**, *Chemische und physikalische Wirkung an Oberflächen*. Betrachtungen allgemeiner Art über dünne Flüssigkeitshäutchen u. katalyt. Oberflächen. (Nature 117. 626—28.)

JOSEPHY.

**Milda Prytz**, *Die Donnansche Theorie des Membrangleichgewichts*. Vf. entwickelt in großen Zügen die Donnansche Theorie der *Membrangleichgewichte* bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten (vgl. DONNAN, Ztschr. f. Elektrochem. 17. 572 [1911]) u. gibt ein Verzeichnis der hauptsächlichsten Arbeiten über dieses Gebiet. (Tidskr. f. Kemi og Bergvaesen 6. 28—31. 42—44.)

HANTKE.

**H. Iscovesco**, *Neue physikalisch-chemische Feststellungen über die Proteine. Die Zellpermeabilität. Die Donnanschen Gleichgewichte. Die Isokolloidität*. Übersichtliche Zusammenfassung mit besonderer Berücksichtigung der Erscheinungen des isokolloidalen Zustandes u. deren Einfluß auf das Donnan-Gleichgewicht. (Presse med. 33. 788. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 438. Ref. PÉTERFI.)

OPPENHEIMER.

**Hugo Fischer**, *Weiteres über Kolloide*. (Vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 41. 11 [1923]. 43. 426 [1924].) Vf. berichtet über Färbungsverss. mit *Kongorot*, *Anilinblau*, *Gentianaviolett* an *Stärkemehl*, *Baumwolle*, *Holz* u. *Korkzellen*, *Pergamentpapier*. Die Schnelligkeit des Eindringens der Farbe u. Stärke der Färbung ist bei den einzelnen Substanzen sehr verschieden, was im einzelnen gegen die Micellarhypothese der Quellung gedeutet wird. Als wichtigster Einwand wird auch angeführt, daß andere Fil. als W. an Stärke u. Zellwänden keine Quellung hervorrufen, obwohl sie rascher benetzen als W. Vf. ist nicht der Ansicht von FREY (PRINGSHEIM, Jahrb. 65. 195 [1925]), der die Doppelbrechung in Zellhäuten dadurch erklärt, daß das Licht durch den Wechsel von Micellen u. deren Wasserhüllen polarisiert wird, da auch getrocknete Zellwände u. Stärkekörner doppelbrechend sind. Die Quellung besteht in einem Eindringen von W. in die kleinsten Teilehen, so daß „freies“ W. im Gel nicht vorhanden ist. Auch bei der Fixierung, die in einer Gerinnung (Wasserabspaltung) der eiweißartigen Kolloide besteht, kann es sich — da sie irreversibel ist — nur um eine Wasserabspaltung aus der Substanz u. nicht aus den Micellarinterstitien handeln. Durch die Wasserentziehung wird die Wabenstruktur der Molekeln in ein Schwamm- oder Sternparenchym verwandelt. Für die Diffusion durch eine kolloide Haut kommt die Kraft der Diffusion u. der ihr entgegen wirkende innere Widerstand in Frage. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 44. 208—12.)

LASCH.

**A. Boutarie** und **G. Perreau**, *Einfluß einiger stabiler Kolloide auf die Ausflockung von Solen und Suspensionen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 511 u. Rev. gén. des Colloids 4. 33; C. 1926. I. 850. 3307.) *Glucose* beschleunigt die Ausflockung von *Gummigutt*-, *Mastix*- u.  $As_2S_3$ -Solen durch HCl, KCl oder  $BaCl_2$ . Rohrzucker übt keine merkliche Wrkg. aus. (Rev. gén. des Colloides 4. 75—78.) BIKERMAN.

**K. C. Sen**, *Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Fällung von Kolloiden durch Elektrolyte und auf die Adsorption von Ionen*. Der Flockungswert von  $CuSO_4$  für  $MnO_2$ -Sol steigt etwas bei Ggw. von A., merklich bei Ggw. von Rohrzucker. Gegen  $AgNO_3$  macht A. das Sol empfindlicher, Rohrzucker ist wirkungslos. Ggw. von A. u. *Methylalkohol* erhöht die Adsorption von Cu aus  $CuSO_4$ -Lsg. durch frisch gefälltes, lufttrockenes  $MnO_2$  etwas, Ggw. von Rohrzucker beträchtlich u. zwar in einem mit seiner Konz. steigenden Maße; die Adsorption von Ag aus  $AgNO_3$  wird durch A. u.

Rohrzucker stark vermehrt. Dies Verh. widerspricht der Behauptung von WEISER (Journ. Physical Chem. 28. 1253; C. 1925. I. 2157), daß die Adsorption eines Nicht-elektrolyten diejenige eines Elektrolyten stets vermindert. — Die Theorien von FREUNDLICH, WEISER u. a. über den Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Flockung von Kolloiden durch Elektrolyte werden diskutiert. (Kolloid-Ztschr. 38. 310—14. Allahabad [Indien], Univ.) KRÜGER.

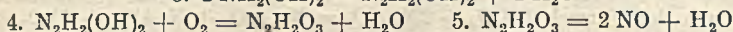
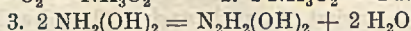
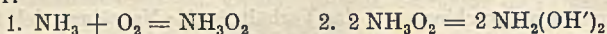
Otto Bartsch, *Über Benetzungsadsorption. Beitrag zur Adsorption deformierbarer Stoffe.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. 38. 177; C. 1926. I. 2784.) Die Adsorption von Ölsäure kann nach dem Verseifen mit Alkali stalagmometr. sehr genau bestimmt werden. Kataphorese. Unterss. ergaben, daß emulgierte Ölsäure negativ geladen ist; auf ihre Adsorption übt die Ladung des Adsorbens keinen entscheidenden Einfluß, wahrscheinlich ist die Benetzbarkeit maßgebend. Die adsorbierte Ölsäureschicht ist nicht monomolekular, sondern beträgt z. B. bei der Adsorption durch Kupferkies aus 0,14-mol. Ölsäureemulsion ca. 9500 Molekelschichten. Innerhalb des zugänglichen Konzentrationsbereiches wird kein Sättigungswert der Adsorption erreicht. Diese Tatsachen u. die weiteren Ergebnisse (Kolloidchem. Beihefte 20. 50; C. 1925. I. 2362) über den Einfluß von Säurezusatz, von lyophilen Kolloiden, über das Verh. verschiedener Adsorbentien u. über das Haften der adsorbierten Ölsäure beim Schütteln mit reinem W. erklärt Vf. durch folgende Theorie der Benetzungsadsorption: Wenn das Adsorbens von der Ölsäure besser benetzt wird als von W., breiten sich infolge der Phasengrenzkkräfte die adsorbierten Ölsäuretröpfchen an der Grenzfläche aus unter Verdrängung des Dispersionsmittels u. finden bei genügender Konz. keinen Raum, um zu monomolekularen Schichten auseinanderzufließen. Die adsorbierte Schicht ist um so dicker, je größer die Anzahl der gleichzeitig adsorbierten Tropfen u. je größer das Vol. der Tropfen ist (d. h. Zunahme der pro Flächeneinheit adsorbierten Menge mit steigender Konz. u. sinkendem Dispersitätsgrad); von der Reichweite der molekularen Anziehungskräfte ist die Dicke der Adsorptionsschicht unabhängig. Die mit Ölsäure umhüllten Adsorbentien vermögen weiterhin Ölsäure zu adsorbieren, analog den spontanen Koagulationsvorgängen in reinen Ölsäureemulsionen; wenn — bei höheren Ölsäurekonz. — die Oberfläche der Adsorbentien mit Ölsäure umhüllt ist, ist das Adsorptionsvermögen von der Natur des festen Kerns unabhängig. Zwischen Kern u. Hülle besteht augenscheinlich eine beträchtliche Haftintensität; Vf. nimmt an, daß sich ein dynam. Gleichgewicht zwischen der Geschwindigkeit der Abtrennung u. Emulgierung der Ölsäureteilchen u. ihrer Adsorption u. Kondensation einstellt. Bei schlecht benetzbaren Stoffen (z. B. Feldspat) treten mechan. Einflüsse stärker hervor; die Ölsäuretröpfchen behalten hier bei der Adsorption mehr oder minder ihre Form bei. (Kolloid-Ztschr. 38. 321—28. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) KRÜ.

## B. Anorganische Chemie.

Václav Čupr, *Über die Absorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd in Schwefelsäure und Essigsäure.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 476; C. 1926. I. 36.) Die Absorption von Chlorwasserstoff in Lsgg. von Essigsäure verschiedener Konz. (0—100%) u. in Schwefelsäure der Konz. 62—98% wurde bei Temp. von 0 u. 20° bezw. von 40 u. 58° bestimmt. In denselben Medien (CH<sub>3</sub>COOH, 0—100%ig, 27°; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0—97%ig, 41 u. 62°) wurde auch die Absorption von Schwefeldioxyd gemessen. Die Resultate stimmen mit den Unterss. früherer Autoren überein. Die Absorptionsisothermen von HCl u. SO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> besitzen bei einer Konz. dieser, die dem Hydrat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O entspricht, ein Minimum, das mit steigender Temp. immer weniger ausgeprägt wird u. schließlich bei 60—65° verschwindet. Die Erklärung dieser Erscheinung basiert auf der Annahme, daß die Änderung der Absorption auf die B. des Hydrats zurückzuführen ist. Denn bei höherer Temp., wo die Dissoziation

des Monohydrats merklicher wird, nähert sich die Absorptionsisotherme dem zu erwartenden Verlauf. Bei den Absorptionsmessungen mit Essigsäure treten die Minima nicht auf. (Publ. Faculté des Sciences de l'Univ. Masaryk 1926. 15 Seiten. Sep.) HANT.

**J. R. Partington**, *Die Oxydation von Ammoniak*. ANDRUSSOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 458; C. 1926. I. 2677) hat ein Schema für die Oxydation von  $NH_3$  aufgestellt, in dem als Zwischenprod. Nitroxyl,  $NO$ , auftritt. Vf. folgert nun, daß Nitroxyl bei der Zers.  $N_2O$  bilden müßte, daß aber dieses nie unter den Oxydationsprodd. beobachtet worden sei. Ein wahrscheinlicheres Zwischenprod. sei Nitrohydroxylsäure, die im Verlauf der Rk.  $NO$  bildet. Vf. stellt folgendes Schema für die Oxydation auf:



(Nature 117. 590. London, Univ.)

JOSEPHY.

**Horacio Damianovich**, *Die chemische Trägheit der einatomigen Gase vom Standpunkt der Elektronentheorie des Atoms*. Vf. berichtet zusammenfassend über die bisherigen Verss., die zur Feststellung von *Verbb. der Edelgase* angestellt worden sind. Zur Erklärung der relativen chem. Inaktivität dieser Elemente zieht Vf. die Kosselsche Theorie heran u. stellt fest, daß sie nicht immer einen befriedigenden Aufschluß über das Problem gibt. Nach Ansicht des Vfs. müssen die Metallverbb. des He exotherm sein, u. auf dieser Grundlage diskutiert er die Versuchsbedingungen, unter denen eine Darst. dieser Verbb. möglich wäre. (Anales Asoc. Quim. Argentina 13. 243—54. 1925.)

HANTKE.

**E. Boehm** und **K. F. Bonhoeffer**, *Über die Gasreaktionen des aktiven Wasserstoffs*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 113. 199; C. 1925. I. 347.) Es werden die Rkk. des durch Glimmlandung entstandenen akt.  $H_2$  mit Gasen untersucht.  $O_2$  reagiert mit dem atomar angenommenen H unter B. von hochprozentigem  $H_2O_2$ , die *Halogene* unter B. von Halogenwasserstoffen, während  $CO$  u.  $CO_2$  in geringem Maß Formaldehyd bilden. Der akt. H wird in wenig Hundertstel Sekunden durch  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $H_2S$  u.  $CH_3Cl$  zerstört. Zur Erklärung des Reaktionsmechanismus wird folgende Formel angenommen:  $H + HCl = H_2 + Cl$ . Als indifferent oder träge erwiesen sich  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  u.  $CH_4$ . Die Erhöhung der Ausbeute an akt. H durch Verunreinigungen durch  $O_2$  wurde an der B. von  $HBr$  aus  $Br_2$  quantitativ verfolgt. Mit anderen Gasen als Verunreinigungen, wie  $H_2O$  u.  $H_2S$ , wurden negative Ergebnisse erzielt. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 385—99. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Ch. u. Elektrochemie.)

ENSLIN.

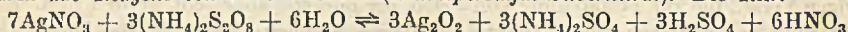
**K. F. Bonhoeffer** und **S. Loeb**, *Über Wasserstoffsuperoxybildung aus Knallgas durch optisch angeregte Quecksilberatome*. (Vgl. vorst. Ref.) Ein Gasgemisch aus  $O_2$  u.  $H_2$  wurde über eine Hg-Oberfläche geleitet, wobei es sich mit Hg-Dampf belud, in eine Reaktionszelle aus Glas mit einem Quarzfenster gebracht u. mit einer Quarzlampe beleuchtet. War die Quarzlampe ungekühlt, so bildete sich nie  $H_2O_2$ . Mit gekühlter Lampe konnte bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Gases von 2 cm pro Sekunde in der Stunde  $H_2O_2$  entsprechend 1—5 cem  $\frac{1}{100}$ -n.  $KMnO_4$  erhalten werden. Beim Ausfrieren zers. sich das gebildete  $H_2O_2$  an dem gleichfalls sich ausscheidenden Hg. Es wird angenommen, daß die gesamte umgesetzte Menge primär zu  $H_2O_2$  reagiert, u. daß sich das W. erst sekundär bildet. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 474—76.) ENSLIN.

**S. Zeitlin**, *Löslichkeit von Kaliumchlorid, -bromid und -jodid in Alkoholen und Wasser-Alkohol-Gemischen*. Löslichkeit in Mol/l bei 10,2 bzw. 20°:  $KCl$  in W. 3,71; 3,90; in 45,13%ig.  $CH_3OH$  0,84; 0,87; in 100%ig.  $CH_3OH$  0,052; 0,056; in 50,01%ig. A. 0,586; 0,600; in 97,03%ig. A. ?; 0,0052.  $KBr$  in denselben Lösungsmm.: 4,28; 4,39; 1,43; 1,47; 0,138; 0,142; 1,02; 1,16 (?); ?, 0,011.  $KJ$  (bei 10,2 bzw. 19,9°) in denselben Lösungsmm.:

5,86; 6,11; 3,09; 3,25; 0,752; 0,735; 2,42; 2,61; ?; 0,0428. (Journ. Chimique de l'Ukraine I. Wissenschaftl. Teil. 580—84. 1925. Jekaterinoslaw, Mediz. Inst.) BIKERMAN.

**Günther Feld**, *Untersuchungen über das Verhalten von Tonerde beim Glühen mit Soda*. Die Al-Hydroxyde verhalten sich beim Aufschließen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  je nach ihrer Herstellungsart ganz verschieden. Ein durch Fällung einer Lsg. von  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  erhaltenes Hydroxyd schließt sich nach dem Trocknen bei  $105^\circ$ , ebenso wie der natürliche Bauxit bei  $950^\circ$  annähernd vollständig auf, wobei das Verhältnis Al: Na in der Lsg. etwa wie 1: 1 ist, bei einem Überschub von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ein Hydroxyd, welches durch Fällen einer Aluminatlsg. mit  $\text{CO}_2$  erhalten wurde, schließt sich bei  $950^\circ$  nur zu etwa 50% auf, wobei das Verhältnis Al: Na wie 1: 2 ist. Erst bei höheren Temp. wird es vollkommen aufgeschlossen u. das Verhältnis Al: Na nähert sich 1: 1. Das mit  $\text{CO}_2$  ausgefällte Hydroxyd reagiert also nicht nach  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2$ , sondern nach der Formel  $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_3\text{AlO}_3 + \text{NaAlO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$  u. erst bei höherer Temp. geht die Umsetzung weiter:  $\text{Na}_3\text{AlO}_3 + \text{NaAlO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 4\text{NaAlO}_2$ . (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 174—75. Niedermarsberg/W.) ENSZLIN.

**A. Travers**, *Über den Verlauf der Oxydation des Mangans in Übergangensäure durch das Reagens von Proctor Smith (Alkalipersulfat-Silbernitrat)*. Die Rk.:



ist umkehrbar u. zwar wird das gebildete Doppelsalz ( $3\text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ ) durch die Säure wieder zers. Wird der Lsg. etwas Mn-Salz zugefügt, so bildet sich unter Störung des Gleichgewichts  $\text{HMnO}_4$ . Das Doppelsalz bildet sich immer wieder u. oxydiert neues Mn. Es spielt eine Art Katalysatorenwrkg. für die Permanganatbildung aus  $\text{Mn}^{II}$ -Salzen u.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , welche allein nicht miteinander reagieren. Eine Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht noch weiter nach rechts. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 972—73.) ENSZLIN.

**O. Berg**, *Röntgenspektroskopie und Nachweis der Ekamangane*. (Vgl. NODDACK, TACKE u. BERG, Naturwissenschaften 13. 567; C. 1925. II. 796.) Der beim röntgenspektroskop. Nachweis der Ekamangane erreichte Grad der Sicherheit wird durch zahlenmäßige Angaben über die verwandte röntgenspektrograph. Methode gekennzeichnet. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 599—603. 1925. Berlin-Siemensstadt.) JOSEPHY.

**L. Le Boucher**, *Studie über das Kobaltnitrit*. Durch Behandlung einer wss. Lsg. von Kobaltnitrat in Ggw. von Pyridin mit einer möglichst konz.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. in bestimmten Gewichtsverhältnissen erhielt Vf. bei  $0^\circ$  ein Kobaltnitrit von der Formel  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3 \text{Pyr.}$ , das in roten Krystallen auftritt u. sich in Pyridin leicht löst. Aus dieser Lsg. krystallisiert eine Verb. von der Formel  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6 \text{Pyr.}$ , die durch Analysen bestätigt werden konnte. Die Löslichkeitskurve in Pyridin wurde aufgenommen, sie steigt mit steigender Temp. In Wasser findet Hydrolyse statt, Luft oxydiert zu Nitrat. Vergebliche Verss. wurden angestellt, um das Nitrat direkt aus  $\text{N}_2\text{O}_3$  u.  $\text{CoCO}_3$  zu erhalten. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 24. 91—98. Sevilla, Fac. des Ciencias.) H.

**V. Auger und J. N. Longinescu**, *Über die orangen und die roten Verbindungen des Urans*. Durch Versetzen einer Lsg. von Uranylнитrat mit  $\text{R}_2\text{S}$ , worin  $\text{R}_2 = \text{Ba}$ ,  $\text{K}_2$  u.  $(\text{NH}_4)_2$  bedeuten, wurden diese prächtig gefärbten, in W. unl., amorphen Körper erhalten, u. zwar wurde die Lsg. von  $\text{R}_2\text{S}$  zugesetzt, bis die Farbe am tiefsten war. Das rote Ba-Salz wurde mit  $\text{Ba}(\text{HS})_2$  erhalten u. hat die Zus.  $(\text{U}_5\text{O}_{16}\text{S}_2\text{H})\text{Ba}_2\text{H}$ . Die Analysen wurden an der feuchten Substanz ausgeführt. Nach dem Trocknen im Exsiccator bei  $40^\circ$  verlor es beim Erhitzen auf  $110^\circ$  2% seines Gewichts. Das orangefarbene Ba-Salz darzustellen, gelang nicht. Das orange K-Salz erhält man aus einer alkal. Uranylнитratlsg. mit  $\text{K}_2\text{S}$ . Es hat die Zus.  $(\text{U}_5\text{O}_{16}\text{S}_2\text{H})\text{K}_4\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Das rote K-Salz entsteht beim Behandeln des orangefarbenen mit  $\text{KOH}$  u. hat die Zus.  $(\text{U}_5\text{O}_{16}\text{S}_2\text{H})\text{K}_5 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ . Analog erhält man das orange u. rote  $\text{NH}_4$ -Salz, ersteres mit 4 Moll.  $\text{H}_2\text{O}$ . Das letztere zers. sich beim Trocknen unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{S}$  u. unter teilweiser B. von  $\text{NH}_4$ -Uranat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 970—72.) ENSZLIN.



**B. Ormont**, *Über die elektrolytische Herstellung der Bleiarsenite und -arseniate.* (Vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 67. 417; C. 1926. I. 2607.) Die Bleiarsenite entstanden an einer Pb-Anode in einer mit Eg. neutralisierten  $As_2O_3$ -Lsg. in wss. KOH. Als Katholyt wurde 15%ig. NaOH oder 30%ig. KOH verwendet; als Kathode eine Ni-Elektrode. Der Kathodenraum wurde vom Anodenraum durch eine Pergamentmembran getrennt. Die günstigsten Bedingungen: die  $As_2O_3$ -Konz. gleich 2—3%, die Stromdichte von 5—10 Amp. pro 1 qdm; die Temp. von 60° (bei höheren Temp. wurde nicht gearbeitet); die Stromausbeute erreicht dabei 97%. Der von der Anode abfallende Nd. hat meistens die Zus.  $PbO \cdot As_2O_3$  oder  $PbO \cdot As_2O_3 + 2 H_2O$ ; bei höheren  $As_2O_3$ -Konz. ist der As-Gehalt des Nd. größer. (Journ. Chimique de l'Ukraine 2. Wissenschaftl. Teil. 20—26. Kiew, Polytechn. Inst.)

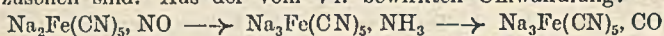
BIKERMAN.

**W. Manchot** und **J. König**, *Über eine Kohlenoxydverbindung des Palladiums. Über Metallkohlenoxydsalze.* XIII. (XII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2518; C. 1926. I. 1520.) Die Darst. einer CO-Verb. des Pd gelingt beim Schütteln von reinstem, in A. suspendiertem  $PdCl_2$  mit CO, wenn man die Red. zu schwarzem Pd dadurch ausschaltet, daß man jede Erwärmung der Fl. vermeidet. Bei 0° mit absol. A. oder  $CH_3OH$  wird auf 1 Mol.  $PdCl_2$  1 Mol. CO rasch aufgenommen. Das ziegelrote  $PdCl_2$  wird allmählich heller u. geht über Zwischenfarben in die gelbbraune bis citronengelbe CO-Verb. über. Zur präparativen Darst. leitet man mit  $CH_3OH$ -Dämpfen beladenes CO bei Zimmertemp. über getrocknetes  $PdCl_2$ . Wesentlich für die Haltbarkeit des Präparates ist eine Nachbehandlung mit trockenem CO. Die Zus. des Prod. wird durch Best. des Atomverhältnisses Pd:Cl:CO = 1:2:1, entsprechend der Formel  $PdCl_2 \cdot CO$ , ermittelt. Beim Erwärmen mit W., HCl,  $H_2SO_4$  wird die Verb. unter  $CO_2$ -Entw. u. Abscheidung von metall. Pd zersetzt. Beim trockenen Erhitzen über 60° wird sie schwarz. — Die auffallend niedrige Entstehungstemp. der Verb. läßt unter Berücksichtigung der entsprechenden Verhältnisse bei den anderen Metallen der Pt-Gruppe u. auf Grund der ausgeprägten Neigung des Pd zur B. von Viererkomplexen den Schluß zu, daß bei noch niedrigerer Rk.-Temp. CO-reichere Verbb. zu erwarten sind. Das Pd-Nitrat reagiert mit CO gleichfalls unter vorübergehender Hellfärbung, die jedoch sehr rasch von lebhafter Gasentw. u. Schwärzung überholt wird. Auch hier erfolgt zunächst eine Anlagerung von CO, die ganz allgemein der Oxydation durch ein Metallsalz vorauszugehen pflegt. Vf. gelangt zu der allgemein gültigen Feststellung, daß die primäre Aneinanderlagerung von Oxydationsmittel u. oxydabler Substanz unabhängig ist von dem stöchiometr. Verhältnis, nach dem der eigentliche Oxydationsvorgang verläuft, u. spricht dieser Tatsache prinzipielle Bedeutung für die theoret. Beurteilung der Oxydationsprozesse überhaupt zu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 883—86. München, Techn. Hochsch.)

SIEBERT.

**W. Manchot** und **H. Gall**, *Über Carbonylkobaltocyankalium und die Wertigkeit des Zentralatoms in komplexen Salzen. Über Metallkohlenoxydsalze.* XIV. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Vom Co ist das Metallcarbonyl,  $Co(CO)_4$ , bekannt, gemischte Carbonyle fehlten bisher. Vf. gelingt die Darst. des Carbonylkobaltocyankaliums,  $K_3Co(CN)_5$ , CO. Die Bindung von CO durch Kobaltcyanur ist an bestimmte, ziemlich begrenzte Bedingungen geknüpft, die von der Zus. der Co(II)-Komplexverb. u. der Versuchstemp. abhängig sind. — Zur präparativen Darst. ist Kühlung auf  $-10^\circ$  erforderlich. Man wendet auf 4 Moll. KCN 2 Moll. K-Acetat u. 1 Mol. Co-Acetat an. Nach beendeter Absorption wird mit gekühltem A. gefällt. Der gelbliche, kristalline Nd. wird beim Trocknen weiß. Die Substanz ist ziemlich beständig, sie wird über  $P_2O_5$  wasserfrei u. ergibt dann bei der Analyse ein Atomverhältnis, das der Zus.  $K_3Co(CN)_5$ , CO entspricht. Lockeres, mikrokrystallines, weißes Pulver, das im Aussehen dem  $K_3Fe(CN)_5$ , CO gleicht. In W. ll. mit gelber Farbe, die Lsg. reduziert ammoniakal. Silberlsg. u. gibt mit Metallsalzen verschieden gefärbte Fällungen. — Infolge der Ggw. dreier K-Atome im Mol. muß das Co-Atom in dem CO-Komplexsalz

in der zweiwertigen Oxydationsstufe vorhanden sein; denn die Anzahl der in der Außensphäre gebundenen, einwertigen Kationen ist gleich der Anzahl der im Kern gebundenen, einwertigen Ionen, vermindert um die Wertigkeit („Elektrovalenz“) des Zentralatoms. Co fungiert als Neutralteil. Bei Durchsicht der vorhandenen Literatur findet man vielfach Unklarheit darüber, welche Bestandteile des Kerns als ionogen u. welche als neutral anzusehen sind. Aus der vom Vf. bewirkten Umwandlung:



geht hervor, daß NO, ähnlich wie NH<sub>3</sub> u. CO, ein Neutralteil ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1056—59.) SIEBERT.

**W. Manchot und H. Gall**, *Zur Charakterisierung der Metallcarbonyle: Über eine Carbonylverbindung des einwertigen Nickels. Über Metallkohlenoxydsalze*. XV. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Während zweiwertiges Ni Indifferenz gegenüber CO zeigt, gelingt es leicht, beim einwertigen Ni CO-Aufnahme u. B. einer Carbonylverb. zu erreichen. Die rote Lsg. von K<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>3</sub>, durch Red. von K<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> erhalten, reagiert bei 0° mit CO außerordentlich rasch unter Farbaufhellung nach gelb. Auf 1 Mol. einwertiges Ni wird 1 Mol. CO gebunden, so daß sich für die CO-Verb. des Ni(I) die Formel [Ni(CN)<sub>3</sub>·CO]K<sub>2</sub> aufstellen läßt. Ihre Isolierung gelang noch nicht, da die Verb. sehr oxydabel ist. Bei der Darst. ist daher peinlichster Luftabschluß erforderlich. — Auch das einwertige, in W. suspendierte NiCN vermag CO zu binden, wenn auch, infolge seiner Unlöslichkeit, wesentlich langsamer als der KCN-enthaltende Komplex. Der anfangs orangefarbene Nd. wird in Berührung mit CO kanariengelb, was auf die B. eines gemischten Carbonyls hindeutet, NiCN(CO)<sub>x</sub>, dessen genaue Zus. noch nicht ermittelt ist. — Bei längerem Stehen zerfällt das primäre Prod. in Ni(CN)<sub>2</sub> u. *Nickeltetracarbonyl*, Ni(CO)<sub>4</sub>. Diese erstmalig beobachtete Entstehung eines Metallcarbonyls aus einem gemischten Carbonyl deckt die Beziehungen zwischen beiden auf. Das gemischte Ni-CN-Carbonyl stellt einen Übergang dar von dem CO-freien Ni(CN)<sub>2</sub> u. NiCN zu dem CN-freien Ni(CO)<sub>4</sub>. Mit abnehmender Wertigkeit des Zentralatoms nimmt die Fähigkeit zur Bindung der CO-Gruppe zu, bis die Elektrovalenz des Metalls (vgl. vorst. Ref.) Null geworden ist, d. h. bis alle dem Metall ionogen verbundenen Gruppen durch das als Neutralteil fungierende CO ersetzt sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1060 bis 1063.) SIEBERT.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**A. L. Parsons**, *Ergänzende Bemerkungen betreffs Präparieren von Mineralien*. Das Präparieren u. Aufbewahren von leicht zersetzlichen Mineralien wird besprochen (Amer. Mineralogist 11. 79—82.) ENSZLIN.

**Ernest E. Fairbanks**, *Dumortierit von Nevada*. Der Dumortierit kommt in den Dumortierit-Serocitischiefen von Nevada vor. Die Lichtbrechung ist  $n_{Li} = 1,677$ . Der Gehalt an TiO<sub>2</sub>, welcher in diesem Mineral fast immer vorhanden ist, erhöht bei Anwesenheit von 5% dieselbe um etwa 1%. Die DE. beträgt  $17 \pm 1$ . (Amer. Mineralogist 11. 93—96. Reno, Nevada.) ENSZLIN.

**Albert B. Peck**, *Dumortierit, ein nutzbares Mineral*. (Vgl. vorst. Ref.) Die physikal. u. chem. Eigenschaften des Dumortierits werden beschrieben u. seine Verwendung nach dem Schmelzen bei 1810°, wobei er sich unter Entweichen von W. u. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ein Glas umwandelt, zu stark lichtbrechendem Glas u. Porzellan besprochen. Das Glas ist farblos. (Amer. Mineralogist 11. 96—101.) ENSZLIN.

**A. N. Winchell**, *Zweifelhafte Mineralspezies, klargemacht am „Farcolit“*. Es wird der Vorschlag gemacht, Mineralien, welche in isomorphe Reihen gehören u. nur wenig von bekannten Mineralien abweichen, nicht mit besonderen Namen zu versehen. Dieser Fall liegt beim *Farcolit*, welcher zur Thomsonreihe gehört, vor, wie

aus den Röntgenspektren u. den opt. Eigenschaften hervorgeht. (Amer. Mineralogist 11. 82—89.) ENSZLIN.

**Clarence S. Ross und Earl V. Shannon**, *Nickelhaltiger Vermiculit und Serpentin von Webster, Nord-Carolina*. In dem Vermiculit u. Serpentin ist für das Mg in isomorpher Vertretung Ni eingetreten. Der hellgrüne Vermiculit hat hexagonalen Habitus, seine Lichtbrechung ist  $\alpha = 1,542$  u.  $\beta = \gamma = 1,573$  u. sein Gehalt an NiO beträgt 5,34 u. 11,25%. Der Serpentin ist grünlichweiß mit  $\alpha = 1,558$  u. enthält 2,57% Ni. (Amer. Mineralogist 11. 90—93.) ENSZLIN.

**J. F. Schairer**, *Lithiophililit und andere seltene Phosphate von Portland, Connecticut*. Der *Lithiophililit* kommt in den Pegmatiten von Strickland Quarry, Collins Hill, mit anderen Mn-Phosphaten vor. Die großen Krystalle sind lichtorange gefärbt. Lichtbrechung 1,66—1,67. Die Zus. ist  $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$ . Beschreibung der Analysemethoden. (Amer. Mineralogist 11. 101—04.) ENSZLIN.

**J. Stansfield**, *Der chemische Charakter des Okait*. Der *Okait* besteht hauptsächlich aus Mellilit, Hauyn u. Biotit. Die Gesamtanalyse des Gesteins wird angegeben. Chemisch steht es, wie auch der *Nephelin-Okait*, dem Monticellit-Alnoit nahe, hat aber einen höheren Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO u.  $\text{Na}_2\text{O}$  u. einen geringeren an MgO u.  $\text{K}_2\text{O}$ . (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 11. 396—98. Butte [Montana], School of Mines.) ENSZLIN.

**René van Aubel**, *Entstehung und Klassifikation von magmatischen Leitmineralien*. Es wird versucht, die Entstehung der Leitmineralien von magmat. Gesteinen im weiteren Sinne aufzuklären, dieselben genetisch zu ordnen u. aus deren Anwesenheit auf die Art des Magmas zu schließen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 37. 234—48. Katanga, Services des Mines.) ENSZLIN.

**Arthur Holmes und Robert W. Lawson**, *Kalium und die Wärme der Erde*. Aus den *radioakt.* Konstanten von *Rubidium* u. besonders von *Kalium* berechnet Vf. die von den Gesteinen entwickelte Wärmemenge. So erzeugt z. B. Granit jährlich pro cem  $40 \times 10^{-6}$  cal, Basalt  $12 \times 10^{-6}$  cal. Diese Werte sind etwas höher als die aus dem Zerfall von Uran u. Thorium berechneten. In einer Tabelle sind die der Rechnung zugrunde gelegten Werte zusammengestellt. (Nature 117. 620—21. Durham, Sheffield.) JOS.

**Olin R. Kuhn**, *Eisenerzlager in Cuba*. Vf. beschreibt die wichtigsten Eisenerzvorkommen auf Cuba. Schätzungsweise hat Cuba 3 Billionen t Eisenerze, die über 1 Billion t metall. Eisen repräsentieren. Da diese Eisenreserven größtenteils amerikanischen Gesellschaften gehören, werden sie voraussichtlich nur durch amerikan. Hochöfen verbraucht werden. (Eng. Mining Journ.-Press 121. 607—10. Buffalo, N. Y.) K.W.

**Ernst Fulda**, *Die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Entstehung der deutschen Kalisalzlager*. Zur Erklärung der hohen Temp., die bei der B. der Kalisalzlager herrschten, sind mehrere Theorien aufgestellt worden, die der Vf. bespricht. Durch intensive Sonnenbestrahlung ging die Eindunstung bei allmählich steigender Temp. vor sich. Eine auf der Oberfläche schwimmende Salzdecke bewirkte, daß die eingestrahlte Wärme nicht als Verdunstungswärme verbraucht wurde, sondern zur Temp.-Steigerung diente bis bei Temp. über  $80^\circ$  der Dampfdruck der Mutterlauge zur Sprengung der Salzdecke führte u. die Kalisalzbildung einsetzte. Über die Schichtung der Chloride u. Sulfate geben die von VAN'T HOFF angestellten Unters. über das chem. Gleichgewicht Aufklärung. Gegen Ende der Salzbildung spielten Übersättigungserscheinungen eine Rolle. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 576—78. Berlin.) JUNG.

**F. Goebel**, *Neuerbohrte Salzaufbrüche in Hannover und Braunschweig*. Kurze Mitteilung über neuerbohrte Salzaufbrüche in Hannover u. besonders nördlich des Harzes in der Nähe von Braunschweig. Diese Salzlager sind in einem bisher als Kreide bezeichnetem Gebiete entdeckt worden. Die Gipsablagerungen erreichen an einigen Stellen fast die Erdoberfläche, so daß sie durch Schürftgräben festgestellt werden

konnten. Der die Salzlager umgebende Kreidemantel ist stark gefaltet. Die Ausdehnung des Gebietes ist bisher noch nicht genügend bekannt. (Kali 20. 152—53.) HAA.

**Law Voge**, *Antimon in Bolivien*. In Bolivien wurden zahlreiche Grauspießglanz-Lagerstätten entdeckt, welche in paläozoischen Schichten aufsitzen u. sich dadurch auszeichnen, daß die Erze sich sehr leicht aufbereiten lassen. Sie enthalten als Verunreinigungen etwas Pb, Fe u. As. (Eng. Mining Journ.-Press 121. 677—80. New York, City.) ENSZLIN.

**George A. Thiel**, *Phosphorhaltige Eisenerze aus dem Cuyunagebiet*. Der Gehalt an  $P_2O_5$  in diesen weit verbreiteten oxydischen Eisenerzen, welche in 3 Gruppen zu teilen sind, metamorphe Erze, durch Eruption in die ersten injizierte Erze u. deren Verwitterungsprodd., ist auf die Anwesenheit von Apatit zurückzuführen. Er beträgt 0,08—4,02%. (Eng. Mining Journ.-Press 121. 687—90. Mineapolis [Minn.], Univ.) EN.

**Alois Kanka**, *Ton- und Schiefer-tonvorkommen im Bezirk Mährisch-Trübau*. (Vgl. Feuerfest 1. 45; C. 1926. I. 208.) (Tonind.-Ztg. 50. 601—04. Markt Krönau.) WE.

**Anna Schmölzer**, *Über den Phosphatgehalt von Kalksteinen und Sandsteinen der ersten Mediterranstufe am Nordhange des Feldbergs bei Rogendorf*. Mitt. von Analysendaten eines Lithothamnenkalkes wie folgt: CaO 52,12%, MgO 2,58%,  $P_2O_5$  2,24%, Glühverlust 37,75%,  $SiO_2$  3,62%, Rest  $Fe_2O_3$  u.  $Al_2O_3$ . Der Phosphatgehalt wechselt nach der Schichtenlage. (Petroleum 22. 208—09. Wien.) REINER.

**K. Patteisky und F. Perjatel**, *Die Steinkohle als Ergebnis ihres Ursprungsstoffes und des Grades seiner Inkohlung*. Vff. besprechen die Einteilung der verschiedenen Steinkohlenarten, die nach ihren Ursprungsstoffen unterschieden werden. Diese sind: die *Glanzkohlen*, die sich in *Vitrain* u. *Clarain* unterteilen lassen, die *Kennelkohlen* (*Durain*), die *Faserkohlen* (*Fusain*) u. die lettige *Schrankohle*. Die Steinkohlenflöze führen in der Regel ein Gemisch dieser Kohlenarten, in dem die Glanzkohle weitaus überwiegt.

Jede dieser Kohlen war einer geochem. Umwandlung unterworfen, die man als *Inkohlung*, *Bituminierung* bei der Kennelkohle, oder *Anthrazitwerdung* bezeichnet. Der Inkohlungsgrad wurde durch Druck u. Temp. beeinflusst. Die Steinkohlen aus verschiedenem Ursprungsstoff werden in den einzelnen Inkohlungsstufen, u. zwar der Gasflam-, Gas-, Fett- u. Magerkohlen, sowie der Anthrazitstufe miteinander verglichen u. ihre techn. Brauchbarkeiten erörtert. (Glückauf 61. 1585—94. 1925. Schlesisch-Ostrau.) REINER.

**B. P. Domogalla, E. B. Fred und W. H. Peterson**, *Jahreszeitliche Schwankungen im Gehalt der Seewässer an Ammoniak und Nitraten*. Gelöstes Ammoniak u. Nitrat erreichen ihren Höchstgehalt ungefähr im März, wenn die Ammoniakbildner u. die nitrifizierenden Bakterien am kräftigsten entwickelt sind. Im allgemeinen kommen sie das ganze Jahr hindurch nebeneinander vor, wobei die Nitratreduktion u. die Nitrifikation bei 11—28° am stärksten ist. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 15. 369—85. Madison in Wisconsin, Geolog. Inst. u. Naturhistor. Inst.) SPLITTGERBER.

**R. Nasini, C. Porlezza und A. Donati**, *Chemische und chemisch-physikalische Untersuchungen des Schwefel-bor-brom-jod-lithiumsäuerlings von S. Venera (Acireale)*. Bericht über eine erneute, äußerst exakt durchgeführte Analyse. Die erhaltenen Werte sind sowohl in absol. Zahlen, als auch in Ionen u. in Salzen angegeben. Im Gegensatz zu früheren Unterss. ließen sich einwandfrei eine merkliche Radiaktivität u. Br sowie Borsäure in wägbaren Mengen feststellen. Hieraus ergeben sich neue Anwendungsmöglichkeiten. Der vorhandene  $H_2S$  spaltet während der Verwendung infolge geringer Oxydation kolloidalen S ab. (Annali Chim. Appl. 15. 484—518. 1925. Pisa.) GRIMME.

## D. Organische Chemie.

**P. Walden**, *Aus der Lebensgeschichte einiger organischer Radikale*. Geschichtlicher Überblick über die Radikale: *Athyl* ( $C_4H_{10}$ ), *Methyl* ( $C_2H_6$ ), *Methylen* ( $C_2H_4$ ), *Kakodyl* ( $C_4H_{12}As_2$ ), *Benzin* (*Benzol*, *Triyl*, *Phenyl*) ( $C_6H_6$ ) u. *Acetyl* ( $C_2H_3O$ ). (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 601—06. Rostock.) BRAUNS.

**R. Christie Smith** und **H. A. Paterson**, *Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von schwerlöslichen Estern*. In der Reaktionsgleichung  $d x/d t = k C$  kann der Geschwindigkeitskoeffizient als der Bruchteil der Konz.  $C$  aufgefaßt werden, welcher in der Zeiteinheit  $d t$  umgewandelt wird. Wenn also in der Lsg. die Konz.  $C$  konstant gehalten wird, wird in jeder Minute gleich viel Ester verseift u. eine bequeme Titration ermöglicht. Vff. finden für  $k$  — *Benzylacetat* = 0,0051, *Benzylpropionat* = 0,0056 u. *Phenylacetat* = 0,0046. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 940—41.) TAUBE.

**H. van de Walle** und **A. Henne**, *Über die Einwirkung von Brom auf Chlorjodäthylen*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 35. 29—38. — C. 1926. I. 3135.) BIKERMAN.

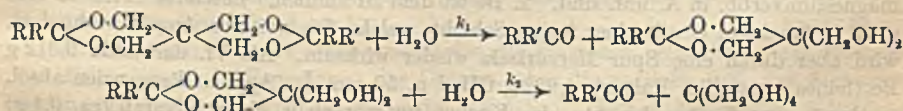
**H. J. Prins**, *Notiz über eine Methode zur Darstellung von 1,1,2-Tri- und 1,1,1,2-Tetrachloräthan*. Leitet man in die Mischungen von 300 g symm. Dichloräthylen oder Trichloräthylen u. 6—30 g  $AlCl_3$  bei 30—40° HCl ein, so erhält man ca. 360 g rohes 1,1,2-Tri- bzw. ca. 340 g rohes 1,1,1,2-Tetrachloräthan. Die Richtung der Anlagerung des HCl an das Trichloräthylen entspricht der Regel von MARKOWNIKOW u. der Anlagerung von  $ClH$ . v.  $CCl_4$  an die gleiche Verb. (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 89. 414 [1914]). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 80—81. Frankfurt a. M., Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, u. Hilversum.) LINDENBAUM.

**A. Kirrmann**, *Über die Darstellung des Propargylbromids*. Man versetzt  $PBr_3$  (geringen Überschub) mit einigen Tropfen Pyridin, läßt bei 0° eine Mischung von Propargylalkohol mit ca. 15 Mol.-% Pyridin zutropfen u. dest. sofort im Vakuum. Ausbeute an Propargylbromid 80%. Kp.<sub>130</sub> 35°, Kp. 82°, D.<sup>19</sup> 1,579,  $n_D^{19}$  = 1,4942, ohne stechenden Geruch. Das Verf. eignet sich auch für andere ungesätt. Alkohole. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 698—99. Paris, Ecole normale supérieure.) LB.

**E. Fourneau** und **I. Ribas y Marqués**, *Über die Darstellung des  $\alpha$ -Monochlorhydrins des Glycerins*. Man versetzt Dichlorhydrin (einmal dest. Handelsprod.) mit 1 Mol. sehr konz. NaOH, rührt 1 Stde., dekantiert, nimmt in Ä. auf, trocknet u. fraktioniert. Ausbeute an Epichlorhydrin ca. 90%. Man erhitzt dasselbe mit 3 Moll. W. u. 5 ccm 10%ig.  $H_2SO_4$  pro Mol. Epichlorhydrin auf dem Wasserbad. Wenn die Mischung fast 100° erreicht hat, gerät sie ins Kochen. Man erhitzt kurze Zeit weiter, bis ein Tropfen sich in W. klar löst, neutralisiert mit Barytwasser u. fraktioniert im Vakuum. Ausbeute an  $\alpha$ -Monochlorhydrin (Kp.<sub>15</sub> 147—150°) 85—90%. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 699—700. Paris, Inst. Pasteur.) LINDENBAUM.

**I. Ribas** und **E. Fourneau**, *Über die Darstellung des reinen  $\alpha$ -Monochlorhydrins des Glycerins*. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 24. 165—67. Vorst. Ref.) SPIEGEL.

**Anton Skrabal** und **Maria Zlatewa**, *Zur Hydrolyse der Acetale des Pentaerythrits*. Es wurde die Stufenfolge der sauren Hydrolyse der Acetale des Pentaerythrits in wss. Lsg. gemessen. Bezeichnet  $RR'CO$  einen Aldehyd oder ein Keton, so lautet das Stufenschema:



Die Geschwindigkeitskoeffizienten der bei 25° untersuchten Vorgänge variieren bis zu 7 Zehnerpotenzen. Für die Acetale s. Carbonylverb. ( $CH_2O$  u. Aceton) wurde

$k_1 < 2k_2$ , für die übrigen (Acetaldehyd, Propylaldehyd, i-Butylaldehyd)  $k_1 > 2k_2$  gefunden, wo  $k_1$  u.  $k_2$  die Koeffizienten der Stufenhydrolyse bedeuten. — Die bei der Acetalhydrolyse zu beobachtenden Gesetzmäßigkeiten u. Zusammenhänge sind viel einfacher u. durchsichtiger als bei der Esterverseifung; die Geschwindigkeitskoeffizienten der Ätherhydrolyse sind gegenüber denen der Ester durch eine sehr viel größere Variationsbreite ausgezeichnet. — *Pentaerythridiformal*, aus Pentaerythrit mit Trioxymethylen u. h. konz. HCl; F. 50°. Infolge Langsamkeit seiner Hydrolyse mußte, um meßbare Verseifung zu erzielen, 1-n. HCl als Katalysator angewendet werden. Für die auf die Einheitskonz. der Katalysatorsäure bezogene erste Konstante der Stufenfolge wurde  $k_1 = 1,95 \cdot 10^{-6}$  ber.; für  $k_2$  kann mit einiger Wahrscheinlichkeit  $> 1 \cdot 10^{-6}$  geschlossen werden. — *Pentaerythridiacetal*,  $C_9H_{16}O_4$ , aus Pentaerythrit + Acetaldehyd + konz. HCl; aus Ä., F. 45°; für die auf  $[HCl] = 1$  reduzierte Konstante folgt  $k_1 = 0,0122$ ; für  $k_2$  ist auf  $< 0,0061$  zu schließen. — *Pentaerythridipropional*,  $C_{11}H_{20}O_4$ , ölige Fl., riecht obstartig, Kp. 250—252°; 0,02 Mol pro l in W. l.;  $k_1 = 0,0206$ ;  $k_2 < 0,0103$ . — *Pentaerythridi-i-butylal*,  $C_{13}H_{24}O_4$ ; Tafeln, aus Ä., F. 95°; 0,0375 g l. in 200 cem W.; die Sättigungskonz.  $C = 0,000767$ ;  $k_1 = 0,0089$ . — *Pentaerythritmonoacetonal*,  $C_8H_{16}O_4$ , F. 135°, u. *Pentaerythridiacetonal*,  $C_{11}H_{20}O_4$ , F. 116°, B. nach BÖESEKEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 722; C. 1923. I. 892) mit p-Toluolsulfosäure anstatt HCl als Katalysator. Für das Monoacetonal wurde für  $k_2 = 17,73$  bestimmt, für das Diacetonal  $k_1 = 20,7$ . Der Gang von  $k'_{Ac}$  u.  $k'_m$  (Berechnung der Konstante nach Moll. u. nach Äquivalenten) stimmen mit dem aus der Monoacetonalhydrolyse erschlossenen  $k_2$  überein. Die Ergebnisse bestätigen das angenommene Stufenschema u. rechtfertigen die bei den übrigen Acetalen gezogenen Schlüsse, welche auf  $k_2 > 0,5k_1$  bei ansteigendem  $k_{Ac}$  u. auf  $k_2 < 0,5k_1$  bei fallendem  $k_{Ac}$  lauten. — In einer Zusammenstellung wird die saure Hydrolysegeschwindigkeit (25°) der Acetale der einfachsten Aldehyde (Ketone) in ihrer Abhängigkeit von der Alkoholkomponente gezeigt (Pentaerythrit u. Äthylalkohol). Innerhalb der Acetale variiert die Geschwindigkeit von Alkohol zu Alkohol um 4 Zehnerpotenzen, von Aldehyd zu Aldehyd bis zu 7 Zehnerpotenzen, insgesamt um 11 Zehnerpotenzen. Die Koeffizienten der Pentaerythritacetale lassen die Gesetzmäßigkeit erkennen, wonach die Geschwindigkeit der Ätherverseifung mit der Carbierung der den Äther-O tragenden C-Atome steigt. Die Zusammenstellung zeigt weiter: 1. Die Geschwindigkeitskoeffizienten zweier Acetale desselben Aldehyds mit verschiedener Alkoholkomponente stehen zueinander in einem nahezu konstanten, von der Aldehydkomponente unabhängigen Verhältnis. 2. Die Geschwindigkeitskoeffizienten zweier Acetale desselben Alkohols mit verschiedener Aldehydkomponente stehen zueinander in einem nahezu konstanten, von der Alkoholkomponente unabhängigen Verhältnis. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 305—18. Graz, Univ.)

BUSCH.

J. F. Durand, *Über eine direkte Darstellung der gemischten Organoberylliumverbindungen*. Nach vergeblichen Verss. zur Darst. einer gemischten Organoberylliumverb. ist Vf. auf Grund folgender Überlegungen zum Ziel gelangt: 1. Die Elemente der ersten Horizontalreihe des period. Systems unterscheiden sich im allgemeinen stark von den ihnen entsprechenden Elementen der anderen Reihen (vgl. z. B. die Löslichkeit von  $AgF$  u.  $CaF_2$  einerseits,  $AgCl$  u.  $CaCl_2$  andererseits). Es wäre also denkbar, daß die gemischten Organoberylliumverb. im Gegensatz zu den Organomagnesiumverb. in Ä. unl. sind. 2. Be ist dem Al ähnlich. Letzteres überzieht sich z. B. in feuchtem O mit einer festen Schicht, welche den weiteren Angriff verhindert, wird aber durch eine Spur Mercurisalz wieder wirksam. Als Vf. daraufhin 0,312 g Be (feines krystallin. Pulver), 4,922 g  $CH_3J$  u. 50 cem Ä. (App. u. Reagenzien absolut trocken!) zum Kochen brachte, das Kochen unterbrach u. einen Krystall (ca. 0,1 g)  $HgCl_2$  zugab, geriet die Fl. wieder zum Kochen, u. nach 40 Min. langem Erhitzen war alles Be verschwunden u. in eine graue, an den Wänden haftende M. übergegangen.

Diese wurde nach Waschen mit Ä. im  $\text{CO}_2$ -Strom mit  $\text{HCl}$  zerlegt u. 769 ccm  $\text{CH}_4$  erhalten. Im Rückstand wurden 4,349 g J gefunden. Es war demnach  $\text{CH}_3\text{BeJ}$  entstanden; berechnet: 776,5 ccm  $\text{CH}_4$  u. 4,402 g J. Analog wurde  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BeJ}$  als graue M. u. daraus mit  $\text{HCl}$  die berechnete Menge  $\text{C}_2\text{H}_6$  erhalten. Ein aus größeren Krystallen bestehendes Be reagierte nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1162 bis 1164.)

LINDENBAUM.

**K. Krassuski und F. Schenderowitsch**, *Über die Wirkung des Natriumacetats auf Isobutylendibromid und Trimethyläthylendibromid*. Beim Erhitzen von Na-Acetat mit  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  oder mit  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$  entstehen statt der erwarteten Oxyde die Acetate von Isobutenol,  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , u. 2-Methylbuten-(2)-ol-(3),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ . Das erste wurde in ca. 33%ig. Ausbeute bei 3-std. Kochen von 115 ccm Eg., 41 g geschm. Na-Acetat u. 52 g Isobutylendibromid erhalten, aber in unreinem Zustande; Kp. 120—123°; entfärbt Br u.  $\text{KMnO}_4$ . Das zweite Acetat (9 g) wurde bei 3-std. Kochen von 72 g Trimethyläthylendibromid mit 50 g Na-Acetat u. 158 ccm Eg. gebildet; es enthält wohl auch eine gewisse Menge des Acetats  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_3$ . Kp. des ungereinigten Acetats 133—139°. Es isomerisiert sich bei Einw. von Zn u. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Methyl-i-propylketon. (Journ. Chimique de l'Ukraine 1. Wissenschaftl. Teil. 633—37. 1925. Charkow, Univ.)

BIKERMAN.

**G. T. Morgan und E. Holmes**, *Röntgenstrahlenidentifizierung der höheren Fettsäuren*. (Vgl. MORGAN u. BOWEN, Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T 364; C. 1925. I. 482; MORGAN u. HOLMES, Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T 108. 219; C. 1925. I. 2215. II. 407.) Vff. haben aus Arachisöl eine Säure mit F. 77° isoliert, die sich nach der Röntgenstrahlenunters. als  $\text{C}_{26}$ -Säure erwies, die ziemlich sicher eine unverzweigte C-Kette enthält. Dieser Befund bestätigt eine Beobachtung von HOLDE u. GODBOLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 36; C. 1926. I. 1795). (Nature 117. 624. Teddington, Middlesex.)

JOSEPHY.

**P. A. Levene und Ida P. Rolf**, *Bromlecithine*. II. *Bromlecithine der Leber und des Eidotters*. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 65. 545; C. 1926. I. 1208.) Aus der Leber (vom Rind) wurden 2 Bromlecithinfraktionen gewonnen, von denen eine nach der Analyse ein Octa-, die andere ein Hexabromderiv. war. Derivv. mit niedrigerem Br-Gehalt wurden nicht in reinem Zustande gewonnen. Aus der Octabromfraktion wurden 2 gesätt. Fettsäuren, Palmitin- u. Stearinsäure, gewonnen, aus der Hexabromfraktion dieselben. — Aus Eilecithin wurden ein Di- u. ein Tetrabromlecithin isoliert, von denen das letztere der Hydrolyse unterworfen wurde u. dabei ebenfalls 2 gesätt. Fettsäuren ergab. So weit sie analysiert sind, scheint jede ungesätt. Säure in Verb. mit jeder der beiden gesätt. Säuren aufzutreten, also in 2 Lecithinen vorzukommen. Wenn das Gleiche für die anderen ungesätt. Fettsäuren gilt, müßte man Ggw. von 8 Lecithinen in der Leber u. vielleicht ebenso vielen in anderen Organen u. im Eidotter annehmen. — Die Methoden zur Trennung der Bromlecithine müssen vielleicht für jedes Organ modifiziert werden u. können hier nicht im einzelnen beschrieben werden. Von allgemeinerer Anwendbarkeit erscheint das zur Trennung der gesätt. Fettsäuren von den ungesätt. benutzte Verf. Die l. Fraktion des bromierten Materials, welche die bromierten Säuren von niedrigerem Br-Gehalt u. die gesätt. Fettsäuren enthält, wird verestert. Da die Ester der gesätt. Säuren bei niedrigerer Temp. sieden als diejenigen der gebromten Säuren, lassen sie sich durch Fraktionieren leicht abtrennen; sie finden sich in der Fraktion vom Kp.<sub>1</sub> < 180°. (Journ. Biol. Chem. 67. 659—66. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.)

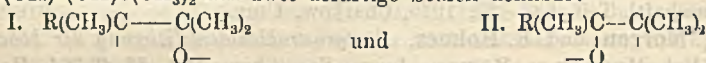
SPIEGEL-

**A. González**, *Über die Stereoisomerie der Äthylensäuren*. *Hydrierung der Sterarol- und Behenolsäure*. In Fortsetzung der Unterss. über die partielle Red. der Acetylen-säuren (vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 100; C. 1925. I. 2547) wurde gefunden, daß die Einw. von nascierendem H Äthylensäuren von höherem, katalyt. Red. solche von niedrigerem F. liefert. Es scheint berechtigt, auf Grund der thermochem. Gesetze

anzunehmen, daß die partielle katalyt. Hydrierung der Acetylenbindung ohne sek. Rkk. vor sich geht u. das Prod. vorwiegend die *cis*-Form darstellt. Aus Stearolsäure entsteht nun katalyt. Ölsäure, aus Behenolsäure *Erucasäure*, während nascierender H (Zn + Essigsäure) *Elaidinsäure* bezw. *Brassidinsäure* liefert. Daher wird für die beiden ersten die *cis*- u. für die letzten die *trans*-Form abgeleitet. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 24. 156—64. Madrid, Junta para ampicación de Estudios.) SPIEGEL.

**L. Leers**, *Über einige neue Pinakoline*. (Fortsetzung von LOCQUIN u. LEERS, Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 433; C. 1926. I. 3216.) Nachzutragen ist: Die Dehydratisierung des Trimethyl-n-butylglykols wurde mit ca. 20%ig.  $H_3PO_4$  im Autoklaven (150—160°, 12 Stdn.) bewirkt. — Die bei der Oxydation des 5,5-Dimethylheptanons-(6) in geringer Menge erhaltene Oxysäure  $C_9H_{18}O_3$  ist *Dimethyl-n-butylmilchsäure*,  $(C_4H_9)(CH_3)_2C \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 651—55.) LINDENBAUM.

**R. Locquin und L. Leers**, *Schlußfolgerungen bezüglich der Dehydratisierung einiger neuer Pinakone*. (Vgl. vorst. Ref.) Nimmt man nach TIFENEAU für die Pinakolinumlagerung eine hypothet. Zwischenstufe an, so sind von den Pinakonen  $R(CH_3)C(OH) \cdot (OH)C(CH_3)_2$  aus zwei derartige Stufen denkbar:



Aus I. kann nur das Pinakolin  $-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , aus II. sowohl dieses als auch das Pinakolin  $-\text{CO} \cdot R$  hervorgehen. Es wäre daher wohl verständlich, daß man prakt. so gut wie ausschließlich die Pinakoline  $-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$  erhält, weil für diese zwei Bildungsmöglichkeiten, für die anderen nur eine bestehen. Aber man darf diesem Argument keine tiefere Bedeutung beimessen, da der Verlauf der Rk. wahrscheinlich von mehreren anderen Faktoren bestimmt wird: Valenzbeanspruchung u. Wanderungsfähigkeit der verschiedenen Radikale, Stabilität der beiden theoret. möglichen Pinakoline u. a. (vgl. auch die Ausführungen im kurzen Ref., C. 1924. II. 1173.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 655—57. Lyon, Faculté des Sciences.) LINDENBAUM.

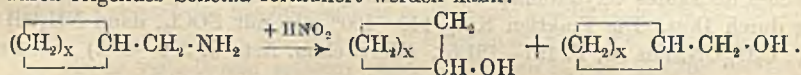
**L. Ruzicka und W. Brugger**, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes*. IV. *Über die Gewinnung des cyclo-Nonanons aus Sebacinsäure*. (III. vgl. Helv. chim. Acta 9. 339; C. 1926. I. 3031.) Eine Verb. mit einem  $C_9$ -Ring ist bisher weder in der Natur gefunden, noch synthetisiert worden. Das von ZELINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3277 [1907]) aus sebacinsäurem Ca erhaltene u. als *cyclo-Nonanon* (I) beschriebene Prod. kann nach den angegebenen Konstanten höchstens eine kleine Menge I enthalten haben (vgl. auch WILLSTÄTTER u. KAMETAKA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3876 [1907]). Nachdem es Vfn. gelungen war, reines I auf anderem Wege zu gewinnen (nächst. Ref.), haben sie es auch durch Cyclisierung der *Sebacinsäure* darzustellen versucht. Zuvor wurde die Säure in derselben Weise wie die Azelainsäure (3. Mitt.) auf Reinheit untersucht u. festgestellt, daß sich weniger als 1% Korksäureester gut nachweisen lassen würden. Darauf wurde *sebacinsäures Thorium* dargestellt u. in der l. c. angegebenen Weise der Zers. unterworfen, der erhaltene Teer zweimal fraktioniert u. das zwischen 40 u. 115° (12 mm) sd. Prod. in das Semicarbazongemisch übergeführt. Nach Waschen mit PAe. u. W. Ausbeute ca. 30 g aus 1 kg Sebacinsäure, entsprechend nur ca. 3% Ketongemisch. Der F. des Rohsemicarbazons steigt durch Umkrystallisieren aus Bzl. oder Essigester-PAe., dann  $CH_3OH$  von 60—90° auf 100—105°, d. h. auf den von früheren Bearbeitern für das Semicarbazon von I angegebenen F. Krystallisiert man jedoch noch mehrmals aus ziemlich viel Bzl. um, so steigt der F. schnell weiter u. bleibt bei 178—179° konstant. Nun liegt reines *cyclo-Nonanonsemicarbazon*,  $C_{10}H_{19}ON_3$ , Blättchen (vgl. nächst. Ref.), vor, allerdings in sehr geringer Menge. — Darauf wurde das aus einem Semicarbazonpräparat vom F. ca. 120° regenerierte Ketongemisch fraktioniert u. zwei Antole (Kpp.<sub>12</sub> 74—79 u. 85—95°, D.D.<sup>17</sup><sub>4</sub> 0,9220 u. 0,9224,  $n_D^{17} =$



1,4567 u. 1, 4633) mit  $\text{CrO}_3$  u. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydiert. Der erste Anteil lieferte *Pimelinsäure*, entstanden aus *Suberon*, der zweite *Azelainsäure*, entstanden aus I. Außerdem trat bei beiden Oxydationen ein capronsäureartiger Geruch auf. — Die Zorlegung des ursprünglichen Ketongemisches (Kp.<sub>12</sub> 65—120°) gelang — wie in der 3. Mitt. — mit wss.-alkoh. Bisulfitlsg. (hergestellt aus 50 ccm gesätt.  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. + 35 ccm A. + W. bis zur klaren Lsg.). Das Gemisch der erhaltenen Bisulfitverb. lieferte *Suberon* (Semicarbazon,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}_3$ , F. 159—160°; Oxydation zu Pimelinsäure) u. *Methyloctylketon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ , Kp.<sub>12</sub> 95—97°, D.<sup>22</sup><sub>4</sub> 0,8230,  $n_D^{23} = 1,4263$ , nach Reinigung über das *Semicarbazon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ , F. 120°. Dieses Keton wurde zum Vergleich durch Ketonspaltung [mit wss.-alkoh.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg.] des Heptylacetessigsters dargestellt. Die nicht mit Bisulfit reagierenden Ketone lieferten hauptsächlich I u. wenig eines *höher sd. Ketons* mit einem *Semicarbazon* vom F. 173—175° (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), dessen Natur wegen zu geringer Menge nicht ermittelt werden konnte. — Die Zers. des sebacinsäuren Th zeigt also dasselbe Bild wie die der azelainsäuren Salze: 1. Normale B. von I. 2. Verlust von 2 C-Atomen (wahrscheinlich als  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) unter B. von Korksäure u. Suberon. 3. Zerfall in  $\text{CO}_2$  u. Octancarbonsäure, B. von Methyloctylketon aus letzterer u.  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ . Die Menge der „Begleitketone“ ist hier allerdings viel stärker als bei den azelainsäuren Salzen. Das Mengenverhältnis der aus sebacinsäurem Th entstehenden Ketone kann ungefähr wie folgt geschätzt werden: ca. 0,5% Suberon, 0,7% Methyloctylketon, 1,2—1,5% I, höchstens 0,5% unbekanntes Keton. Sebacin-säures Ca dürfte ein ähnliches Resultat ergeben. — Das von ZELINSKY erhaltene Ketongemisch muß nach der D. zu ca.  $\frac{2}{3}$  aus Methyloctylketon bestanden haben. (Helv. chim. Acta 9. 389—98.)

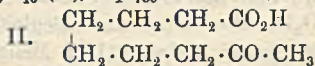
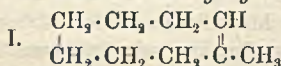
LINDENBAUM.

L. Ruzicka und W. Brugger, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. V. Über die Ringerweiterung vom acht- zum neungliedrigen Kohlenstoffring.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Um von dem verhältnismäßig leicht zugänglichen *cyclo-Octanon* (3. Mitt.) zur  $\text{C}_9$ -Ringreihe zu gelangen, haben sich Vf. des Ringerweiterungsverf. von DEMJANOW bedient, das durch folgendes Schema formuliert werden kann:



Zur näheren Orientierung u. zu Vergleichszwecken wurden zunächst die vom *cyclo-Hexanon* ausgehenden Umsetzungen studiert. Dem Cyanhydrin des Ketons wird  $\text{H}_2\text{O}$  entzogen, das gebildete *cyclo-Hexenylcyanid* zu *cyclo-Hexylmethylamin* hydriert. Dieses liefert mit  $\text{HNO}_2$ , wie sich mittels des Phthalestersäureverf. zeigen ließ, keinen Hexahydrobenzylalkohol, sondern nur *cyclo-Heptanol*, außerdem *cyclo-Hepten*. Verhältnis von KW-stoff: Alkohol = ca. 1:3. — Analog wurde *cyclo-Octanon* in *cyclo-Octylmethylamin* übergeführt. Dieses liefert mit  $\text{HNO}_2$  KW-stoff u. Alkohol im Verhältnis ca. 2:3. Der KW-stoff besteht wesentlich aus *1-Methyl-cyclo-octen-(1)* (I.), denn er wird von  $\text{KMnO}_4$  oxydiert zu *Korksäure* u. einer Ketosäure, die zwar weder selbst noch als Deriv. rein isoliert werden konnte, aber als *Nonanon-(8)-säure-(1)* (II.) aufzufassen ist, da sie von Bromlauge zu  $\text{CHBr}_3$  u. Korksäure abgebaut wird. Bei der Ozonisierung von I. entstehen dieselben Säuren, außerdem eine Diketoverb., wahrscheinlich *Nonanon-(8)-aldehyd-(1)*. Es ist jedoch möglich, daß I. durch *cyclo-Nonen* verunreinigt ist, da ein ungesätt. cycl. KW-stoff mit ungerader C-Zahl zur nächst niederen Dicarbonsäure oxydiert werden kann (vgl. Ruzicka, 1. Mitt.). — Das Alkoholgemisch besteht aus ca. 60% *cyclo-Octylcarbinol* u. 40% *cyclo-Nonanol*, die mittels des Phthalestersäureverf. getrennt werden können. Ersteres wird zu *cyclo-Octylcarbonsäure* (diese weiter zu Korksäure), letzteres zu *cyclo-Nonanon* oxydiert. — Der Übergang des  $\text{C}_8$ -Ringes in den  $\text{C}_7$ -Ring verläuft also glatter wie der des  $\text{C}_9$ -Ringes in den  $\text{C}_8$ -Ring. Jedoch darf man daraus keine bestimmten Schlüsse ziehen, da auch der  $\text{C}_4$ -Ring unvollständig in den  $\text{C}_3$ -Ring übergeht.

Versuche. *cyclo-Hexenylcyanid*,  $C_7H_9N$ . Äth. Lsg. von *cyclo-Hexanon* mit 4 Moll. KCN-Lsg. versetzen, unter Eiskühlung konz. HCl zutropfen lassen, am nächsten Tag mit W. schütteln, Ä. im Vakuum verdunsten, zum Rückstand in Bzl. unter starker Kühlung  $SOCl_2$  tropfen lassen, am nächsten Tag einige Stdn. kochen, dann auf Eis. Kp.<sub>12</sub> 77—87° (Hauptfraktion 81°). — *cyclo-Hexylmethylamin*,  $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . Aus dem vorigen mit Na in sd. Amylalkohol. Kp.<sub>12</sub> 56—58°. *Benzoylderiv.*, aus verd.  $CH_3OH$  F. 105—106°. *Harnstoffderiv.*, aus W., F. 170—171°. — Das Amin wird in verd. Essigsäure mit  $NaNO_2$  auf dem Wasserbad erwärmt, Öl in Ä. aufgenommen u. fraktioniert. Fraktion Kp.<sub>720</sub> bis 165° absorbiert Br u. gibt mit  $KMnO_4$  *Pimelinsäure*, enthält also *cyclo-Hepten*. Fraktion Kp.<sub>720</sub> 165—190° gibt mit Phthalsäureanhydrid in sd. Bzl. eine Phthalestersäure u. diese *cyclo-Heptanol*, Kp.<sub>12</sub> 78—82° (Phenylurethan, F. 84°; Oxydation zu *cyclo-Heptanon*). — *cyclo-Octenylcyanid*,  $C_9H_{13}N$ . Aus *cyclo-Octanon*. Ein Prod. von Kp.<sub>12</sub> 100—115° enthält ca. 90%. — *cyclo-Octylmethylamin*,  $C_9H_{19}N$ . Mit Na in sd. A. Kp.<sub>12</sub> 85—98° (Hauptfraktion 92—94°). — *Benzoylderiv.*,  $C_{16}H_{23}ON$ , aus  $CH_3OH$ , F. 70°. — Einw. von  $HNO_2$  liefert: 1. Fraktion Kp.<sub>12</sub> 60—90°. Daraus nach Dest. über Na *1-Methyl-cyclo-octen-(I)*,  $C_9H_{16}$  (I.), Kp.<sub>730</sub> 165—169°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,8487,



$n_D^{20} = 1,4691$ . — *Nonanon-(8)-aldehyd-(1)-disemicarbazon*,  $C_{11}H_{22}O_2N_8$ , aus  $CH_3OH$ , F. 182—183° (nicht ganz rein erhalten). — 2. Fraktion Kp.<sub>12</sub> 90—120°. Ein Teil derselben gibt eine Phthalestersäure u. diese *cyclo-Octylcarbinol*, Kp.<sub>22</sub> 114—116°. Der Rest ist fast reines *cyclo-Nonanol*, Kp.<sub>12</sub> 100—102°. — *cyclo-Nonanon*,  $C_9H_{16}O$ . Aus letzterem oder auch aus dem Alkoholgemisch mit  $CrO_3$  u. verd.  $H_2SO_4$  bei ca. 80° als neutrales Oxydationsprod. Nach Reinigung über das *Semicarbazon* (aus  $CH_3OH$ , F. 179°, vgl. vorst. Ref.) campherartig riechende Fl., Kp.<sub>12</sub> 93—95°, erstarrt bei 0°, D.<sup>17</sup><sub>4</sub> 0,9587,  $n_D^{17} = 1,4730$ . Wird von  $CrO_3$  zu Azelainsäure oxydiert. — *cyclo-Octyl-carbonsäure*. Durch gleiche Oxydation des *cyclo-Octylcarbinols* oder des Alkoholgemisches als saures Oxydationsprod. Trennung von gleichzeitig entstandener Korksäure durch Dest. Die Fraktion Kp.<sub>12</sub> 140—160° gibt mit  $SOCl_2$ , dann  $NH_4OH$  das *Amid*,  $C_9H_{17}ON$ , aus A., F. 191—191,5°. (Helv. chim. Acta 9. 399—408.) LINDENB.

L. Ruzicka, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz und M. Stoll, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. VI. Über die relative Bildungsleichtigkeit, die relative Beständigkeit und den räumlichen Bau der gesättigten Kohlenstoffringe.* (V. vgl. vorst. Ref.) Der gegenwärtige Stand des Problems der gesätt. C-Ringe wird dargestellt, die Baeyersche Spannungstheorie u. die Schwierigkeiten, die sich ihrer Anwendung auf höhergliedrige C-Ringsysteme entgegenstellen, werden besprochen. Als Maß für die Beurteilung der relativen Ringbeständigkeit hat man das Verh. gegen Br, HJ, H usw. benutzt. 3- u. 4-Ringe addieren diese Agenzien wie die C-Doppelbindung, obwohl weniger leicht, unter Ringaufspaltung, während 6- u. 7-Ringe nie von ihnen aufgespalten werden, sondern höchstens Ringverengerung erleiden. Höhere als 7-gliedrige Ringsysteme hat man diesen Rkk. bisher nicht unterzogen. Dies ist jedoch zur Lsg. des Problems notwendig. Vergleicht man nämlich die sich aus der Baeyerschen Spannungstheorie ergebenden Ablenkungen der C-Valenz, so sollte im 7-Ring (—9° 33') etwa die gleiche Spannung herrschen wie im 4-Ring (+9° 44'), u. die Spannung des 3-Ringes (+24° 44') sollte erst wieder im 17-Ring (—24° 41') erreicht werden. — Folgende Verss. wurden ausgeführt: 1. *cyclo-Pentadecan* u. *cyclo-Heptadecan* wurden mit HJ (D. 1,96) u. rotm P 7 Stdn. auf 250° erhitzt, ohne im geringsten verändert zu werden. 2. Die *Ringketone* von  $C_7$ — $C_9$  u.  $C_{12}$ — $C_{18}$  wurden mit konz. HCl 5 Stdn. auf 180—190° erhitzt. Ein Teil verkohlt dabei, doch nimmt die Kohlbildung mit steigendem Mol.-Gew. wesentlich ab. Der Rest bleibt unverändert. 3. *cyclo-Heptadecanon* wurde bei 400—420° über  $ThO_2$  geleitet u. blieb, abgesehen von geringer Verkohlungs, unverändert. Aus

den Vers. folgt, daß hochgliedrige C-Ringe (bis  $C_{18}$ ) ebenso beständig sind wie die 5- oder 6-Ringe. Es ist bisher nicht gelungen, Ringsysteme von  $C_5$  aufwärts nach einem derjenigen Verff. aufzuspalten, die zur Öffnung von  $C_3$ - u.  $C_4$ -Ringern führen. — Vergleicht man die Ausbeuten an Ringketonen aus den Ca-, Th- u. Pb-Salzen der Dicarbonsäuren von der Adipinsäure aufwärts (soweit nicht aus der Literatur bekannt, neu bestimmt), so ergibt sich ein auffallender Unterschied bei den Ca- u. Th-Salzen. Während die Ca-Salze der Adipin- u. Pimelinsäure fast gleiche Ausbeuten (ca. 45%) liefern, beträgt die Ausbeute aus adipinsäurem Th nur 15, aus pimelinsäurem Th dagegen 70%. Bei den höheren Säuren sind die Ausbeuten aus den Th-Salzen mehrfach größer als aus den Ca- u. Pb-Salzen. Neu ist, daß durch Variierung des Hilfsreagens das Verhältnis der Ausbeuten bei der Cyclisierung direkt umgekehrt werden kann, u. daß die Ausbeute nicht immer der Ringgliederzahl proportional ist. — Da die D.D. cycl. Verbb. immer höher sind als die der um 2 H reicheren aliph. Verbb. u. daher mit dem verschiedenen räumlichen Bau beider Verbindungsarten im Zusammenhang stehen müssen, wurden die D.D. u. Mol.-Voll. der n. aliph. KW-stoffe u. Ketone sowie der entsprechenden cycl. Verbb. auf 20° umgerechnet u. graph. dargestellt. Während die D.D. der aliph. Verbb. mit steigendem Mol.-Gew. fortlaufend zunehmen, ist dies bei den cycl. Verbb. nur anfangs der Fall, es wird ein Maximum durchlaufen, u. dann tritt Abnahme ein. Der Unterschied zwischen KW-stoffen u. Ketonen ist nur quantitativer Art u. verschwindet prakt. bei den Mol.-Voll. Letztere bestätigen die bekannte Tatsache, daß das Mol.-Vol. einer cycl. Verb. kleiner ist als das der entsprechenden aliph. Die graph. Darst. der Mol.-Voll. ergibt fast gerade Linien. Der durchschnittliche Unterschied der Mol.-Voll. zweier benachbarter Glieder (= Mol.-Vol. der  $CH_2$ -Gruppe) ist bei den aliph. Verbb. recht gleichmäßig ca. 16,1, variiert dagegen bei den cycl. Verbb. (Mittel ca. 15), so daß die Mol.-Voll. der niederen Glieder relativ (d. h. pro  $CH_2$ ) größer sind als die der höheren. Daraus ist auf einen Unterschied im räumlichen Aufbauprinzip zwischen niederen u. höheren Ringen zu schließen.

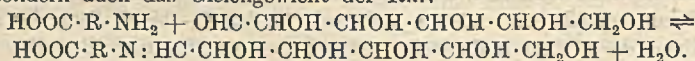
Nimmt man als Bedingung für die Beständigkeit einer C-Verb. als selbstverständlich an, daß die Valenzen der Ringglieder eine n., d. h. die gleiche Lage wie bei den aliph. Verbb. einnehmen, so steht fest, daß vom 6-Ring an aufwärts die Ringglieder auf mehr als eine Ebene verteilt sein müssen, während für den  $C_3$ - bis  $C_6$ -Ring die Lagerung in einer Ebene die n. Bauart darstellt. Diese zuerst von SACHSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1363 [1890]) vertretene Anschauung darf also als erwiesen angesehen werden. Auch das ungleichmäßige Ansteigen der Mol.-Voll. der cycl. Verbb. spricht dafür. — Was nun die „relative Bildungsichtigkeit“ von Ringsystemen betrifft, so fällt auf, daß sich die unbeständigen 3- u. 4-Ringe nach zahlreichen Verff. gewinnen lassen, während für Ringe von  $C_7$  aufwärts bisher nur die Cyclisierung von Dicarbonsäuren zur Verfügung steht. Die Bildungsichtigkeit ist also der Beständigkeit nicht proportional, was man fälschlich so oft aus der Baeyerschen Spannungstheorie abgeleitet hat. Nach abnehmender Bildungsichtigkeit ergeben sich 3 Gruppen: 5- u. 6-Ring; 3-, 4- u. 7-Ring; 8- u. höhergliedrige Ringe. Die C-Doppelbindung (2-Ring) bildet sich leichter als alle Ringverb. Die relative Leichtigkeit der Ringbildung (= intramolekulare C-C-Bindung) stellt sich (bis zum 10-Ring) als Resultante zweier Komponenten dar: 1. Ein Ring bildet sich um so leichter, je näher die sich neu bindenden C-Atome in der Kette der Ausgangsverb. zueinander stehen (Hauptkomponente; B. kleiner Ringe). 2. Ringe mit n. Verteilung der Valenzen der Ringglieder bilden sich leichter als andere (Nebenkomponente; B. spannungsfreier Ringe). In Einzelfällen spielt auch die Art der zur Darst. benutzten Rk. eine Rolle.

Versuche. *cyclo-Pentadecan*,  $C_{15}H_{30}$ . Aus *cyclo-Pentadecanonsemicarbazon* mit  $NaOC_2H_5$ -Lsg. (180—190°, 30 Stdn.).  $Kp.$  110—115°, campherähnliche M., Nadelchen aus  $CH_3OH$ , F. 60—61°,  $D_4^{20}$  0,8364,  $n_D^{20}$  1,4592. — *cyclo-Heptadecan*,  $C_{17}H_{34}$ . Aus *Dihydrozibetonsemicarbazon*. Nadelchen aus  $CH_3OH$  oder Aceton, F. 64

bis  $65^\circ$ ,  $D_{73,5}^4$  0,8239,  $n_D^{73,5} = 1,4540$ . — *cyclo-Dodecanon*,  $D_{66}^6$  0,9059,  $n_D^{66} = 1,4571$ . — *cyclo-Pentadecanon*,  $D_{66}^6$  0,8973,  $n_D^{66} = 1,4637$ . — *cyclo-Hexadecanon*,  $D_{60}^4$  0,8962,  $n_D^{60} = 1,4648$ . — *cyclo-Heptadecanon*,  $D_{70}^4$  0,8830,  $n_D^{70} = 1,4602$ . — *cyclo-Octadecanon*,  $D_{74,5}^4$  0,8747,  $n_D^{74,5} = 1,4578$ . — Sämtliche Mol.-Refrr. weisen eine geringe Depression auf, dagegen die Werte für  $M \times n_D^{20}$  Inkremente von ca. + 2. — *cyclo-Octanon*,  $D_{74}^4$  0,9162,  $D_{20}^4$  0,9584. Daraus folgt ein mittlerer Ausdehnungskoeffizient von 0,00078 für  $1^\circ$ . (Helv. chim. Acta 9. 499—520. Zürich, Techn. Hochsch. u. Genf, Lab. der Firma M. NAEF & Co.) LINDENBAUM.

**David A. Fairweather**, *Elektrosynthesen in der Reihe der normalen zweibasischen Säuren*. (Vgl. Proc. Roy. Soc. Edinburgh 45. 283; C. 1926. I. 1391.) Decandicarbonsäure vom F.  $129^\circ$  (korr.) (aus  $\omega$ -Bromundecensäure über die Cyanverb.) liefert esterifiziert *Decandicarbonsäurediäthylester*,  $C_{16}H_{30}O_4$ , F.  $15^\circ$ , Kp.<sub>15</sub> 204—205°. Die Elektrolyse in verd. A. bei 50—55° des Na.-Salzes des Monoesters, erhalten durch partielle Verseifung, führt zu *Eikosandicarbonsäurediäthylester*,  $C_{26}H_{50}O_4$ , freie *Eikosandicarbonsäure*,  $C_{22}H_{42}O_4$ , aus Chlf., F. 123,  $75^\circ$  (korr.), *K.-Salz*. Dodecandicarbonsäure vom F.  $126,5^\circ$  (korr.), hergestellt durch Elektrolyse des Na.-Äthylsuberates, liefert wie oben *Tetrakosandicarbonsäurediäthylester*,  $C_{30}H_{58}O_4$ , aus PAc. F.  $66^\circ$ , freie *Tetrakosandicarbonsäure*,  $C_{26}H_{50}O_4$ , aus Chlf. F.  $123,5^\circ$  (korr.). Tetradecandicarbonsäure vom F.  $125^\circ$  (korr.), durch Elektrolyse des Na.-Salzes des Azelainsäuremonoäthylesters hergestellt, liefert wie oben bei 60—65° elektrolysiert *Oktakosandicarbonsäurediäthylester*,  $C_{34}H_{66}O_4$ , aus PAc. F.  $74^\circ$ , freie *Oktakosandicarbonsäure*,  $C_{30}H_{58}O_4$ , F.  $123,25^\circ$ . Als Nebenprodd. entstehen: Bei der Elektrosynthese des Eikosandicarbonsäureesters Undecensäure u. *n-Heptencarbonsäure*,  $C_8H_{14}O_2$ , Kp.<sub>15</sub> 123—125°. Bei der Elektrolyse des Na.-Äthylsuberats *n-Hexencarbonsäure*,  $C_7H_{12}O_2$ , F. 224—226°, *Äthylester*, Kp.  $190^\circ$ . (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 46. 71—75. Edinburgh, Univ.) TAUBE.

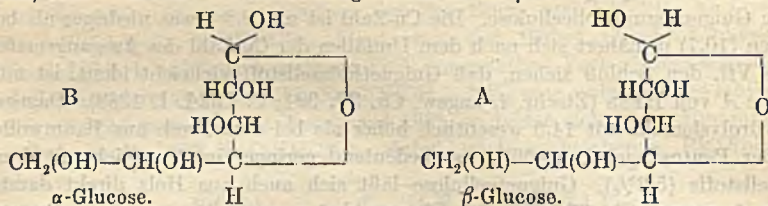
**Hans v. Euler und Karl Josephson**, *Über Reaktionen zwischen Zuckerarten und Aminen*. I. *Eine Reaktion zwischen Glucose und Glykokoll*. Die Rk. der Aldosen u. Ketosen mit Aminosäuren u. Aminen erweist sich abhängig von der Acidität des Rk.-Gemisches, indem sich nicht bloß die Rk.-Fähigkeit der Zucker mit der  $[H^+]$  ändert, sondern auch das Gleichgewicht der Rk.:



Die Rk. zwischen *Glucose* u. *Glykokoll* tritt beim isoelekt. Punkt der Aminosäure nur in geringem Maße ein. Schon bei schwacher Alkalinität der Lsg.  $p_H = 8-9$  wird der Fortschritt der Rk. durch eine Drehungsänderung der Lsg. deutlich bemerkbar. Es wird vermutet, daß eine analoge Aciditätsfunktion zwischen Hexosen u. Proteinen besteht; welche für das biochem. Verh. der *Glucose* von wesentlicher Bedeutung ist. Mit Anilin tritt bei Zimmertemp. Drehungsänderung ein, infolge B. von *Glucoseanilid*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 1—9. Stockholm, Hochsch.) GUGGENHEIM.

**P. A. Levene und Harry Sobotka**, *Acetylmannosen*. I u. II. Mitt. I. Vff. untersuchen bei vollständig acetylierten Monosen, 1-Methyltetracetylderivv. u. Acetohalogenzuckern den Zusammenhang zwischen physikal. Eigenschaften u. der Ringstruktur. Aus den nach der Hudsonschen Regel berechneten molekularen Drehungswerten für das C-Atom 1 der Pentacetate der *Glucose*, *Galaktose* u. *Mannose* folgt für die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Pentacetate der *Galaktose* u. *Mannose* die amylenoxyd. Struktur. Ferner ergibt sich aus diesen Betrachtungen, daß die isomeren 1-Methyl- u. 1-Äthyltetracetylmannosen verschiedene Ringstrukturen besitzen. Diejenigen Verbb., die sich von den Methyl- oder Äthylmannosiden ableiten, weisen eine amylenoxyd. Ringstruktur auf, während diejenigen, die genet. mit der Acetobrommannose im Zusammenhang stehen, einen anderen Ring besitzen. — Je nachdem, ob die Hydroxylgruppe des C-Atoms 1 u. der außerhalb der O-Brücke befindliche Zuckerrest auf derselben oder auf verschiedenen Seiten des Kohlenstoffgerüsts stehen, unterscheidet man

*cis*- (A) u. *trans*- (B) Formen. Liegt der O-Ring rechts (für die d-Reihen), so sind die  $\alpha$ -Formen die *trans*-Formen, liegt er links, so ist die  $\beta$ -Form die *trans*-Form. — Entgegen der Annahme von HUDSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 66. 462; C. 1924. II. 2100) schreiben Vff. den Acetohalogenzuckern die  $\beta$ -Struktur zu.



II. Vff. beschreiben die Darst. einer krystallinen *Acetobrommannose*, aus der ein *Tetracetylmethylmannosid* vom F. 105° u.  $[\alpha]_D = -24,7^\circ$  gebildet wird, das mit der von DALE beschriebenen  $\gamma$ -Form ident. ist. Die alkal. Verseifung führt zu einem Monoacetylmethylmannosid. Dagegen gibt  $\alpha$ -Methylmannosid ein zweites *Tetracetylmethylmannosid* vom F. 62–63° u.  $[\alpha]_D = +49^\circ$ , das mit der  $\alpha$ -Form von DALE ident. ist. Dieses Prod. liefert bei der Verseifung wieder  $\alpha$ -Methylmannosid. — Aus sirupösem Äthylmannosid entsteht bei der Acetylierung wenig *krystallines Prod. I* vom F. 110–113° u.  $[\alpha]_D = +1,80$  (CHCl<sub>3</sub>) u. ein *Sirup II*, dessen spezif. Drehung +42,5° betrug. Beide Formen ergeben nach der Verseifung das Ausgangsmaterial. Von der Acetobrommannose ausgehend wurde eine dritte Form III vom F. 81–82° u.  $[\alpha]_D = -28^\circ$  isoliert. Bei der Verseifung verhält sie sich wie das analog dargestellte Methylderiv. Daraus folgt, daß die Verb. I u. II  $\beta$ - u.  $\alpha$ -Formen desselben Ring-systems sind, das verschieden ist von der im Prod. III vorliegenden Ringstruktur. Dieses Prod. u. das linksdrehende Methylderiv. besitzen augenscheinlich den gleichen O-Ring. — Aus den Drehungswerten der Prodd. I u. II berechnet sich die spezif. Drehung des Tetracetyl- $\beta$ -methylmannosids zu ca.  $-3^\circ$ . —  $\alpha$ -Methylgalaktosid liefert ein sirupöses *Tetracetyl- $\alpha$ -methylgalaktosid* von  $[\alpha]_D = +69,3^\circ$ . Die entsprechende  $\beta$ -Verb. entsteht aus Acetobromgalaktose u. zeigt den F. 94° u.  $[\alpha]_D = -10,5^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>). Beide Verb. ergeben nach der alkal. Hydrolyse das Ausgangsmaterial. — Die Darst. von  $\beta$ -Methylmannosid aus  $\beta$ -Methyldiacetonmannose gelang nicht.

**Versuche.** Eine Lsg. von Mannose- $\beta$ -pentacetat in HBr-Eg. wurde 2 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt u. darauf mit dem 3-fachen Vol. CHCl<sub>3</sub> versetzt. Beim Einengen resultierte *Acetobrommannose*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>Br, als Sirup, der nach 2 Tagen im Hochvakuum zu rhomb. Plättchen erstarrte, die jedoch von noch vorhandenem Sirup nicht getrennt werden konnten.  $[\alpha]_D = +122,1^\circ$  (Chlf.). — Daraus *Tetracetylmethylmannosid*, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln. F. 105°.  $[\alpha]_D^{25} = -33,4^\circ$  (CH<sub>3</sub>OH;  $c = 1,5$ ) u. analog dargestellt *Tetracetyläthylmannosid*, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>, aus der hundertfachen Menge PAc. Nadeln, F. 81–82°.  $[\alpha]_D = -46,5^\circ$  (A.;  $c = 1,205$ ). — *Tetracetyl- $\beta$ -methylgalaktosid*, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>, aus Acetobromgalaktose, Prismen, F. 94°. Ident. mit dem aus Acetonitrogalaktose erhaltenen Prod.  $[\alpha]_D = -4,5^\circ$  (CH<sub>3</sub>OH,  $c = 5,32$ ). — *Tetracetyl- $\alpha$ -methylmannosid*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>, aus  $\alpha$ -Methylmannosid, F. 62–63°.  $[\alpha]_D = +65,2^\circ$  (CH<sub>3</sub>OH;  $c = 3,575$ ). — *Tetracetyl- $\alpha$ -methylgalaktosid*, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>, aus  $\alpha$ -Methylgalaktosid, Sirup. Kp.<sub>0,8</sub> 190°.  $[\alpha]_D = +88,4^\circ$  (CH<sub>3</sub>OH;  $c = 1,90$ ). — Alkoh. HCl u. Mannose lieferten *Äthylmannosid* als Sirup. Dieser ergab bei der Acetylierung ein sirupöses Gemisch von Tetracetyläthylmannosiden. Unter PAc. kristallisierte die  $\beta$ -Form in sehr geringer Ausbeute. Aus Chlf. F. 110–113° (korr.).  $[\alpha]_D = +1,80$  (Chlf.;  $c = 4,888$ ). Das zurückbleibende sirupöse *Tetracetyl- $\alpha$ -äthylmannosid* zeigte +42,5° (Chlf.;  $c = 5,325$ ). — *Monoacetylmethylmannosid*, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, aus dem linksdrehenden Tetracetylmethylmannosid durch Verseifung. (Journ. Biol. Chem. 67. 759–70. 771–79. New York, Rockefeller Inst.)

BEREND.

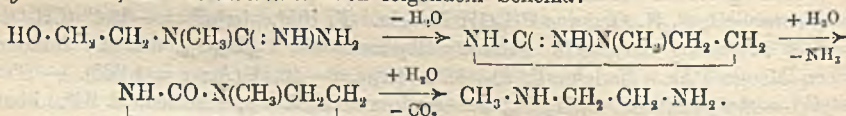
**C. G. Schwalbe** und **Werner Lange**, *Guignetcellulose aus Holz Zellstoffen und Holz*. Vff. stellen auf gleiche Weise wie SCHWALBE früher aus Baumwolle (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 499; C. 1913. II. 2034) Guignetcellulose aus Holzstoff dar. Es genügen aber schon 7 cem  $H_2SO_4$  für 1 g Cellulose. Das Prod. zeigt die ähnlichen Eigenschaften wie die Guignetbaumwollcellulose. Die Cu-Zahl ist mit 8,8 etwas niedriger als bei der letzteren (10,7) u. nähert sich nach dem Umfallen der Cu-Zahl des Ausgangsmaterials, woraus Vff. den Schluß ziehen, daß Guignetholz Zellstoff vielleicht ident. ist mit der Cellulose A von HESS (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 994; C. 1924. I. 1289). Dagegen ist die Hydrolysierzahl mit 14,5 wesentlich höher als bei dem Prod. aus Baumwolle mit 7,2. Der Pentosengehalt (0,56%) ist bedeutend geringer im Vergleich mit dem des Sulfitzellstoffs (5,2%). Guignetcellulose läßt sich auch aus Holz direkt darstellen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 606—08. Eberswalde.)

BRAUNS.

**Kurt Hess**, *Neue Ergebnisse der Celluloseforschung im Lichte der Nägelischen Micellartheorie*. Vf. betrachtet auf Grund seiner Versuchsergebnisse, daß Cellulose sich in Kupferamminlg. zu Moll. von der Größe eines Glucoseanhydrids löst, die Cellulose vom Standpunkt der Nägelischen Micellartheorie. Dabei ergibt sich, daß die gewöhnlichen Lösungsm. nicht ausreichen, um den Molekülverband zu lockern u. in Einzelmoll. aufzulösen. Die Di- u. Triacetylcellulose zerfallen in 0,05—0,6%ig. Lsg. in Eg. in monomolekulare Teilchen, die jedoch bald in hochmolekulare Micellargebilde übergehen. Da weder bei der Trennung noch bei der Wiedervereinigung eine stöchiometr. Beziehung untereinander besteht, fehlt auch hier jeder Anhalt für eine Molekülverb. im Sinne WERNERS, wie sie PRINGSHEIM annimmt. (Naturwissenschaften 14. 435—36. Berlin-Dahlem.)

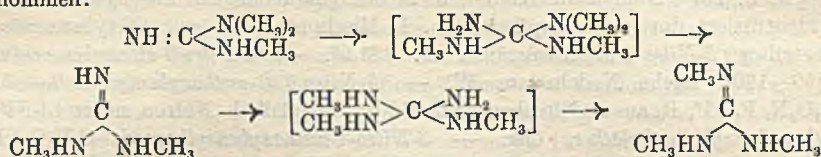
BRAUNS.

**Herbert Schotte** und **Hans Priewe**, *Synthese des N-Methyl-N-(β-guanidinoäthyl)-guanidins (Kutschers Vitiatin?)*. 1. Mitt. *Über Studien in der Guanidinreihe*. Zur Synthese der von KUTSCHER (Zentralblatt f. Physiol. 21. 33; C. 1907. I. 1593) aus Harn u. Fleischartextrakt isolierten Base *Vitiatin*  $C_5H_{14}N_6 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$  (vgl. auch ENGLAND, Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 49; C. 1909. I. 566; Ztschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 16. 658; C. 1909. I. 566), welche als N-Methyl-N-(β-guanidinoäthyl)-guanidin,  $H_2N \cdot C(:NH)N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH)NH_2$ , angesprochen wurde, setzten Vff. Monomethyläthylendiamin,  $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , mit Isothioharnstoff-S-äthylätherhydrobromid um, wobei das erwähnte Diguanylmethyläthylendiamin entstand. Die Fällungsrkk. dieser Base, sowie die Eigenschaften des Chloraurates stimmen mit Ausnahme des F. ziemlich gut mit denen des Vitiatins überein. Doch bleibt es unentschieden, ob das Vitiatin mit der synthetisierten Substanz ident. ist oder ob es einer isomeren Verb. oder einem Gemisch entspricht. — *Monomethyläthylendiamin*, B. aus *Kreatin*ol nach folgendem Schema:



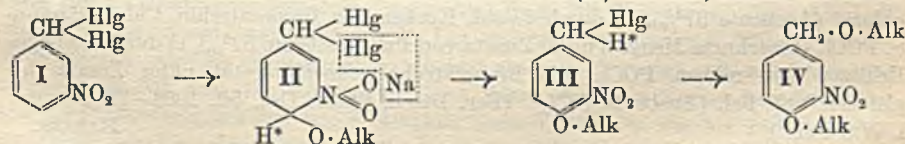
Diechlorhydrat,  $C_5H_{12}N_6Cl_2$ , F. 130—132°, ident. mit dem von JOHNSON u. BAILY (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2135; C. 1917. I. 484), jedoch frei von Krystallwasser. *Diguanylmethyläthylendiamin*, B. bei der Einw. von  $CH_3NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  auf  $HN=C(S_2C_2H_5) \cdot NH_2$ , HBr. Dipikrat,  $C_{17}H_{20}O_{14}N_{12}$ , wl., F. 241°. Dipikrolonat,  $C_{25}H_{30}O_{10}N_{14}$ , dünne, glitzernde Prismen, swl., F. 283—284°. Diechlorhydrat, 6-kantige Blättchen. Chloraurat,  $C_5H_{16}N_6Cl_8Au_2$ , gelbrote, schief abgeschnittene Prismen mit glänzenden Flächen, F. 240—241°. Leichtes Sintern bei 236°, F. des Vitiatin-Chloraurates unscharf bei 167°. Wss.  $HgCl_2$  fällt erst auf Zusatz von Na-Acetat, alkoh.  $HgCl_2$  fällt sofort. Mit alkoh.  $PtCl_4$  derbe Krystalle, in der Wärme l., Phosphorwolframsäure fällt in salzsaurer Lsg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 67—73. Berlin, Chem. Fabrik a. Actien, vorm. SCHERING.) GUGGENH.

**Martin Schenck und Henry Kirchof, Einige Versuche mit N,N,S-Trimethyl-pseudothioharnstoff.** Zu den Bildungsweisen methylierter Guanidine. (Vgl. SCHENCK u. v. GRAEVENITZ, Ztschr. f. physiol. Ch. 141, 132; C. 1925. I. 643.) Bei der Einw. von  $\text{NH}_3$  auf N,N,S-Trimethyl- $\psi$ -thioharnstoff,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{:NH})(\text{SCH}_3)$ , entsteht *as*-Dimethylguanidin in guter Ausbeute, bei der Einw. von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  *as*-Trimethylguanidin,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{:NH})\text{NHCH}_3$ , ident. mit der früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 328; C. 1912. I. 1819) nach anderem Verf. dargestellten Verb., wobei angenommen wird, daß die andere *as*. Form  $\text{CH}_3\cdot\text{N}\cdot\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{NH}_2$  eine unbeständige labile Form darstellt. Erhöht man die Rk.-Temp. auf  $130^\circ$ , so bildet sich unter Umaminierung *s*-Trimethylguanidin,  $\text{CH}_3\text{N}\cdot\text{C}(\text{NHCN}_3)_2$ , dabei wird nachstehende Rk.-Folge angenommen:



da bei einem bei  $100^\circ$  angestellten Vers. entsprechend der Voraussetzung *s*-Dimethylguanidin isoliert werden konnte. Man erhält also aus dem N,N,S-Trimethyl- $\psi$ -thioharnstoff bei gewöhnlicher Temp. *as*-Trimethylguanidin, bei  $100^\circ$  *s*-Dimethylguanidin, bei  $130^\circ$  *s*-Trimethylguanidin. Chloraurat des N,N,S-Trimethyl- $\psi$ -thioharnstoffs,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}\cdot\text{HAuCl}_4$ , Nadeln, F.  $145\text{--}149^\circ$ , unscharf nach vorherigem Sintern. Hydrochlorid, hygroskop. Chloroplatinat, derbe Krystalle, ll. in W. — *symm.* Trimethylguanidin, Chloraurat,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_3\text{HAuCl}_4$ , Nadeln, F. unscharf bei  $156^\circ$ . Chloroplatinat,  $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Nadeln u. derbe Prismen, F.  $226\text{--}227^\circ$ . Pikrat,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , Nadeln, Sintern bei  $211^\circ$ , F.  $216^\circ$ . Pikrolonat, zl. in W., F.  $232^\circ$ . (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 150—65. Leipzig, Univ.) Gu.

**A. Kliegl und Willy Hölle, Über die Einwirkung von alkoholischem Alkali auf m-Nitrobenzalhalogenide.** *m*-Nitrobenzylchlorid bildet unter dem Einfluß von alkoh. Alkali ausschließlich *m*-Nitrobenzyläther. Dagegen entsteht unter den gleichen Bedingungen aus *m*-Nitrobenzalchlorid (neben *m*-Nitrobenzalacetal) [3-Nitro-4-äthoxybenzyl]- u. [3-Nitro-6-äthoxybenzyl]-äthyläther. Zur Ortsbest. der Äthoxygruppe wurden die beiden Äther durch Eg.-Bromwasserstoffsäure in die entsprechenden Benzylbromide übergeführt, diese durch Natriumacetat in Essigsäureester verwandelt, die nach der Verseifung u. Oxydation mit Permanganat 3-Nitro-4-äthoxy- bzw. 3-Nitro-6-äthoxybenzoesäure ergaben. Die Ausbeute an Benzyläthern läßt sich durch Anwendung von *m*-Nitrobenzalbromid an Stelle des Chlorids verdoppeln. Methyl- u. *n*-Propylalkohol geben die analogen Äther. Die B. der Äther wird, entsprechend der Isopurpuratrk. der Di- u. Trinitrophenole, so erklärt, daß aus Alkoholat u. *m*-Nitrobenzalhalogenid (I) intermediär ein chinol-nitronsaures Salz (II) entsteht, indem das Metall



an die Nitrogruppe u. die Alkoxygruppe an das zur Nitrogruppe in *o*- oder *p*-Stellung befindliche C-Atom tritt. Unter Abspaltung von Alkalihalogenid u. Wanderung des Kernwasserstoffs ( $\text{H}^*$ ) an das aliph. C-Atom bildet sich die stabile benzoide Form (III), in der schließlich das verbliebene Halogen gegen Alkoxy austauscht wird.

**Versuche.** [3-Nitro-4-äthoxybenzyl]-äthyläther,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ , Kp.<sub>11</sub>  $183\text{--}184^\circ$ , B. aus *m*-Nitrobenzalchlorid u. alkoh. Natron; daneben entsteht [3-Nitro-6-äthoxybenzyl]-äthyläther, F.  $93^\circ$ , schwach gelbstichig, rhomb. Prismen, ll. in Chlf., Bzl., Aceton,

wl. in A. u. Eg. Trennung der beiden Isomeren durch Überführen mittels Eg. + HBr in *3-Nitro-4-äthoxybenzylbromid*,  $C_9H_{10}O_3NBr$ , F. 97—98°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsm., bezw. *3-Nitro-6-äthoxybenzylbromid*, F. 85,5°, Rhomboeder aus A. u. Eg., längliche Prismen aus Lg. Durch alkoh. Alkali geben beide Isomeren die vorher genannten Äthyläther. — *3-Nitro-4-äthoxybenzylacetat*,  $C_{11}H_{13}O_5N$ , F. 46—46,5°, B. aus dem vorhergehenden Bromid, Schuppen aus A., gelbe Prismen aus PAc. +  $CH_3OH$ . Analog *3-Nitro-6-äthoxybenzylacetat*, F. 54°, monokline Prismen aus A. — Daraus durch Verseifung *3-Nitro-4-äthoxybenzylalkohol*,  $C_8H_{11}O_4N$ , F. 66°, ll. in A., Eg., Chlf., wl. in Bzn., Bzl., bezw. *3-Nitro-6-äthoxybenzylalkohol*, F. 103°, Krystalle aus  $CCl_4$  oder Bzl.-Bzn. — Oxydation der beiden Isomeren ergibt: *3-Nitro-4-äthoxybenzoesäure*,  $C_8H_9O_5N$ , F. 197°, Nadeln aus Toluol, ll. in den gebräuchlichen Lösungsm., wl. in W., identifiziert durch Entalkylierung u. F.-Mischprobe mit aus p-Oxybenzoesäure dargestellter *3-Nitro-4-oxybenzoesäure*, F. 181,5°. — *3-Nitro-6-äthoxybenzoesäure*, F. 159—160°, flache Nadeln aus W. — [*3-Nitro-6 (?) -methoxybenzyl*]-methyläther,  $C_9H_{11}O_4N$ , F. 71°, B. aus m-Nitrobenzalchlorid u. methylalkoh. Natron, neben [*3-Nitro-4-methoxybenzyl*]-methyläther, ölig. — *3-Nitro-4-methoxybenzylbromid*,  $C_8H_8O_3NBr$ , F. 108°, aus vorstehendem Methyläther u. Eg. + HBr. — *Dipropyläther des 3-Nitro-6-oxybenzylalkohols (?)*, F. 69°, B. aus m-Nitrobenzalchlorid u. n-propylalkoh. Natron, neben einem Öl, das durch Eg. + HBr in den *Propyläther des 3-Nitro-4(?) -oxybenzylbromids*, F. 59,5—60°, Nadeln aus Bzn. oder  $CH_3OH$ , übergeführt wird. — *m-Nitrobenzalbromid*, F. 102—102,5°, B. aus m-Nitrobenzaldehyd u. PBr<sub>5</sub>, reagiert mit alkoh. Natron analog dem Chlorid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 901—09. Tübingen, Univ.) RA.

**Erwin Ott**, *Zur Kenntnis der Adrenalin-synthese*. Vf. versucht, die erste Phase der Adrenalin-synthese wegen der geringen Ausbeute an Monochloracetobrenzcatechin u. der B. von Brenzcatechin-mono- u. -di-chloracetat neben harzigen Prodd. aufzuklären. Auf Grund der Arbeiten von NENCKI u. DZIERGOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. Ref. 589 [1893]) faßt er die B. des Ketons als Umlagerung des primär entstehenden Esters unter dem Einfluß eines Katalysators auf. Da nur bei der Kondensation von Brenzcatechin mit Chloressigsäure u.  $POCl_3$  bezw. mit Chloracetylchlorid, das aus Chloressigsäure u.  $PCl_3$  dargestellt ist, das Keton entsteht, schreibt Vf. den Phosphorchloriden die umlagernde Wrkg. zu. Durch Erhitzen des Monoesters mit reinem Phosphoroxychlorid ist es Vf. gelungen, das Keton in 90%ig. Ausbeute zu erhalten. Die Schmierbildung läßt sich durch Anwendung eines Verdünnungsmittels (Bzl. oder Toluol) vermeiden.

**Versuche**. *Monochloracetat des Brenzcatechins*,  $C_8H_7O_3Cl$ , F. 81°,  $Kp_{15}$  174°, B. aus Brenzcatechin u. Chloracetylchlorid in benzol. Lsg., ll. in Bzl., stark lichtempfindlich unter B. eines grünen Farbstoffes, Trennung von Brenzcatechin u. dessen *Dichloracetat*, F. 57,5—58°,  $Kp_{11}$  194—196°, durch fraktionierte Dest. — *Chloracetobrenzcatechin*, B.: a) durch 24—36-std. Kochen von Brenzcatechin u. Chloracetylchlorid (Ausbeute 37%), b) durch 24-std. Kochen von Brenzcatechin, Chloressigsäure u.  $POCl_3$  (berechnete Menge!) unter Zusatz von Bzl. (Ausbeute 52%), c) durch 2-tägiges Erhitzen von reinem  $POCl_3$  mit Brenzcatechinmonochloracetat unter Zusatz des gleichen Vol. Bzl. (Ausbeute 90%). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1068—72. Münster i. W., Univ.) RAKOW.

**C. J. Enklaar**, *Über den Phenylacetaldehyd*. Vf. untersuchte die Polymerisationsgeschwindigkeit von *Phenylacetaldehyd* (Schimmel & Co.). Phenylacetaldehyd wird, bei Anwesenheit von W. kristallisiert, als monomere Form vom F. 33—34° erhalten. Reiner Phenylacetaldehyd polymerisiert sich bei Zimmertemp. in 6 Monaten etwa zur Hälfte. Es wurde ferner das *p-Nitrophenylhydrazon des Phenylacetaldehyds* dargestellt, durch Mischen einer Lsg. von 0,5 g p-Nitrophenylhydrazin in verd. Essigsäure mit der berechneten Menge Phenylacetaldehyd. Es bildete sich ein schnell



erstarrendes gelbes Hydrazon. Es gelang nicht, die theoret. Analysenzahlen zu erhalten. (Chem. Weekblad 23. 174—75. Den Haag.) K. WOLF.

**Herbert Henry Hodgson** und **Herbert Greensmith Beard**, *Der Mechanismus der Bildung von o- und m-Oxybenzaldehyden aus dem Nitrierungsprodukt des Benzaldehyds*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 1926. 147; C. 1926. I. 2573.) Das bei der Nitrierung des Benzaldehyds entstehende Gemisch der o- u. m-Deriv. läßt sich vorteilhaft mit Na-Hyposulfit zu den Aminoverbb. reduzieren. Wird die Red. durch einmalige Zugabe des Hyposulfits ausgeführt, so entstehen aus dem o-Nitrobenzaldehyd erhebliche Mengen *Anthranil*, welche durch kontinuierliche Zugabe des Reduktionsmittels stark zurückgehen. Die Amine müssen, weil leicht zersetzlich, sofort diazotiert werden. Um B. von Oximen u. Hydrazinen zu vermeiden, ist ein Überschuß an  $H_2SO_4$  anzuwenden (HCl führt leicht zu chlorierten Aldehyden). Die Ausbeute an den Oxyaldehyden beträgt 70% der Theorie, das Nitrierungsverhältnis finden Vff. in Übereinstimmung mit BRADY u. HARRIS (Journ. Chem. Soc. London 123. 484; C. 1923. I. 1574) zu o : m = 1 : 4. Die Trennung des o-Oxybenzaldehyds vom m-Oxybenzaldehyd erfolgt auf Grund seiner Flüchtigkeit mit Wasserdampf. Im Laufe der Unterss. wurden an Deriv. hergestellt: o-Aminobenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon,  $C_{13}H_{12}O_2N_4$ , ziegelrote Nadeln vom F. 218—220°; m-Aminobenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon, F. 225 bis 226°; m-Oxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon,  $C_{13}H_{11}O_3N_3$ , aus verd. Eg., F. 221 bis 222°; o-Chlorbenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon, F. 249°; m-Chlorbenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon,  $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl$ , aus verd. Eg. F. 216°; m-Brombenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon,  $C_{13}H_{10}O_2N_3Br$ , F. 220° u. m-Jodbenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon,  $C_{13}H_{10}O_2N_3J$ , F. 212—213°. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 91—93. Huddersfield, Techn. Coll.) TAUBE.

**Pauline Ramart**, *Über die Alkylierung der aliphatischen Nitrile. Darstellung von Di- und Trialkylacetonitrilen*. Die Alkylierung aliphat. Nitrile ist bisher daran gescheitert, daß diese Nitrile von Alkalimetallen oder -alkoholaten leicht polymerisiert werden. Wie Vf. fand, wird letzterer Übelstand bei Verwendung von  $NH_2Na$  vermieden. Zu einer äth. Suspension von  $NH_2Na$  gibt man allmählich das Nitril, kocht ca. 2 Stdn., bis die Na-Verb. sich gebildet hat, setzt das Alkylhalogenid zu u. kocht noch einige Stdn. Bisher wurden mittels  $C_6H_5CH_2Cl$  die folgenden Nitrile dargestellt: n-Butylbenzylacetonitril,  $C_8H_9 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . Aus n-Caprönsäurenitril. Kp.<sub>20</sub> 157—159°. — n-Butylbenzylacetamid,  $C_{13}H_{19}ON$ . Aus dem vorigen mit alkoh. KOH. Nadeln aus Lg., F. 100—101°. — n-Hexylbenzylacetonitril,  $C_{16}H_{21}N$ . Aus Caprylsäurenitril. Kp.<sub>15</sub> 170—172°. — n-Hexylbenzylacetamid,  $C_{18}H_{23}ON$ , F. 90°. — Diäthylbenzylacetonitril,  $C_8H_9 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$ . Aus Diäthylacetonitril. Kp.<sub>35</sub> 175°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1226—27.) LINDENBAUM.

**K. Krassuski** und **A. Plissow**, *Über die Ester des Dinitrobenzylalkohols*. Es wurden aus 2,4-Dinitrobenzylchlorid,  $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_2Cl$ , u. einigen K-Salzen entsprechende Ester des 2,4-Dinitrobenzylalkohols dargestellt. Beim Alkalisatz zu einer Alkohol- oder Acetonlsg. dieser Ester färbt sich die Lsg. erst hellgrün, dann rot. Beim Ansäuern der roten Lsg. wird sie citronengelb u. scheidet einen weißen oder gelben, nicht näher untersuchten Nd. aus. Die Färbung soll von einem chinoiden Körper herrühren, der aus 2,4-Dinitrobenzylalkohol durch Alkalien erzeugt wird, u. der als Zwischenprod. bei Darst. des Tetranitrostilbens aus 2,4-Dinitrobenzylalkohol anzusprechen ist. (Vgl. KRASSUSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 27. 336 [1895], PLISSOW, Journ. Chimique de l'Ukraine 1. 422; C. 1926. I. 646). — Benzoat des 2,4-Dinitrobenzylalkohols: gelbe Nadeln (aus Eg.) F. 141°. L. in Äthylacetat, Pyridin, unl. in W., A., Bzl. — Salicylat,  $C_{14}H_{10}O_7N_2$ , gelbe Tafeln (aus Eg.) F. 168°. L. in Äthylacetat, wl. in A., unl. in W., Bzl. — [p-Nitrophenyl]-[2,4-dinitrobenzyl]-äther,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ , B. beim Eintragen von 2,4-Dinitrobenzylchlorid in eine neutrale Lsg. von p-Nitrophenol u.  $K_2CO_3$  in A. Schwach gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol) F. 202—204°. Ll. in h. Toluol,

wl. in Aceton u. Eg., unl. in W. u. A. (Journ. Chimique de l'Ukraine 1. Wissenschaftl. Teil. 638—42. 1925. Charkow, Univ.) BIKERMAN.

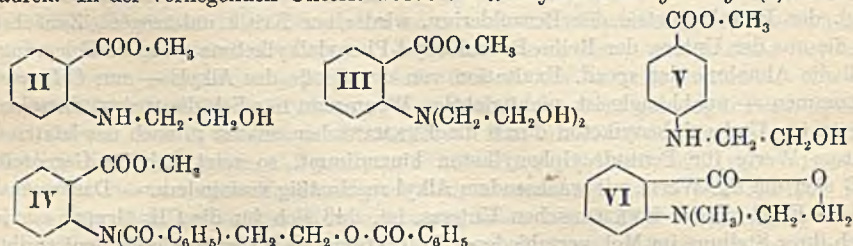
**W. Ipatjew, N. Orlow und A. Petrow**, *Über die Einwirkung von hoher Temperatur und Druck auf einige Derivate der Benzoesäure*. (Vgl. IPATJEW, ORLOW u. RAZUBAJEW, Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1576; C. 1926. I. 1971.) Vor langer Zeit haben CAHOIRS u. BALY gefunden, daß die *Methyl-* u. *Äthylester der Salicylsäure* beim Erhitzen mit BaO Anisol u. Phenetol liefern. Um festzustellen, ob das BaO für die Abspaltung des CO<sub>2</sub> notwendig ist, haben Vff. dieselben Ester für sich in der Ipatjewschen Bombe 2—3 Stdn. auf 340—350° erhitzt u. Anisol u. Phenetol mit 60—70% Ausbeute erhalten. Außerdem bilden sich ca. 15% Phenol u. harzige Substanzen. Die Gase enthalten 64% CO<sub>2</sub>, 33% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. 1% CO. Das BaO ist demnach nicht notwendig; bei den Verss. von CAHOIRS u. BALY bildet sich nicht flüchtiges Ba-Phenolat, wodurch die Erhöhung der Temp. ermöglicht wird. — *Methylsalicylsäuremethylester* bleibt bei 400—430° (4 Stdn.) unverändert. — *p-Methoxybenzoesäuremethylester* wird bei derselben Temp. (2 Stdn.) tiefgreifend zers. unter B. von viel C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Kohle u. Harz, aus denen wenig Anisol extrahiert werden konnte. — Salol liefert unter denselben Bedingungen Xanthon, Phenol u. wenig Diphenyläther. Letzterer entsteht übrigens auch bei der Dest. von Salol unter at-Druck. — *o-Nitrobenzoesäure* u. ihr Ba-Salz, erstere mit W. u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, letzteres nur mit W. 2 Stdn. auf ca. 310° erhitzt, liefern außer 2—3% Nitrobenzol nur koblige u. harzige Zers.-Prodd. — *p-Nitrobenzoesäure* gibt unter denselben Bedingungen außer kohligen Prodd. nur Spuren Nitrobenzol. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 664—66.) LINDENBAUM.

**Walter Dulière**, *Über die Hydrate des Methyläthers des Methylaminoäthylphenylcarbinols (synthetischen Ephedrins)*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 285; C. 1926. I. 2909.) Erhitzt man 47 g Methyl-[ $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -chlorpropyl]-äther mit 35 g NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> im Rohr 10 Stdn. auf ca. 70°, so erhält man außer NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, HCl zwei fl., stark bas. Schichten, die jede für sich im Vakuum dest. werden. Hauptprod. ist die *tertiäre Base* [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OCH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NCH<sub>3</sub>], dickes Öl, Kp.<sub>15</sub> ca. 270°, D.<sup>20</sup> 1,0181, gibt ein krystallisiertes, in W. ll. Hydrochlorid. — Als Nebenprod., meist sogar nur spurenweise, entsteht *Methyl-[ $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -methylamino-*n*-propyl]-äther (Ephedrimmethyläther)*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OCH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NHCH<sub>3</sub>, viscose, goldgelbe Fl., Kp.<sub>15</sub> 155°, D.<sup>15</sup> 0,993, unl. in W. Erstarrt in fl. Luft u. schm. dann erst bei 7°. Hydrochlorid, krystallin., F. 117° (bloe), ll. in W., A. Wenn man das freie Amin mit W. oder nur feuchter Luft in Berührung bringt, so bilden sich sofort krystallin., in W. unl. Blättchen, die sich im Exsiccator über KOH oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wieder verflüssigen. Es handelt sich um Hydratbildung, u. zwar entstehen mehrere Hydrate, von denen solche mit 1/2, 1, 1 1/2 u. 2 H<sub>2</sub>O bisher sicher festgestellt wurden. Die Existenz der verschiedenen Hydrate hängt von der Temp. u. der Luftfeuchtigkeit ab. Das Hydrat mit 2 H<sub>2</sub>O wurde in einer bei 4° mit W. gesätt. Atmosphäre erhalten. Das H<sub>2</sub>O ist nur sehr locker gebunden u. wird in trockener Luft unter vermindertem Druck oder bei über 25° vollständig abgegeben. Vf. hat die Tensionen der verschiedenen Hydrate bestimmt u. folgendes gefunden:

Temperatur	1/2 H <sub>2</sub> O	1 H <sub>2</sub> O	1 1/2 H <sub>2</sub> O
14,5°	8,13	9,7	12,19 mm Hg
17°	11,76	13,44	— " "

Die Tension des Hydrats mit 2 H<sub>2</sub>O konnte nicht bestimmt werden, da es sich bei zu tiefen Temp. bildet. Mittels obiger Werte wurde auch die Bildungswärme der Hydrate berechnet, d. h. die Wärmemenge, welche bei der Bindung von 1 g-Mol. H<sub>2</sub>O durch das Amin oder das nächst niedere Hydrat entwickelt wird. Die Bildungswärmen der Hydrate mit 1/2 bzw. 1 H<sub>2</sub>O betragen 13,96 bzw. 11 cal. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 658—64. Löwen, Univ.) LINDENBAUM.

**A. Kiprianow**, *Wechselwirkung der  $\alpha$ -Oxyde mit Aminosäureestern*. (Vgl. GABEL, Journ. Chimique de l'Ukraine 1. 403; C. 1926. I. 626.)  $\alpha$ -Oxyde kondensieren sich auch mit Estern aromat. Aminosäuren, wobei die  $\text{NH}_2$ -Gruppe der letzteren in  $-\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  u.  $-\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH})_2$  (im Falle des Äthylendioxydes) übergeht. Die Rk. verläuft aber träger, als die Kondensation mit stärkeren Aminen: man ist genötigt, höhere Temp. anzuwenden. Dabei entstehen bisweilen (vgl. VI) Lactone statt Oxy-säuren. In der vorliegenden Unters. wurde als  $\alpha$ -Oxyd das *Äthylendioxyd* (I) benutzt.



**Versuche.** 1. I u. *Anthranilsäuremethylester*. Man erhitzt 6 g I u. 19,2 g Methyl-ester im Einschmelzrohr bei 125—130°, bis das Gemisch zähfl. geworden ist (ca. 8 Stdn.), destilliert mit Wasserdampf ab u. kristallisiert den Rückstand mehrfach aus verd. A.: es scheidet sich II (13 g) aus; aus dem Filtrat wird mit HCl das Hydrochlorid von III (6,5 g) isoliert. — *o*-Oxäthylaminobenzoessäuremethylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  (II), asbestähnliche Krystalle (aus verd. A.), F. 70,5—71,5°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W.; die W.-A.-Lsg. ist neutral gegen Lackmus, alkal. gegen Methylorange. — *o*-Dioxiäthylaminobenzoessäuremethylester (III), Hydrochlorid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} + \text{HCl}$ , F. 160° (Zers.); die freie Base konnte nicht dargestellt werden. — *Hydrochlorid* von II,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + \text{HCl}$ , Krystalle (aus A.), F. gegen 100° (Zers.). *Pikrat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , rote Krystalldrusen, F. 97—98°. *Chloroplatinat*, gelb, F. gegen 180° (Zers.), wl. in W., unl. in A. *Dibenzoylderiv.*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$  (IV), B. nach SCHOTTEN-BAUMANN, Krystalle (aus A.), F. 145—146°, unl. in Ä., Bzl. Bei Verseifung von II mittels sd. wss. KOH entstand *o*-Oxäthylaminobenzoessäure,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , Schuppen oder Nadeln (aus W.), F. 145° (Zers.), l. in A., wl. in Ä., Bzl.; das Cu-Salz ist in W. l. (Trennung von der Anthranilsäure). — 2. I u. *p*-Aminobenzoessäuremethylester (F. 112°) ergaben beim Erhitzen (125°, 8 Stdn.) äquimolekularer Mengen hauptsächlich V, welcher durch Krystallisation aus A. isoliert wurde. *p*-Oxäthylaminobenzoessäuremethylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  (V), gelbliche verzweigte Nadeln, F. 120°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in A., neutral gegen Lackmus, alkal. gegen Methylorange. *Pikrat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , dunkelrote Nadeln, F. 79°, wl. in k. W., ll. in A. *Nitroverb.*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 89°. *Dibenzoylderiv.*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ , Nadeln (aus A.), F. 104—105°, unl. in W., hat eine schwache anästhesierende Wrkg. *p*-Oxäthylaminobenzoessäure,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , Schuppen, F. 197° (Zers.), l. in A. u. h. W. — I u. *N*-Methylanthranilsäuremethylester (Kp.<sub>15</sub> 131°) ergaben bei 2-tägigem Erhitzen bei 125° u. 4-std. bei 150° u. nach dem Abddestillieren im Vakuum die Verb. VI, *Lacton* der *o*-[Methyl-oxäthylamino]-benzoessäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , Krystalle (aus A.), F. 81—82°, unl. in W., l. in A., besitzt in Campher das n. Mol.-Gew. *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ . *Chloroplatinat*, F. 160°, fast unl. in W. *Pikrat*, F. 120°. Mit wss. HCl gekocht, geht VI über in das *Hydrochlorid* der *o*-[Methyl-oxäthylamino]-benzoessäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + \text{HCl}$ , Rhomboeder (aus W.). (Journ. Chimique de l'Ukraine 1. Wissenschaftl. Teil. 644—54. 1925. Charkow.)

BIKERMAN.

**S. van Woerden**, *Refraktometrische Untersuchung der Methylhexahydroacetonone*. Vf. erörtert von neuem die Frage, ob die Refraktion eine rein additive, wie heute fast ausschließlich angenommen wird, oder mindestens zum Teil eine konstitutive Eigenschaft ist, zu welcher Auffassung bekanntlich EYKMAN auf Grund seiner Unters. gelangt ist. Das allgemein geübte Verf., die Mol.-Refr. als Summe von Atomrefr.

zu berechnen, d. h. von Mittelwerten, die aus Vorb. verschiedenster Konst. abgeleitet worden sind, bezeichnet Vf. als „spekulative Refraktometrie“ im Gegensatz zur „vergleichenden Refraktometrie“ EYKMANs, welche den Atomen keinen unveränderlichen, sondern einen je nach der Stellung im Mol. wechselnden Wert beilegt, so daß das Mol. als Ganzes für die Refraktion verantwortlich ist u. eine unbekannte Mol.-Refr. nur auf Grund bekannter konstitutiver Beziehungen berechnet werden kann. Letzteres Verf. hält Vf. für das einzig korrekte. — Die von v. AUWERS vertretene Anschauung bzgl. der Refraktometrie der Benzolderivv. wird einer Kritik unterzogen. Zunächst ist die aus der Unters. der Reihe Benzaldehyd-Phenylalkylketone gezogene Folgerung, daß die Abnahme der spezif. Exaltation von der Größe des Alkyls — nur  $\text{CH}_3$  ausgenommen — unabhängig ist, nicht richtig. Wenn man nämlich die v. AUWERSschen Werte für Undecylphenylketon durch die EYKMANschen ersetzt u. noch des letzteren Autors Werte für Pentadecylphenylketon hinzunimmt, so zeigt sich im Gegenteil, daß sich die  $\bar{E}\Sigma$ -Werte mit wachsendem Alkyl regelmäßig vermindern. — Das wesentlichste Ergebnis der EYKMANschen Unterss. ist, daß sich für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe ein je nach ihrer Stellung im Mol. verschiedenes Refraktions- u. Dispersionsäquivalent ergibt. Aus den  $M_\alpha$ - u.  $M_{\beta-\alpha}$ -Werten (LORENTZ-Formel) der Phenylalkylketone, aliph. Aldehyde u. Methylalkylketone einerseits, o-, m- u. p-Tolylalkylketone andererseits folgen — nach Schwankungen in den ersten 4—5 Gliedern — für das  $\text{CH}_2$  der homologen aliph. Reihen die Werte  $\alpha = 4,60$  u.  $\beta-\alpha = 0,07$  (n. Werte), für o-, m- u. p-ständiges  $\text{CH}_3$  dagegen höhere Werte; die für o-ständiges sind am wenigsten, die für p-ständiges am meisten erhöht. Die Größe des  $\text{CH}_2$ -Äquivalents hängt also von der Stellung des  $\text{CH}_3$  zum CO ab. v. AUWERS hat dies mit dem Einfluß der im Ring befindlichen Doppelbindungen erklärt. Diese Erklärung ist jedoch hinfällig, da EYKMAN dieselben Differenzen bei den stellungsisomeren Dimethyl-cyclo-hexanen, welche keine Doppelbindungen enthalten, festgestellt hat. Vf. hat *Hexahydroacetophenon* u. die *Methylhexahydroacetophenone* untersucht u. ganz analoge Verhältnisse aufgefunden. Die folgende Tabelle enthält die Mol.-Refr. für  $25^\circ$ , die mittleren Mol.-Dispersionen, die Differenzen in diesen Werten zwischen jedem Methylhexahydroacetophenon u. Hexahydroacetophenon, ferner zum Vergleich die n. u. die von EYKMAN für Methyl-cyclo-hexan, p- u. m-Dimethyl-cyclo-hexan gefundenen exaltierten  $\text{CH}_2$ -Werte, alles bezogen auf die LORENTZ-Formel (im Original sind auch die Formeln von GLADSTONE-DALE u. EYKMAN herangezogen). Die p-Verb. besitzt wieder die höchsten, die o-Verb. die

	$M_\alpha$	$M_{\beta-\alpha}$		$M_\alpha$	$M_{\beta-\alpha}$
I. $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . . .	36,91	0,582	II.—I. . . . .	4,74	0,08
II. (p) $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	41,65	0,660	III.—I. . . . .	4,68	0,08
III. (m) $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	41,59	0,663	IV.—I. . . . .	4,57	0,07
IV. (o) $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	41,48	0,654	Normale Werte für $\text{CH}_2$ .	4,60	0,07
			Exaltierte Werte für $\text{CH}_2$ .	4,76	0,08

niedrigsten Werte, während die m-Verb. der p-Verb. sehr nahe steht. Die Werte für p- $\text{CH}_2$  stimmen fast überein mit den exaltierten Werten, ebenso der Dispersionswert für m- $\text{CH}_2$ , während der Refr.-Wert sich nicht sehr über den n. erhebt. Für o- $\text{CH}_2$  ist der Dispersionswert fast n., der Refr.-Wert etwas kleiner. — Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Bei den Xylolen u. Dimethyl-cyclo-hexanen, Methylacetophenonen u. Methylhexahydroacetophenonen besitzen die p-Verb. die höchsten, die o-Verb. die niedrigsten refraktometr. Werte. Daraus folgt erstens, daß die Differenzen bei stellungsisomeren exocycl. Ketonen nichts mit den Doppelbindungen des Ringes zu tun haben, sondern von der relativen Stellung der Gruppen  $\text{CH}_3$  u.  $\text{COCH}_3$  zueinander abhängen, zweitens, daß wahrscheinlich allgemein p-Verb. höhere Werte besitzen als o-Verb. Damit dürfte der konstitutionelle Charakter der Refraktion erwiesen sein. Mol.-Refr. u. Mol.-Disp. sind die einzig brauchbaren Werte in der Refraktometrie, da nur deren vergleichendes Studium konstitutionelle Wrkgg. wie die besprochenen

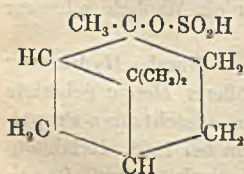
erkennen läßt, während die Einführung des Begriffes der spezif. Exaltation jeder Begründung entbehrt.

Versuche. *Chlor-cyclo-hexan*. Aus cyclo-Hexanol u. 5 Voll. HCl (D. 1,19) im Rohr (100°, 2 Stdn.). Kp.<sub>760</sub> 142,9°, Kp.<sub>21</sub> 42°. — *cyclo-Hexylmethylcarbinol*. Aus C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>MgCl u. Acetaldehyd in Ä. Kp.<sub>743</sub> 186—190°. Eine Beimengung von Di-cyclo-hexyl stört nicht. — *Hexahydroacetophenon*. Aus dem vorigen mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Zimmertemp.). Kp.<sub>707</sub> 182,5—184,5°, nach Reinigung über die Bisulfitverb. Kp.<sub>18</sub> 72°, D.<sup>25,0</sup> 0,91325, n<sub>D</sub><sup>25,0</sup> = 1,44955. — Das Keton wurde auch durch Hydrierung von Acetophenon in Eg. (+ Pt) darzustellen versucht. Letzteres wurde dest., mittels eines Krystalls zum Erstarren gebracht, abgepreßt, wieder dest. u. aus Ä. umkrystallisiert. Nur ein solches Präparat ist für die Hydrierung geeignet, da das nicht gereinigte Prod. Spuren Acetothienon enthält, welches das Pt vergiftet. Man erhält bei der Hydrierung hauptsächlich *Äthyl-cyclo-hexan*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>, Kp.<sub>707</sub> 132,3—132,4°, D.<sup>14,45</sup> 0,7921, n<sub>D</sub><sup>14,45</sup> 1,43576. Außerdem entsteht *cyclo-Hexylmethylcarbinol*, verunreinigt durch sein Acetat. Das daraus wie oben gewonnene *Hexahydroacetophenon* besaß D.<sup>15,05</sup> 0,9223, n<sub>D</sub><sup>15,05</sup> = 1,45138. — Die homologen Ketone wurden nach dem ersten Verf. aus den Methyl-cyclo-hexanolen dargestellt. — *4-Methyl-1-chlor-cyclo-hexan*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>Cl, Kp.<sub>13,5</sub> 47,0—47,5°. Als Nebenprod. scheinen zwei isomere *4,4'-Dimethyl-di-cyclo-hexyläther*, C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O, Kp.<sub>10</sub> 150—160° u. 230—240°, zu entstehen, die jedoch nicht rein erhalten werden konnten. — *4-Methyl-cyclo-hexylmethylcarbinol*, Kp.<sub>15,5</sub> 92,5—99,5° (unrein). — *p-Methyl-hexahydroacetophenon*, Kp.<sub>12</sub> 74,6°, D.<sup>25,05</sup> 0,8937, n<sub>D</sub><sup>25,05</sup> = 1,44634. — *3-Methyl-1-chlor-cyclo-hexan*, Kp.<sub>18</sub> 48,0—48,5°. — *3-Methyl-cyclo-hexylmethylcarbinol*, Kp.<sub>13</sub> 89,5 bis 94° (unrein). — *m-Methylhexahydroacetophenon*, Kp.<sub>13</sub> 76—77°, D.<sup>22,0</sup> 0,8983, n<sub>D</sub><sup>22,0</sup> = 1,44805. — *2-Methyl-1-chlor-cyclo-hexan*, Kp.<sub>13</sub> 43,5—44°. — *2-Methyl-cyclo-hexylmethylcarbinol*. Die Mg-Verb. konnte nur durch Erhitzen unter Druck (33 cm, Temp. der Dämpfe 52°) erhalten werden. Die Fraktion vom Kp.<sub>18</sub> 90—110° wurde weiter verarbeitet. — *o-Methylhexahydroacetophenon*. Ein Nebenprod. wird mit Bisulfit entfernt, zeigt D.<sup>20,2</sup> 0,918, n<sub>D</sub><sup>20,2</sup> = 1,4453 u. gibt ein Semicarbazon vom F. 172,5 bis 173,5° mit 25,2% N. Das Hauptprod. reagiert nicht mit Bisulfit. *Semicarbazon*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, aus verd. A., F. 150—151°. Das Keton daraus zeigte Kp.<sub>18</sub> 75—80°, D.<sup>30,4</sup> 0,89725, n<sub>D</sub><sup>30,4</sup> = 1,44646. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 124—50. Leiden, Univ.)

LINDENBAUM.

C. J. Enklaar, *Über das Alloocimen*. (Vgl. Chem. Weekblad 21. 101; C. 1924. II. 466.) Es wurde Dihydroalloocimen (F. 167—168°) nach der Vorschrift von SCHIMMEL & Co. bromiert; dabei wurde kein Dihydroocimentetrbromid erhalten, es enthält also kein Dihydromyreen. Vf. stellt ferner fest, daß Alloocimen sich nur ganz langsam polymerisiert. Vf. hält seine früher diskutierte Strukturformel von Alloocimen mit nur zwei konjugierten Doppelbindungen für unhaltbar. Sind die ungesätt. C-Atome durch eine CH<sub>2</sub>-Gruppe getrennt, so kann die Konjugierung nicht stattfinden, in Übereinstimmung mit der Theorie von v. AUWERS u. EISENLOHR. Es kommt häufiger vor, daß das erste Glied einer Reihe polymerisiert, während die höheren Homologen ziemlich stabil sind. (Chem. Weekblad 23. 175. Den Haag.) K.W.

G. Austerweil, *Einige Mitteilungen über die Hydratisierung des Nopinens*. (Vgl. Chem.-Ztg. 50. 5; C. 1926. I. 2050.) Die Hydratisierung des Nopinens verläuft verschieden, je nachdem man dieselbe mit Mineralsäuren in



der Kälte oder mit organ. Säuren bzw. genügend sauer reagierenden Phenolen in der Wärme bewirkt. — Rührt man Nopinen ca. 5 Stdn. mit 45%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 15—20° u. gibt dann Eiswasser zu, so fällt *Terpinhydrat* aus. Die saure Fl. enthält ca. 2% sauren Schwefelsäureester des *Pinenhydrats* (nebenst.), der mit NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgefällt u. aus A. krystallisiert erhalten werden kann. Das Na- u. K-Salz wurde

ebenfalls isoliert. Beim Erhitzen mit NaOH entsteht *Pinenhydrat* (Homonopinol), F. 62°. — Kocht man Nopinen mit Salicylsäure, so werden 35—36% in *Bornylester*, ca. 50% in *Terpene* (Pinen, Limonen, Terpinen) übergeführt. Bei Anwendung schwächerer Säuren oder von sauren Phenolen tritt die B. der Bornylester ganz in den Hintergrund, u. als einziges Terpen entsteht *Pinen*. Dieses bildet sich fast quantitativ beim Erhitzen mit Abietinsäure auf 175—180° (20 Stdn.) oder mit Trichlorphenol auf 145° (30 Stdn.). Jede Spur W. ist auszuschließen. — Die B. von Bornylestern kann durch Katalysatoren begünstigt werden. Erhitzt man z. B. Nopinen mit absol. Eg. unter Zusatz von etwas *Boressigsäureanhydrid* auf dem Wasserbad, so sind schon nach 3—4 Stdn. ca. 45% in *Bornylacelat* übergegangen, ohne Katalysator nur ca. 30%. Ist W. zugegen oder steigt die Temp. über 120°, so bilden sich auch *Terpinyester*. — Vf. versucht, die so verschiedenartig verlaufenden Rkk. zu erklären. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 690—98.) LINDENBAUM.

**G. Vavon**, *Über ein Verfahren zur Bestimmung der cis-trans-Isomerie cyclischer Verbindungen*. Für die Lsg. des genannten Problems stehen zurzeit nur wenige allgemein brauchbare Verff. zur Verfügung. Besonders hervorzuheben ist das Verf. von V. AUWERS (LIEBIGS ANN. 420. 92; C. 1920. I. 631). Vf. hat schon vor einiger Zeit in einem Vortrag (Rev. gén. des sciences pures et appl. 35. 505; C. 1924. II. 2328) darauf hingewiesen, daß die Theorie der ster. Hinderung einen beachtenswerten Beitrag zur Lsg. des Problems liefern kann. Ein in die Nachbarschaft einer funktionellen Gruppe tretendes Radikal übt auf jene nicht nur eine ster., sondern auch eine chem. Wrkg. aus. Während die ster. Wrkg. sich auf alle Rkk. jener Gruppe, obwohl nicht gleich stark, so doch in gleichem Sinne bemerkbar machen wird, kann die chem. Wrkg. eine erschwerende oder erleichternde sein, so daß die Resultante beider Wrkgs., d. h. das Ergebnis des Vers., gegebenenfalls der ster. Wrkg. entgegen gerichtet sein kann. Bei chem. schwachen Radikalen, z. B. Alkylen, wird die ster. Wrkg. überwiegen. In der Tat hat die Theorie der ster. Hinderung beim Vergleich homologer oder isomerer Verbb. bzgl. zahlreicher Rkk. (Veresterung der Alkohole mit organ. Säuren, Verseifung der Ester usw.) gute Erfolge gezeitigt. Überträgt man die Theorie auf cis-trans-Isomere u. hält man sich an die Rkk., in denen sie sich bewährt hat, so sind gute Erfolge zu erwarten, da die chem. Wrkg. des Radikals bei beiden Isomeren ziemlich gleich, die ster. Wrkg. aber sehr verschieden sein muß. Letzteres wird besonders für  $\alpha$ -Derivv. cycl. Verbb. gelten, bei denen im cis-Fall Radikal u. Gruppe benachbart, im trans-Fall durch die Ringebene getrennt sind. Die Rkk. der cis-Formen müssen langsamer verlaufen als die der trans-Formen, u. zwar um so mehr, je verzweigter, d. h. umfangreicher das Radikal ist. — Diese Ansichten haben bereits eine Bestätigung gefunden in dem Verlauf der katalyt. Hydrierung (+ Pt) von Äthylenderivv. u. Ketonen (VAVON u. Mitarbeiter, C. r. de l'Acad. des sciences 176. 989. 177. 401. 453; C. 1923. III. 102. 1515. 1149, ferner LEBEDEV, KOBLIANSKI u. YAKUBCHICK, Journ. Chem. Soc. London 127. 417; C. 1925. I. 1971). Da in allen Fällen die ster. Wrkg. vorherrscht, läßt sich der Verlauf der Hydrierung eines substituierten cycl. Ketons voraussehen. Bei einem o-Alkyl-cyclo-hexanon liegen die beiden Valenzen des O in einer zum Ring senkrechten Ebene, die eine in cis-, die andere in trans-Stellung zum Alkyl. Da die cis-Valenz vom Alkyl geschützt wird, so muß sich bei der Hydrierung mehr cis-Alkohol bilden. Ferner müssen sich die cis-Alkohole schwerer verestern, die Ester der cis-Alkohole schwerer verseifen lassen als die trans-Isomeren.

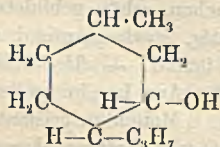
**Versuche.** (Mit **Anziani**.) *o-Propyl-cyclo-hexanole*. Durch Hydrierung von o-Propylphenol oder o-Propyl-cyclo-hexanon. Der in größerer Menge gebildete Alkohol wird nach obigem als cis-Form angesehen. Die trans-Form entsteht aus o-Propyl-cyclo-hexanon mit Na u. A. oder aus der Na-Verb. der cis-Form bei 160°. Reinigung beider über die sauren Phthalsäureester. — (Mit **Anziani** u. **Herynk**.) *o-cyclo-Hexyl-cyclo-hexanole*. Aus o-cyclo-Hexyl-cyclo-hexanon in Eg. entsteht ein an cis-Alkohol

sehr reiches Gemisch. Der trans-Alkohol wird aus demselben Keton mit Na u. A dargestellt. Reinigung beider über die sauren Bernsteinsäureester. — *Menthole*. Schon referiert nach VAVON u. COUDERC (C. r. de l'Acad. des sciences 179. 405; C. 1924. II. 1790). — *Borneol* u. *i-Borneol*. Schon referiert nach VAVON u. PEIGNIER (C. r. de l'Acad. des sciences 181. 183; C. 1925. II. 2143). — Sämtliche cis-Alkohole werden langsamer verestert u. ihre Ester langsamer verseift als die trans-Alkohole u. ihre Ester, u. zwar wirken die Radikale  $i-C_3H_7$ , u.  $C_6H_{11}$  stärker verlangsamend als  $C_3H_7$ , wie die Theorie es verlangt. D. u.  $n$  sind fast durchweg bei den cis-Alkoholen u. ihren Estern größer als bei den trans-Alkoholen u. ihren Estern, in Übereinstimmung mit v. AUWERS (l. c.). Nur der *i*-Valeriansäureester des Neomenthols hat dieselbe D. u. einen etwas kleineren  $n$  als der des Menthols. Das rührt daher, daß beide Alkohole wegen der 3 vorhandenen Substituenten zugleich cis- u. trans-Verbb. sind, wodurch die v. AUWERSsche Regel eine Ablenkung erfährt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 666—73. Nancy, Faculté des Sciences.)

LINDENBAUM.

**Pierre Bedos**, *Beitrag zur Kenntnis der geometrischen Stereoisomerie in der cyclo-Hexanreihe*. VI. *Über Menthole und Menthon*. (V. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 473; C. 1926. I. 3224.) Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1925. II. 1962. Nachzutragen ist: Da die beiden Menthole bei der Oxydation dasselbe Menthon liefern, so können sie sich — analog den Dimethyl-cyclo-hexanolen (GODCHOT u. BEDOS, 2. Mitt.) — konfiguratativ nur durch die verschiedene Anordnung des OH unterscheiden. Dem Menthol aus  $\Delta^3$ -Methyl-cyclo-hexenoxyd wird man mit einer gewissen Berech-

tigung wieder diejenige Formel (nebenst.) zuschreiben, in welcher sich OH u.  $i-C_3H_7$  in der cis-Stellung zueinander befinden. Mit diesem Menthol ist auch hier das aus dem höher sd. Chlormethyl-cyclo-hexanol ident. In dem anderen Menthol befinden sich dieselben Gruppen in trans zueinander. Die räumliche Anordnung des  $CH_3$  ist unbekannt, aber in beiden Verbb. dieselbe. — Die B. ein u. desselben Urethans aus beiden Allophanaten ist wahrscheinlich auf Umlagerung



während der Zers. der Allophanate zurückzuführen, aus der schließlich nur das stabilere Urethan hervorgeht. — Es ist nicht ausgeschlossen, daß das neue Menthon mit einem von EINHORN u. KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3793 [1901]) neben dem bekannten Menthon erhaltenen Prod. ident. ist, in dem genannte Autoren ein 3-Methyl-2-*i*-propyl-cyclo-hexanon vermutet haben. — Das Menthonoxim wird mit Na u. A. reduziert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 674—90. Fac. des Sciences de Montpellier.) LB.

**E. Fonrobert** und **F. Pallauf**, *Über ein kristallisiertes Abietinsäuretriglycerid und über ein Abietinsäureanhydrid*. Vff. beschreiben die Darst. kristallisierter *Abietinsäure*derivv. aus Kolophonium. *Abietinsäure* ( $C_{20}H_{30}O_2$ ) I. Durch Umkristallisieren von 1000 T. Colophonium aus 1000 T. Aceton, weiße Nadeln, F. 165°. — *Abietinsäuretriglycerid*  $[(C_{20}H_{29}O_2)_3C_3H_5]$ . Krystalle aus Aceton. Sintert bei 150°, wird bei 162° klar. Verseifung gibt *Abietinsäure* vom F. 164°. — *Abietinsäureanhydrid* ( $C_{40}H_{58}O_3$ ) aus I mit Essigsäureanhydrid. Unl. in A., Krystalle aus PAe., F. 151°. (Farben-Ztg. 31. 1848—50. Wiesbaden.)

BRAUNS.

**A. Plissov**, *Über die Wirkung des Sonnenlichts auf Tetranitrostilben*. (Vgl. Journ. Chimique de l'Ukraine 1. 417; C. 1926. I. 646.) Bei kurzer Sonnenbestrahlung einer Pyridinlsg. von Tetranitrostilben wird die Lsg. grün; bei Abdampfung findet man Krystalle vom F. 219°. (Journ. Chimique de l'Ukraine 1. Wissenschaftl. Teil. 643. 1925.)

BIKERMAN.

**Shozo Yamaguchi**, *Über die katalytische Wirkung von reduziertem Kupfer auf Pinakone*. (Vgl. Bull. Chem. Soc. Japan 1. 54; C. 1926. I. 3538.) 10 g Benzpinakon wurden über auf 200° erhitztes reduziertes Cu geleitet. Flüchtige Prodd. entstehen nicht. Extraktion mit Chlf. liefert 7 g reines  $\beta$ -Benzpinakolin (F. 177—179°). —

*symm. Diphenyldimethylglykol* (aus Acetophenon) liefert, ebenso bei 130—140, 180 u. 200° behandelt, nur etwas *Acetophenon*, bleibt aber im übrigen unverändert. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 64—66. Kyoto, Univ.) LINDENBAUM.

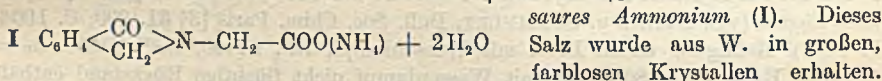
**Bennosuke Kubota und Taro Hayashi**, *Über die katalytische Hydrierung der Carbonylgruppe in aromatischen Verbindungen unter Druck in Gegenwart von Kupfer*. II. (I. vgl. Bull. Chem. Soc. Japan 1. 14; C. 1926. I. 2911.) Die Verss. mit *Acetophenon*, *Benzophenon* u. *Campher* werden beschrieben. Die Resultate wurden im wesentlichen schon in der 1. Mitt. angegeben. — *Acetophenon* liefert bei 160° u. 66 at auch *symm. Dimethyldiphenyläthan* (F. 123—124°). — *Campher* liefert um so mehr *Borneol*, je niedriger die Vers.-Temp. ist. Bei 120°: 70,9% *i-Borneol* u. 29,1% *Borneol*; bei 150°: 78,8% *i-Borneol* u. 21,2% *Borneol*. Das entspricht ungefähr den Verss. von IPATJEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 81 [1906]), der bei 200° u. 129 at in Ggw. von Ni fast nur *i-Borneol* erhielt. Allerdings wurde hier der *Campher* im geschm., bei den Verss. der Vff. im festen Zustand hydriert. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 67—70. Hongo [Tokio], Inst. of phys. and chem. Res.) LINDENBAUM.

**F. M. Jaeger**, *Krystallformen einiger Abkömmlinge von Äthoxy- und Trimethylbenzophenon*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 848; C. 1926. I. 1528.) 1. *4-Äthoxybenzophenon*,  $C_6H_4(OC_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Aus Bzl. + Lg. wurde die Verb. in großen, flachen Krystallen erhalten, mit F. 42—46,5°, trotzdem sind alle Krystalle ident. — Monoklin-hemiprismat.:  $a : b : c = 0,7427 : 1 : 1,6049$ .  $\beta = 87^{\circ}58'$ . 2. *3-Brom-4-äthoxybenzophenon*,  $C_6H_3Br(OC_2H_5)CO \cdot C_6H_5$ . F. 102,2°. Aus Bzl. + Lg. wurde die Verb. in rechteckig begrenzten, flachen, schön gebildeten u. farblosen Krystallen erhalten, die vollkommen durchsichtig, stark glänzend u. gut gebaut sind. Rhomb.-bipyramidal;  $a : b : c = 0,7935 : 1 : 0,2691$ . — 3. *3,5-Dibrom-4-äthoxybenzophenon*,  $C_6H_2Br_2(OC_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . F. 83,5°. Aus Lg. in großen, farblosen, stark glänzenden u. lichtbrechenden Krystallen. Monoklin.-prismat.:  $a : b : c = 1,0901 : 1 : 0,8561$ .  $\beta = 59^{\circ}41'$ . — 4. *4-Nitro-2',4',6'-trimethylbenzophenon*,  $C_6H_3(NO_2)CO \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_3$ . Die hier mitgeteilte Formel ist die wahrscheinlichste. Die Verb. wird aus Äthylacetat in großen, hellgelben, stark glänzenden Krystallen erhalten. Triklin-pinakoidal;  $a : b : c = 1,6303 : 1 : 0,6347$ . — 5. *3,5-Dibrom-2',4',6'-trimethylbenzophenon*,  $C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . Aus Lg. wurden große, stark glänzende, fast farblose Krystalle erhalten, deren Habitus stark variiert. Monoklin.-prismat.:  $a : b : c = 0,5291 : 1 : 0,5873$ .  $\beta = 70^{\circ}14,5'$ . — 6. *4,4',4'',4'''-Tetrabrombenzpinakon*,  $(C_6H_4Br)_2C \cdot OH \cdot C \cdot OH \cdot (C_6H_4Br)_2 + 1$  Äthylacetat. Aus Äthylacetat krystallisiert die Verb. mit 1 Mol. des Lösungsm. in dicken, farblosen, prismat. Krystallen, die jedoch bei geringer Temp.-Steigerung bald matt werden durch Verlust von Äthylacetat. Monoklin.-prismat.;  $a : b : c = 1,7540 : 1 : 0,4636$ .  $\beta = 81^{\circ}41'$ . (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 54—60.) K. WOLF.

**F. M. Jaeger**, *Die Krystallformen einiger organischer Stickstoffverbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt die Krystallformen folgender 15 Stickstoffverb. u. außerdem die von Triäthylphosphincarbodisulfid. — *p-Aminoacetophenon*,  $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot (NH_2)$ . F. 106°. Aus Bzl. in großen, flachen, hellgelben u. durchsichtigen Krystallen, aus A. + Chlf. in rechteckig begrenzten Plättchen, die entweder nach der *b*- oder der *a*-Achse gestreckt sind. Monoklin.-prismat.;  $a : b : c = 1,7447 : 1 : 1,6662$ .  $\beta = 73^{\circ}16'$ . — *N-Acetylphenylurethan*,  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3)CO \cdot OC_2H_5$ . F. 59°. Aus Lg. in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen. Rhomb.-bipyramidal;  $a : b : c = 1,2323 : 1 : 1,5141$ . — *N-Acetyl- $\alpha$ -aminopyridin*,  $C_5H_4N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . F. 71°. Aus Bzl. + Lg. in farblosen, gut glänzenden Krystallen. Monoklin.-prismat.;  $a : b : c = 1,4939 : 1 : 2,0719$ .  $\beta = 89^{\circ}14,5'$ . —  *$\alpha$ -Aminopyridinurethan*,  $C_5H_4N \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$ . F. 105,5°. Aus Ä. wird diese Verb. in gut ausgebildeten, jedoch sehr weichen Krystallen erhalten, die farblos sind u. gewöhnlich prismat. oder paralleliped. Habitus aufweisen. Mono-



klin-prismat.;  $a:b:c = 0,7946:1:1,3552$ .  $\beta = 73^\circ 21'$ . — *Acetylchinin*,  $C_{20}H_{23} \cdot (CO \cdot CH_3) \cdot N_2O_2$ . F.  $116^\circ$ . Aus Ä. bei Zimmertemp. schöne, farblose u. durchsichtige Krystalle, die starken Glanz besitzen u. des öfteren verschiedene em lang sind. Rhomb.-bisphenoid.;  $a:b:c = 1,1142:1:0,6119$ . — *Tartraminensäure*,  $NH_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot COOH$ . F.  $160^\circ$ , Zers. (Vgl. MENSCHUTKIN, LIEBIGS Ann. 182. 82 [1876].) Aus W. krystallisiert dieser Körper meistens in farblosen, zu Rosetten vereinigten flachen Nadeln, zuweilen auch in großen, farblosen u. prismat. Krystallen; letztere gestatten eine genaue Messung. Monoklin-prismat.;  $a:b:c = 3,0003:1:2,4063$ .  $\beta = 64^\circ 19'$ . — *d-Tartraminensäure*,  $COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH_2$ . F.  $172^\circ$ . Aus W. wurden farblose, stark glänzende Krystalle erhalten. Rhomb.-bisphenoid. (pseudotetragonal);  $a:b:c = 0,7352:1:0,7393$ . — *Triäthylphosphincarbodisulfid*,  $P(C_2H_5)_3 \cdot CS_2$ . F.  $122^\circ$ . Aus A. flache, blutrote, sehr zerbrechliche Krystalle. Monoklin-prismat. (pseudorhomb.);  $a:b:c = 0,6306:1:0,9716$ .  $\beta = 89^\circ 51,5'$ . — *Tricarballylsäuretriethylhydrazidhydrochlorid*,  $C_7H_5(CO \cdot NH \cdot NH_2)_3 \cdot 3HCl$ . (Vgl. CURTIUS u. HESSE, Journ. f. prakt. Ch. 62. 236 [1900].) Aus A. wurden bei langsamem Verdampfen in vacuo schöne farblose Krystalle erhalten. Regulär-hexakisoktaedr. — *Amidosulfonsäure*,  $NH_2 \cdot SO_3H$ . Aus W. wurden große, farblose, schön ausgebildete u. glashelle Krystalle erhalten. Rhomb.-bipyramidal;  $a:b:c = 0,8720:1:0,8774$ . — *Phthalimidin*. F.  $150^\circ$ . Aus einem Gemisch von Chlf. u.  $CS_2$  wurden flache, parallelogrammat. Krystalle erhalten. Monoklin-prismat.;  $b:c = 1:0,4913$ .  $\beta = 79^\circ 20\frac{2}{3}'$ . — *Phthalimidinssäures Ammonium* (I). Dieses

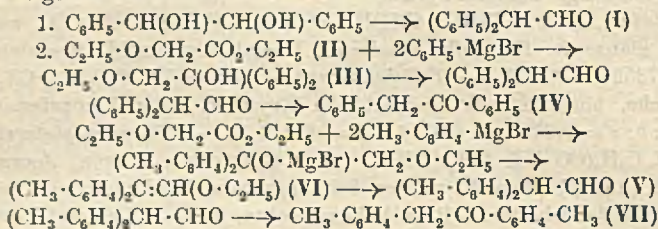


Monoklin-prismat.;  $a:b:c = 0,8837:1:1,4301$ .  $\beta = 77^\circ 46'$ . — *Äthylendiamindihydrochlorid*. Aus W. bei Zimmertemp. in schönen farblosen, vollkommen durchsichtigen u. stark lichtbrechenden Krystallen. Monoklin-prismat.;  $a:b:c = 1,4496:1:0,6597$ .  $\beta = 88^\circ 26\frac{3}{4}'$ . — *p-Nitro-N-propylanilin*,  $C_6H_4(NO_2) \cdot NH(C_3H_7)$ . Aus A. langgestreckte, hochgelbe, flache Prismen mit schiefen Endflächen. Sie sind stark glänzend, haben eine leichtlila Oberflächenfarbe. Triklin-pinakoidal;  $a:b:c = 0,6135:1:0,2992$ . — *Benzoylcyanessigsäuremethylester*,  $(CN) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot OCH_3$ . F.  $75,2^\circ$ . Die Verb. wurde aus Benzoylchlorid u. Na-Cyansäuremethylester bei niedriger Temp. dargestellt. (Vgl. BARTHE, C. r. d. l'Acad. des sciences 106. 1416 [1888]). Aus absol. A. krystallisiert die Verb. bei  $60^\circ$  in schönen hellgelben, sehr glänzenden Prismen, die öfters nach zwei parallelen Flächen von *m* abgeplattet sind. Rhomb.-bipyramidal;  $a:b:c = 1,1433:1:0,7052$ . — [*m-Nitrobenzoyl*]-*cyanessigsäuremethylester*,  $C_6H_4(NO_2)CO \cdot CH(CN) \cdot COOCH_3$ . Aus einer warmen äther. Lsg. oder aus einem Gemisch von Ä. u. Aceton wurden kleine, fast farblose, stark glänzende Kryställchen erhalten. Monoklin-prismat.;  $a:b:c = 0,7958:1:0,8067$ .  $\beta = 82^\circ 9'$ . (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 61—74. Groningen, Univ.)

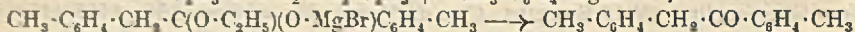
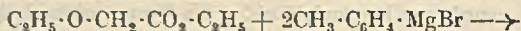
K. WOLF.

S. Danilow und E. Venus-Danilowa, *Die Isomerisation der disubstituierten Acetaldehyde zu Ketonen*. Wie die trisubstituierten Acetaldehyde (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 377; C. 1926. I. 2793) so lassen sich auch die disubstituierten durch Behandlung mit  $H_2SO_4$  in Ketone überführen. Der aus Hydrobenzoin gewonnene *Diphenylacetaldehyd* (I) lieferte mit konz.  $H_2SO_4$  bei  $-12$  bis  $-8^\circ$   $80\%$  der theoret. Ausbeute an *Desoxybenzoin* (IV), mit sd.  $65\%$  ig.  $H_2SO_4$  in  $CO_2$ -Strom (4 Stdn.) ein zu  $\frac{2}{3}$  aus *Desoxybenzoin* u. zu  $\frac{1}{3}$  aus der Ausgangssubstanz bestehendes Gemisch; der aus dem  $\beta$ -Äthyläther des  $\alpha, \alpha$ -Diphenyläthylenglykols (III) erhaltene I ergab mit konz.  $H_2SO_4$  bei  $-5$  bis  $+15^\circ$  infolge der mangelhaften Abkühlung nur  $30\%$  IV u. viel Harz, mit sd.  $55\%$  ig.  $H_2SO_4$  (5,5 Stdn.)  $64\%$  IV neben wenig Ausgangssubstanz. — 1,3 g *Diphenylacetaldehyd* wurde durch 75 ccm sd.  $50\%$  ig.  $H_2SO_4$  in  $CO_2$ -Strom (2,5 Stdn.) zu  $60\%$  isomerisiert. — *Di-p-tolylacetaldehyd* (V) lieferte bei  $-15$  bis  $-8^\circ$  mit konz.  $H_2SO_4$

84%, mit sd. 60%/ig.  $H_2SO_4$  im  $CO_2$ -Strom (3,5 Stdn.) 74%, mit sd. 55—60%/ig.  $H_2SO_4$  in  $CO_2$ -Strom (9 Stdn.) 80% *Desoxy-p-toluoïn* (VII). 1,5 g *Semicarbazon* des Di-p-tolyaldehyds wurden durch sd. 50%/ig.  $H_2SO_4$  (2 Stdn.) zu 73% in VII umgewandelt. — Die starke Abhängigkeit der Ausbeute von den Reaktionsbedingungen macht wahrscheinlich, daß man auch für die Dehydratation des Hydrobenzöins, die hauptsächlich Diphenylaldehyd liefert, Bedingungen auffinden kann, bei welchen sie ausschließlich zu IV führen wird. — Die Darst. von I bezw. V u. ihre Isomerisation wird durch folgende Schemen veranschaulicht:



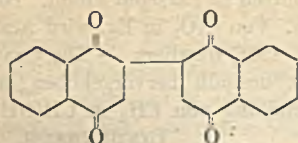
Versuche. I, aus 20 g Hydrobenzöin u. 100 g krystallin. Oxalsäure bei 156° neben dem Dimeren von F. 132° (vgl. BREUER u. ZINCKE, LIEBIGS Ann. 198. 177 [1879]), Ausbeute 60%; D.<sup>0</sup> 1,1171, D.<sup>20</sup> 1,1022, n<sub>D</sub> = 1,59369, Kp.<sub>23</sub> 188—188,5°. I, aus III bei Erhitzen mit krystallin. Oxalsäure auf 120° oder mit 20%/ig.  $H_2SO_4$  bis zum Sieden (vgl. BÉHAL u. SOMMELET, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 300; C. 1904. I. 1133), Reinigung durch Dest. mit Wasserdampf, D.<sup>0</sup> 1,1160, D.<sup>20</sup> 1,1010, n<sub>D</sub> = 1,59624, Kp.<sub>23</sub> 185—186°. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand enthält eine bei 159—168° schm. Substanz, die daraus mit Ä. ausgezogen werden kann u. die sich auch beim Aufbewahren des I daraus ausscheidet (vgl. BREUER u. ZINCKE, l. c.) *Oxim* von I: F. 120°. *Semicarbazon*: F. 160,5°. — III, aus 100 g II u. 302 g  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in 53%/ig. Ausbeute, Kp.<sub>20</sub> 189—191°. — Aus II u. p-Tolyl-MgBr entstehen nach Zers. mit Eis neben viel VI auch *Di-p-tolyl* u. VII, welches durch Zers. des intermediären Prod.  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \longrightarrow CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + C_2H_5OH$  oder wahrscheinlicher nach dem Schema:



gebildet wird; auf die Austauschbarkeit der Äthoxygruppe gegen R- bei Einw. von  $RMgX$  haben bereits TSCHITSCHIBABIN u. JELGASIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 39; C. 1914. I. 2003) hingewiesen. — VI, Kp.<sub>13</sub> 199°, Kp.<sub>20</sub> 209°, wurde durch Erwärmung mit verd. HCl beim lebhaften Umrühren ins V umgewandelt; Ausbeute 73%. — V, Kp.<sub>17</sub> 199,5—200°; *Oxim*, F. 126,5°; *Semicarbazon*, F. 186°. Bei Oxydation von V mit  $Ag_2O$  in 96%/ig. A. (auf dem Wasserbade im zugeschmolzenen Rohr) entstand in 50%/ig. Ausbeute Di-p-tolylessigsäure,  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot COOH$ . — VII: Krystalle (aus Ä. + PAe.): F. 102°, zll. in h. A. u. Bzl., l. in Ä., unl. in PAe.; kryoskop. Mol.-Gew. in Bzl.: 211—216; wurde beim Erhitzen (138°, Rohr, 4 Stdn.) mit konz. alkoh. KOH in p-Tolylessigsäure u. Toluol gespalten. *Oxim*: Krystalle (aus A.), F. 128°. — Bei Erwärmung von V mit einem Gemisch aus W.,  $H_2SO_4$  u. A. (1:1,5:2) auf 145° wurden *Di-p-tolyläthylen*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , vom F. 176,5° u. viel Öl erhalten, welches VII enthalten sollte, weil es mit alkoh. KOH (1 g KOH auf 3 cem 96%/ig. A.) p-Tolylessigsäure u. Toluol (neben Spuren von Ameisensäure) ergab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1032—43. Leningrad, Univ.)

BIKERMAN.

Fritz Ullmann, *Über die Oxydation des 4-Acetamino-1-naphthols*. 4-Acetamino-1-naphthol wird in essigsaurer Lsg. von verschiedenen Oxydationsmitteln zu dem von WITT u. DEDICHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2663 [1897]) entdeckten Bi- $\alpha$ -naphthochinon,  $C_{22}H_{16}O_4$  (umstehend), oxydiert.  $\alpha$ -Naphthochinon entsteht nur in sehr geringer

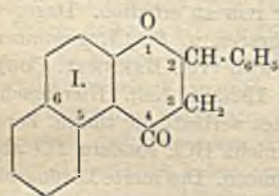
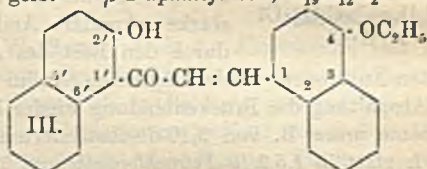
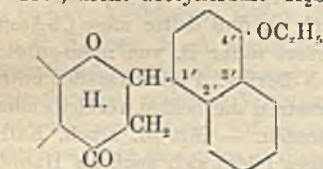


Menge. Das reinste Präparat erhält man, wenn man in die sd. Eg.-Lsg. von 2 g Acetaminonaphthol allmählich 3 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  einträgt. Die Lsg. wird braun, dann violett u. erstarrt schließlich zu einer gelben Krystallmasse. Nach Waschen mit Eg. u. A. ist das Prod. rein u. zers. sich bei 260—265°. Es krystallisiert aus o-Dichlorbenzol in langen gelben

Nadeln. Ausbeute 60%. Arbeitet man in 50%ig. Essigsäure, so erzielt man 74% Ausbeute, aber das Prod. ist weniger rein. Ähnliche Ausbeuten u. Prodd. erhält man mit  $\text{FeCl}_3$  u.  $\text{HNO}_3$  von 42° Bé. in 50%ig. Essigsäure. (Helv. chim. Acta 9. 442—43. Genf, Univ.)

LINDENBAUM.

J. Tambor, Gottfried Plattner und Clemens Zäch, *Zur Kenntnis des 1-Aceto-2-naphthols*. Während sich 2-Aceto-1-naphthol mit Benzaldehyd zu einem Chalkon kondensiert, liefert 1-Aceto-2-naphthol das  $\beta$ -Naphthoflavanon oder 5,6-Benzolo- $\beta$ -flavanon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (I.). Aus molekularen Mengen in A. mit 50%ig. NaOH (Wasserbad, 1 Stde.), in Eiswasser gießen, mit Essigsäure ansäuern. Blättchen aus A. + W., F. 117°, nicht acetylierbar.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelb. —  $\beta$ -Naphthoflavanon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Aus I.



mit Br in  $\text{CS}_2$  im Sonnenlicht oder bei 30—35°, Rohprod. in h. A. mit starker NaOH versetzen. Nadeln aus A., F. 164°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. farblos mit blauer Fluorescenz. — 4'-Aloxy-5,6,2',3'-dibenzolo- $\beta$ -flavanon,  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (II.). Aus 1-Aceto-2-naphthol u.  $\alpha$ -Naphtholaldehydäthyläther wie oben. Aus Chlf.-A. erhält man weiße Nadelchen, die von wenig roten Nadeln (folgende Verb.) begleitet sind. Letztere

werden mit sd. A. entfernt. F. 213°, nicht acetylierbar.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. smaragdgrün mit grüner Fluorescenz. Kann weder durch Br noch  $\text{PCl}_5$  (LÖWENBEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1516; C. 1924. II. 2155) in das Flavan übergeführt werden. — 2'-Oxy-1-äthoxy-2,3,5',6'-dibenzolochalkon,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (III.). Aus denselben Komponenten in absol. A. mit 4 Moll. festem NaOH (Wasserbad, 1 Stde.), in HCl gießen. Ziegelrote Nadeln aus Chlf.-A., F. 144°, unl. in wss., l. in alkoh. KOH (rot).  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. wie bei II. Versetzt man nach LÖWENBEIN (l. c.) die h. alkoh. Lsg. mit der 10-fachen Menge 1,5%ig. NaOH, so gehen die erst orangeroten Flocken bei längerem Stehen völlig in das farblose II. über. (Helv. chim. Acta 9. 463—66. Bern, Univ.) LB.

R. Marquis, *Über die Oxydation des Acenaphthens*. Nach v. BRAUN u. BAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 920; C. 1926. I. 3543) bildet sich bei der Hydrierung

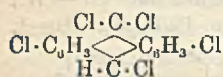
des Acenaphthenchinons eine sehr kleine Menge Acenaphthenol,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$   $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH(OH)} \end{matrix}$ .

Vf. hat gefunden, daß man diese Verb. bequemer u. mit etwas besserer Ausbeute wie folgt darstellen kann: Zur Lsg. von Acenaphthen in 5 Teilen Eg. gibt man allmählich 1 Mol.  $\text{PbO}_2$ . Je nach der Beschaffenheit des letzteren beginnt die Oxydation schon bei Zimmertemp. oder erst bei ca. 80°; am besten wirkt ein aus Pb-Acetat u. Hypochlorit gewonnenes u. bei tiefer Temp. getrocknetes Präparat. Nach beendeter Rk. wird mit W. verd., das Prod. zur Verseifung gebildeten Acetats mit alkoh. NaOH aufgekocht, mit W. gefällt, aus Bzl., dann A. umkrystallisiert. Ausbeute 27—30%. Prismen, F. 148° (bloc). Phenylurethan, Blättchen aus A., F. 137°. Verss., das OH

nach den üblichen Verff. durch Halogen zu ersetzen, führten zu harzigen Prodd. Bei der Einw. von  $\text{SOCl}_2$  in Pyridin entstand *Acenaphthylene*. Von  $\text{CrO}_3$  in Eg. wird *Acenaphthenol* glatt zu *Acenaphthenon* (Prismen aus Ä., F. 121°) oxydiert. — Die Oxydation des *Acenaphthens* zu *Acenaphthenol* verdient deshalb hervorgehoben zu werden, weil hier der seltene Fall der direkten Umwandlung von  $\text{CH}_2$  in  $\text{CH}(\text{OH})$  vorliegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1227—29.) LINDENBAUM.

Edward de Barry Barnett, James Wilfred Cook und Marcus Aurelius Matthews, *Über den Mechanismus von Substitutionsreaktionen im aromatischen Kern*. V. (IV. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 818; C. 1925. II. 1964.) In vorliegender Arbeit wird das Verh. des *1,5,9-Trichloranthracendichlorids* (I.) mitgeteilt, in welchem die geometr. Isomerie aufgehoben ist. Es ist leicht zugänglich, während das Dibromid nicht erhalten werden konnte. Die Einw. des Br auf *1,5,9-Trichloranthracen* verläuft sehr unsicher u. hängt von zufällig anwesenden, katalyt. wirkenden Verunreinigungen ab. Nur bei einem Vers. wurde *1,5,9-Trichlor-10-bromanthracen* erhalten, später nicht

I.



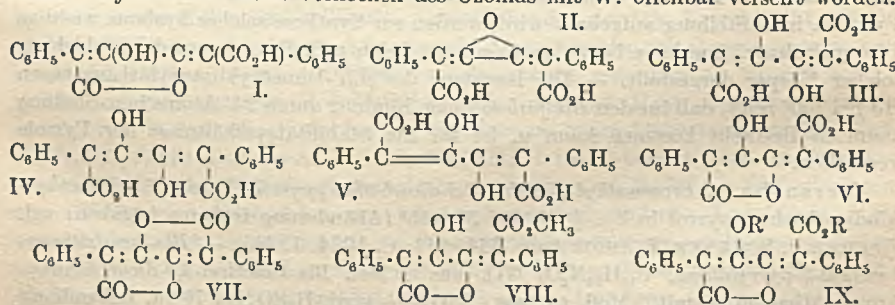
wieder. — Die Rkk. von I. sind im wesentlichen von zweierlei Art. Da die beiden gem. Cl-Atome am reaktionsfähigsten sind, so werden sie bei Einw. zahlreicher Agenzien (W., A., Na-Acetat, starke sekundäre Amine) durch O, daß dritte meso-Cl-Atom durch den Rest des Agens ersetzt unter Br. von meso-substituierten Anthronen. Andere Agenzien (Anilin u. seine N-Derivv., Pyridin) stellen unter HCl-Abspaltung die Brückenbindung wieder her u. ersetzen die beiden verbleibenden Cl-Atome unter B. von 9,10-disubstituierten Anthracenen. — Mit sd. alkoh. KOH geht I. glatt in *1,5,9,10-Tetrachloranthracen* über. Dieses bildet sich auch als Hauptprod. mit Tripropylamin (Wasserbad), ist aber so schwer rein zu erhalten. Dagegen konnte es nicht aus *1,5-Dichlor-* oder *1,5,9-Trichloranthracen* u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  gewonnen werden, während Anthracen selbst damit leicht chloriert wird (vgl. BARNETT, COOK u. GRAINGER, Journ. Chem. Soc. London 121. 2059; C. 1923. I. 756). Hier macht sich der Einfluß der Kern-Cl-Atome geltend. — Unerwartet verläuft die therm. Zers. von I. mit sd. Cymol (Xylol wirkt zu schwach), indem nicht HCl, sondern 2Cl abgespalten werden unter Rückbildung von *1,5,9-Trichloranthracen*. Das inerte Lösungsm. scheint dabei eine wesentliche Rolle zu spielen.

Versuche. *1,5,9-Trichloranthracendichlorid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}_5$  (I.). Aus *1,5,9-Trichloranthracen* u. Cl in  $\text{CCl}_4$  (Zimmertemp.), mit Ä. waschen. Krystalle aus wss. Aceton, F. 162° unter Gasentw. — *1,5,9,10-Tetrachloranthracen*,  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_4$ , gelbe Nadeln aus Pyridin, dann Methyläthylketon, F. 195°. Wird von  $\text{CrO}_3$  zu *1,5-Dichloranthrachinon* oxydiert, von Cl in k.  $\text{CCl}_4$  nicht angegriffen. — *1,5,9-Trichlor-10-bromanthracen*,  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Br}$ . Wie bei I. mit Br. Aus Pyridin, dann Toluol, gelb, krystallin., F. 224°. — Beim Bromieren von *1,5,9-Trichloranthracen* in sd. Eg. entsteht hauptsächlich *1,5-Dichlor-9-bromanthron*. — *1,5,9-Trichloranthron* u. *1,5-Dichlor-9-oxyanthron*. Aus I. mit sd. wss. Aceton +  $\text{CaCO}_3$  (1 bzw. 3 Stdn.). — *1,5-Dichloranthronyläthyläther*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Mit sd. A. Platten aus Bzl.-P.Ae., dann Aceton-A., F. 159°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. rot. Wird von h. alkoh. HCl in *1,5,9-Trichloranthron* übergeführt, von wss. Lauge nicht angegriffen, von alkoh. Lauge orangerot gel. — *1,5-Dichloranthronylacetat*. Mit Na-Acetat in sd. Eg. Aus Eg., F. 177°. Wird in sd. wss. NaOH von Luft zu *1,5-Dichloranthrachinon* oxydiert. — *1,5-Dichlor-9-diäthylaminoanthron*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ONCl}_2$ . Mit  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in Bzl. (Zimmertemp.), mit W., dann verd. HCl ausschütteln, mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  fällen. Gelbe Prismen aus Methyläthylketon, F. 194°. — *1,5-Dichlor-9-piperidinoanthron*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ONCl}_2$ . Darst. analog. Aus Toluol, dann Amylalkohol, gelb, krystallin., F. 239°. — *1,5-Dichlor-9,10-dianilinoanthracen*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Mit Anilin (Wasserbad). Nach Umkrystallisieren aus Pyridin u. Waschen mit h. verd. HCl (wegen Krystallpyridin) orangerote Nadeln aus Methyläthylketon, F. 254°. — *1,5-Dichlor-9,10-di-[methylanilino]-anthracen*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Mit Methylanilin. Orangefarbige Platten aus Pyridin, dann A., schm. nicht

bei 310°. — 1,5-Dichlor-9,10-di-[dimethylaminophenyl]-anthracen, C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Mit Dimethylanilin. Aus Nitrobenzol, hellorangefarbig, krystallin., schm. nicht bei 300°. — 1,5,9-Trichloranthranthryl-10-pyridiniumchlorid, C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>4</sub>. Mit Pyridin (Wasserbad). Gelbe Nadeln aus W. ohne F., sehr hygroskop., wl. in k. W. — Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>, aus A., F. 253°, fast unl. in W., wl. in A. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 894—99. 1925. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.) LINDENBAUM.

Itizo Kasiwagi, Über die Einwirkung von Natriumamid auf organische Verbindungen. (Vgl. HALLER, Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1141; C. 1923. III. 1350.) Erhitzt man 1 Mol. Benzil mit 1 Mol. NH<sub>2</sub>Na in Toluol einige Stdn., schüttelt mit W. u. zerlegt die wss. Schicht mit Säure, so erhält man mit fast quantitativer Ausbeute Benzilsäure. NH<sub>2</sub>Na wirkt also auf Benzil wie Ätzalkali. — Furfurol u. Benzaldehyd liefern, ebenso behandelt, ungefähr gleiche Moll. Brenzschleimsäure u. Furfuralkohol bzw. Benzoesäure u. Benzylalkohol. — Acenaphthenchinon wird von NH<sub>2</sub>Na auch in sd. Toluol nicht angegriffen. Erhitzt man jedoch das trockene Gemisch beider Substanzen vorsichtig, so tritt bei ca. 80° unter B. von dichten braunen Dämpfen Rk. ein, u. das Rk.-Prod. riecht stark nach Naphthalin. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 66—67. Yokohama, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

P. Karrer, K. A. Gehrckens und W. Heuss, Über die Konstitution und Konfiguration der Pulvinsäuren und Vulpinsäuren. Der Pulvinsäure hat SPIEGEL Formel I. zugeschrieben, während VOLHARD auch Formel II. in Betracht gezogen hat. Eine Entscheidung läßt sich auf Grund folgender Überlegungen treffen: Pulvinsäure bildet einerseits leicht ein Lacton, u. dieses lagert andererseits leicht H<sub>2</sub>O an. Für ihr hypothet. Hydrat sind die cis-trans-Formen III., IV. u. V. denkbar. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß nur III. ein Di-γ-lacton, IV. nur ein Monolacton, V. kein Lacton bilden kann. Es kommt also nur III. in Betracht, u. für die Pulvinsäure u. ihr Lacton ergeben sich die Formeln VI. u. VII. Abgesehen davon, daß Formel II. auch den Eigenschaften der Pulvinsäure nicht gerecht wird, spricht gegen sie schließlich noch der wichtige Umstand, daß, wie schon SPIEGEL u. VOLHARD zeigten u. Vff. an einem größeren Material bestätigt haben, zwei isomere Reihen von Dialkylderivv. der Pulvinsäure mit verschiedenen Alkylen existieren (IX.). Der Vulpinsäure, welche Vff. bei der Extraktion von Lichenin aus Evernia vulpina als Nebenprod. gewonnen haben, entspricht Formel VIII. — Bemerkenswert ist die stark saure Natur des OH in VIII. u. auf die Lage an der Doppelbindung zurückzuführen. Es bildet beständige Salze u. kann leicht alkyliert, aber auch wie ein alkoh. oder phenol. OH acyliert werden. — Der Ozonabbau des Vulpinsäuremethyläthers in CCl<sub>4</sub> ergab Oxalsäure, Benzoesäure u. Phenylglyoxylsäure, also dieselben Prodd. wie die KMnO<sub>4</sub>-Oxydation. Der erwartete Oxalsäuremonomethylester war beim Verkochen des Ozonids mit W. offenbar verseift worden.



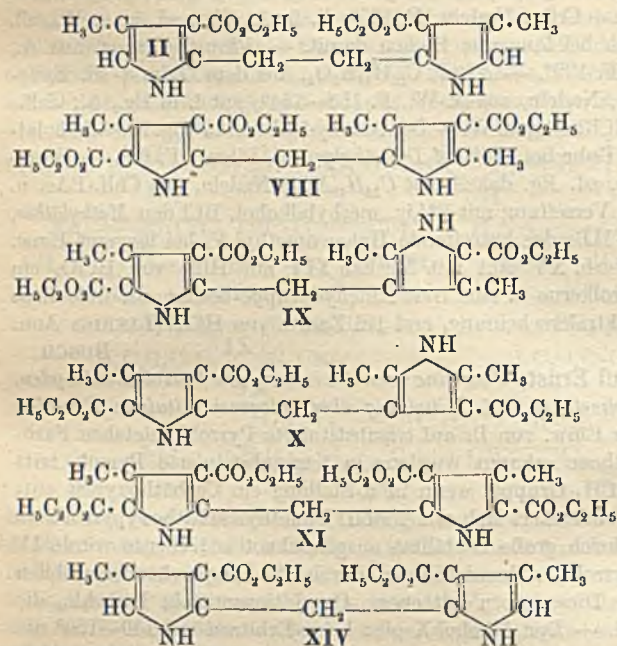
Versuche. Di-[p-tolyl]-ketipinsäuredinitril, CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH(CN)·CO·CO·CH(CN)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>. Nach dem Verf. von VOLHARD aus Oxalester, p-Methylbenzylcyanid u. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lsg. (Wasserbad), in W. lösen, mit Essigsäure zerlegen. Rotgelbe Nadelchen aus A., F. ca. 257° nach Dunkelfärbung von 240° ab, fast unl. in A., Lg., k. Bzl., l. in

h. A., Essigester, Aceton, Eg., sl. in h. Nitrobenzol. — *Di-[p-tolyl]-ketipinsäuredilacton*,  $C_{20}H_{14}O_4$  (nach VII.). Aus dem vorigen mit sd. 60%ig.  $H_2SO_4$  (8 Stdn.), mit W. fallen, waschen, trocknen u. dasselbe ein- bis zweimal wiederholen. Aus Eg., grüngelb, Zers. gegen 275—276°, unl. in Ä., Lg., sonst wl., ll. in h. Nitrobenzol. — *p,p'-Dimethylvulpinsäure*,  $C_{21}H_{18}O_5$  (nach VIII.). Durch Verreiben des vorigen mit 10%ig. methylalkoh. KOH bis zur Lsg., mit W. verd. u. mit HCl fallen. Rotbraune Blättchen aus A., F. 190°, sl. in Nitrobenzol, wl. in Lg., sonst zl. — *Methyläther*,  $C_{22}H_{20}O_5$  (nach IX., R u. R' =  $CH_3$ ). Aus dem vorigen mit  $CH_2N_2$  in Ä. Schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 172°. — *Äthyläther*,  $C_{23}H_{22}O_5$  (R =  $CH_3$ , R' =  $C_2H_5$ ). Mit Diazoäthan. Schwach gelbliche Nadelchen aus A., F. 171°. — *Di-[p-tolyl]-ketipinsäuremonolactonäthylester (p,p'-Dimethylpulvinsäureäthylester)*,  $C_{22}H_{20}O_5$  (nach VIII.). Aus dem Dilacton mit 20%ig. alkoh. KOH. Gelbbraune Krystalle aus A., F. 137—138°. — *Äthylestermethyläther*,  $C_{23}H_{22}O_5$  (nach IX., R =  $C_2H_5$ , R' =  $CH_3$ ), gelbe Nadelchen aus A., F. 157°. — *p,p'-Dimethylpulvinsäureamid*,  $C_{20}H_{17}O_4N$ . Aus dem Dilacton (+ wenig A.) mit konz.  $NH_4OH$  (Rohr, 100—110°, 8 Stdn.). Gelbes Krystallpulver aus A., F. 245—248°. — *Di-[p-chlorphenyl]-ketipinsäuredinitril*,  $C_{18}H_{10}O_2N_2Cl_2$ . Analog aus p-Chlorbenzylcyanid. Orangefarbige Nadeln aus A., Zers. bei 273° nach Dunkelfärbung von 235° ab, fast unl. in k. W., Ä., Lg., Bzl., Toluol, l. in h. A., Aceton, Eg., Nitrobenzol. — *Di-[p-chlorphenyl]-ketipinsäuredilacton*,  $C_{18}H_8O_4Cl_2$ . Mit sd. 60%ig.  $H_2SO_4$  u. wenig A. (3 Stdn.). Grünlichgelbe Blättchen aus Eg., Zers. bei 236° nach Sintern bei 231°, l. außer in W., Ä., Lg. — *p,p'-Dichlorvulpinsäure*,  $C_{18}H_{12}O_5Cl_2$ , gelbe Krystalle aus A., Zers. bei 214—216°, swl. in W., Lg., sonst l. — *Methyläther*,  $C_{20}H_{14}O_5Cl_2$ , aus Eg., F. 177°. — *Äthyläther*,  $C_{21}H_{16}O_5Cl_2$ , aus A., F. 146—147°. — *p,p'-Dichlorpulvinsäure*,  $C_{18}H_{10}O_5Cl_2$  (nach VI.). Aus dem Dilacton mit k. wss. KOH u. Aceton. Rotgelbes Krystallpulver aus Eg. — *Äthylester*,  $C_{20}H_{14}O_5Cl_2$ , aus Lg., F. 137—138°, meist ll. — *Äthylestermethyläther*,  $C_{21}H_{16}O_5Cl_2$ , aus A., F. 175° nach Sintern bei 157—158°. — *Amid*,  $C_{18}H_{11}O_4NCl_2$ . Wie oben (55°, 2 Stdn.). Aus A., F. 237—238° (Zers.) nach Sintern bei 230°, zl. außer in W. — *Benzoylvulpinsäure*,  $C_{26}H_{18}O_6$ . Aus VIII. mit  $C_6H_5COCl$  in Pyridin. Krystalle aus Eg., F. 176°. — *Acetylvulpinsäure*,  $C_{21}H_{16}O_6$ . Mit  $CH_3COCl$ . Nadelchen aus Eg., F. 148°. — *Phenylacetylvulpinsäure*,  $C_{22}H_{20}O_6$ . Mit  $C_6H_5-CH_2COCl$ . Nadeln aus Eg., F. 172°. — Es ist möglich, daß derartige Vulpinsäurederiv. in Flechten vorkommen. — *Pulvinsäurelacton*,  $C_{18}H_{10}O_4$  (VII.). Aus VI. mit  $CH_3COCl$  oder  $C_6H_5COCl$  in Pyridin. Aus Eg., F. 124—125° (Helv. chim. Acta 9. 446—57. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

**Hans Fischer** und **Paul Halbig**, *Synthese  $\alpha$ -freier Dipyrrol-äthane-methane, Pyrrolaldehyde und über Dialdehyde bimolekularer Pyrrole*. (3. Mitt. über halogensubstituierte Pyrrole.) (2. vgl. LIEBIGS Ann. 439. 186; C. 1924. II. 1794). Da das Kerngerüst von Blut- u. Gallenfarbstoff sehr wahrscheinlich durch Verkettung von Pyrrolen in  $\alpha$ -Stellung aufgebaut wird, werden zur Synthese solcher Systeme wichtige Dipyrroläthane, -methane bzw. -methene mit freien  $\alpha$ -Stellen, ebenso die Dialdehyde solcher Körper dargestellt. — Die Resistenz des  $\beta,\beta'$ -Dimethyldipyrroläthans gegen HJ bei 100° zeigt, daß für den *Blutfarbstoff* eine Bindung durch 2 C-Atome in  $\alpha$ -Stellung kaum in Betracht kommen kann u. ist für die Stabilitätsverhältnisse der Pyrrole wesentlich.

Versuche. *2-Brommethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxyppyrrrol* (V), aus 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrrrol in Eg. + Br bei 38—45° (Abänderung früherer Angaben: vgl. FISCHER u. SCHEYER, LIEBIGS Ann. 434. 244; C. 1924. I. 325). — *Bis-3-carbäthoxy-4-methyl-2-pyrroläthan*,  $C_{18}H_{24}N_2O_4$  (II), aus 1 Mol. Bis-4-methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-pyrroläthan in A. mit 2 Moll. sd. wss. NaOH + verd.  $H_2SO_4$  bei 70° u. Behandlung der so erhaltenen Dicarbonsäure (F. 225° unter Zers.) im Vakuum mittels der Brenzrk. bei 180—200°; Plättchen, aus A., F. 171°; l. in A., Ä., unl. in W. — In geringer Menge B. von  $\beta,\beta'$ -Methylcarbäthoxyppyrrrol. — *Bis-3-carbäthoxy-4-methyl-5-formyl-2-pyrroläthan*,  $C_{20}H_{24}N_2O_6$ , aus II in Chlf. + wasserfreier HCN im HCl-Strom

u. Verkochen des salzsauren Imins mit verd. A.; Nadeln, aus A., F. 219°; ll. in Chlf., unl. in W. — *Phenylhydrazon*, prismat. Stäbchen, aus Pyridin + A., F. 248° (Zers.); fast unl. in A., Bzl., l. in Eg. — *Oxim*, aus Pyridin + A., F. 245° (Zers.); wl. — *Bis-4-methyl-2-pyrrolylathan*,  $C_{12}H_{16}N_2$  (III), aus Bis-4-methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-pyrrolyl-



äthan mit sd. HJ-Eg.; oder aus II durch Verseifen mit Alkali u. Dest. oder durch Verseifen mit 70%ig.  $H_2SO_4$  u. W.-Dampfdest.; Blättchen, aus A.-W., F. 135 bis 136°; riecht nach Pilzen; l. in den meisten Lösungsm., mit W.-Dampflichtig; Ehrliche Aldehydrk. stark positiv, dunkelviolett. — Das Br-Prod. V gibt bei der Kondensation mit  $\alpha$ - u.  $\beta$ -freien Pyrrolen a. Dipyrrylmethane: mit 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol in sd.  $CH_3OH$  mit konz. HCl Verb.  $C_{21}H_{28}N_2O_6$  (IX); Nadeln, aus A., F. 160°. — Mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol Verb.  $C_{21}H_{28}N_2O_6$  (VIII); F. 157 bis 158°. — Mit dem

Pyrrol von HANTZSCH Verb.  $C_{21}H_{28}N_2O_6$  (X); F. 156—157°. — s. *Bis-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrolylathan*,  $C_{23}H_{30}N_2O_6$  (XI), aus V in h.  $CH_3OH$  + sd. wss. HBr oder aus dem Äthoxyderiv. von V in  $CS_2$  +  $AlCl_3$  bei Siedetemp. u. Zers. mit W. u. HCl; die intermediär entstehende Al-Verb.  $C_{21}H_{30}N_2O_6Al_2Cl_2 = 2$  Pyrrole +  $2AlCl_3 - 2HCl$  schm. bei 153°, aus A., Aceton u. Chlf.; oder aus V in sd. Bzl. + Zn; Rhomben, aus A., F. 134°; sil. in Chlf., l. in Aceton, A. — XI gibt bei der beim Blutfarbstoffabbau üblichen Red. mit HJ-Eg. u. alkal. W.-Dampfabtreibung ein Destillat, das stark nach Dimethylpyrrol riecht u. in der Kälte die Ehrliche Aldehydrk. gibt; der äth. Extrakt gibt mit Diazobenzolsulfosäure den typ.  $\alpha$ -Azofarbstoff; XI wurde also im Gegensatz zum entsprechenden Äthan, wo die C-C-Brücke erhalten bleibt, gespalten. — XI gibt bei der partiellen Verseifung in sd. A. + NaOH u. Fallen mit verd.  $H_2SO_4$  bei 70° eine Säure, aus A., vom F. 254° (Zers.), die bei 210° im Vakuum unter Abspaltung von  $CO_2$  Verb.  $C_{17}H_{22}N_2O_4$  (XIV) gibt; aus A., F. 173°; ll. in Chlf., l. in Ä.; bei der Dest. der Dicarbonsäure entsteht neben XIV das  $\beta$ -Methyl- $\beta'$ -carbäthoxy-pyrrol, F. 73°. — XIV gibt intensive Ehrliche Aldehydrk.; mit Dimethylaminobenzaldehyd: Verb.  $C_{31}H_{41}N_4O_6$ , amorph, dunkelrot, bis 300° kein F. — *Bis-2-formyl-4-carbäthoxy-3-methylpyrrolylathan*,  $C_{19}H_{22}N_2O_6$  (XV), aus XIV in Chlf. mit HCN u. HCl u. Verkochen mit 50%ig. A.; Nadeln, aus A., F. 188°; sil. in Chlf., fast unl. in W.; l. in konz. HCl unter Umwandlung in ein dunkelbraunes, amorphes Prod.; dieses gibt in Eg.-HCl-Lsg. ein deutliches Bandenspektrum im Rot, erinnernd an Porphyrinspektrum (628,2; 578,5; 487,0; E.-abs. 433,0). — *Diphenylhydrazon*,  $C_{31}H_{34}N_6O_4$ ; Würfel, aus Eg., F. 246—247° (Dunkelfärbung); kaum l. in A. — *Dioxim*,  $C_{19}H_{24}N_4O_6$ , aus A.; von 215° ab Verfärbung, F. 221°.

— *Bis-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-2-methan*,  $C_{21}H_{30}O_4N_2$ , aus 2-Brommethyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrrol in  $CH_3OH + sd. HBr$  (D. 1,46); Nadeln, aus A., F. 126°; sl. in organ. Lösungsm.; die Dehydrierung mit  $FeCl_3$  zum entsprechenden Methan gelang nicht; mit Br in Eg. tritt die rote Methenfarbe auf; die durch Verseifen gewonnene Dicarbonsäure spaltet im Vakuum bei 160°  $CO_2$  ab. — *2-Formyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrrol*, aus V in Eg. +  $CrO_3$ ; Nadeln, F. 125°; ll. in A., Eg., wl. in h. W., sl. in verd. Alkalien, zers. sich bei längerem Stehen damit. — *Phenylhydrazon*, aus A., F. 125°. — *Oxim*, aus A., F. 139°. — *Nitril*,  $C_{12}H_{14}N_2O_4$ , aus dem Oxim + sd. Essigsäureanhydrid u. K-Acetat; Nadeln, aus A.-W., F. 153—154°; gut l. in Eg., A., Chlf.; l. in verd. Alkalien, swl. in HCl-haltigem W. — Der Aldehyd gibt mit 7%ig. Na-Alkoholat-lsg. u. Hydrazinhydrat im Rohr bei 150° *2,4-Dimethylpyrrrol*, Pikrat, F. 88°. — Bromkörper V gibt Na-Acetat u. sd. Eg. das Acetat  $C_{14}H_{19}NO_6$ ; Nadeln, aus Chlf.-PAe. u. A., F. 114—115°. Gibt bei Verseifung mit 2%ig. methylalkohol. HCl den *Methyläther*, der mit starker HCl bezw. HBr des betreffende Halogenmethyl V, bei längerer Einw. das Methan XI gibt. — Verb. XV gibt mit Methan XIV mit Hilfe von  $HClO_4$  ein amorphes Prod., das 4 Pyrrolkerne u. eine freie Aldehydgruppe besitzt; als freie Base zeigt der Körper keine Spektralerscheinung, erst bei Zusatz von HCl. (LIEBIGS ANN. 447. 123—39.)

BUSCH.

**Hans Fischer und Paul Ernst**, *Über eine neue Gewinnung von Pyrrol- $\alpha$ -aldehyden, sowie über stabile Tripyrrylmethane. (4. Mitteilung über halogensubstituierte Pyrrole.)* (3. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von Br auf trisubstituierte Pyrrole entstehen Farbstoffe, die als Dipyrpyrrolmethane erkannt wurden; in tetrasubstituierte Pyrrole tritt das Br in eine  $\alpha$ -ständige  $CH_3$ -Gruppe, wenn in  $\alpha$ -Stellung ein Carbäthoxyrest enthalten ist. — Aldehyd II kondensiert sich mit 2 Moll. Dimethylcarbäthoxypyrrrol zum Triphenylmethan III, das durch große Stabilität ausgezeichnet ist; ebenso wurde IV mit 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrrol u. a. kondensiert u. daraus die entsprechenden stabilen Tripyrrylmethane erhalten. Diese geben mit energ. Oxydationsmitteln Farbrkk., die nicht porphyrinähnlich sind. — Der Alkohol X gibt beim Erhitzen auf 140—150° die in vorst. Ref. dort mit XI verzeichnete Verb. — Durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. des Alkohols X mit 1 Mol. *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-* bezw. *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-* bezw. *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrrol* wurden die in vorst. Ref. beschriebenen Methane VIII, IX u. X erhalten.

Versuche. *2,4-Dimethyl-3-brom-5-carbäthoxypyrrrol*,  $C_9H_{12}O_2NBr$ , aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrrol in sd.  $CCl_4 + Br$ ; aus A.-W., F. 150°. Gibt bei der Weiterbromierung mit Br in  $CCl_4$  bei 50° *2-Brommethyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrrol* (I), zers. sich bei 165—167°. — *2-Methylenanilin-4-methyl-3-brom-5-carbäthoxypyrrrol*, F. 129°. — Verb.  $C_{12}H_{11}N_2Br_3^1$  (VII?), aus der durch Verseifung von I erhaltenen 2,4-Dimethyl-3-brompyrrrol-5-carbonsäure in Eg. + 3 Moll. Br; dunkelrote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz, F. 192° (Zers.). — *2,4-Dimethyl-3-brom-5-formylpyrrrol*,  $C_7H_9ONBr$  (V), aus *2,4-Dimethyl-3-brompyrrrol-5-carbonsäure* mittels der Gattermannschen Aldehydsynthese, Einleiten von  $HCl + NH_3$ ; farblose Prismen, aus W., F. 166 bis 167° (Zers.). — *Phenylhydrazon*,  $C_{13}H_{14}N_2Br$ , aus A.-W., F. 99—100° (Zers.). — *Semicarbazon*,  $C_8H_{11}ON_3Br$ , Prismen, F. 223—224° (Zers.). — *Bis-2,4-dimethyl-3-brompyrrrol-5-methen* (VI), aus V in A. + konz. HCl u. Überführung des Hydrochlorids, blauschillernde Krystalle, in die freie Base, F. 187° (Zers.). — Aus I konnte durch Verkochen mit W. der entsprechende Alkohol nicht erhalten werden; es entstanden andere kristallisierte Körper. — *2-Methylacetat-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrrol*,  $C_{11}H_{14}O_4NBr$ , aus I in Eg. + K-Acetat; aus A. oder Eg.-W., F. 107—109°; Ehrlichsche Rk. negativ; mit Alkali Verschmierung; sl. in A., swl. in h. W. — *2-Methylchloracetat-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrrol*,  $C_{11}H_{13}O_4NBrCl$ , aus I in sd. Aceton + 4 Moll. chlor-

<sup>1)</sup> Im Original steht wohl infolge eines Druckfehlers  $C_{12}H_{11}N_2Br$ .





ist die außerordentliche Stabilität auffällig; bei ihm gelang es ebensowenig wie beim Aldehyd II, Methene zu gewinnen; auch trat durch Einw. von Säuren keine Abspaltung des Aldehydrestes ein; beide Aldehyde sind in Alkali l. — Das Nitril IX ist als einbas. Säure titrierbar, während beim Aldehyd dies nicht gelingt. Durch die Umwandlung der Aldehydgruppe in den Nitrilrest wird das substituierte Pyrrol ungefähr einem bromierten Phenol vergleichbar. — (*Bis-2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol-2-methan*,  $C_{30}H_{30}O_8N_3$  (analog III), aus IV + 2 Moll. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol beim Zusammenschmelzen; Prismen, aus A.-W., F. 179°. — (*Bis-2,4-dimethyl-3-acetyl-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol-2-methan*,  $C_{28}H_{30}O_8N_3$ , B. ebenso mit 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol; Prismen, F. 254—255° — (*Bis-2,4-dimethyl-5-carbäthoxy-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol-2-methan*,  $C_{30}H_{30}O_8N_3$ , B. ebenso; Prismen, F. 199—200°. — (*Bis-2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrryl-2-methan*,  $C_{22}H_{34}O_6N_3Br$  (III), aus II + 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol; Prismen, aus A.-W.; F. 227 bis 228°. — Die Tripyrrylmethane sind in allen organ. Lösungsm. zwl. u. nehmen leicht Krystallalkohol auf; die Lsg. in Eg. reagiert mit Kaliumdichromat unter intensiver Rotfärbung, aber ohne Absorptionsspektrum. Die Rk. mit Ehrlichs Reagens ist in der Wärme positiv; trotzdem gelang eine Hydrolyse, auch unter Zusatz von H·COOH nicht; sie sind sogar gegen konz. HCl beständig. — *2-Oxymethyl-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol*,  $C_{12}H_{17}O_6N$  (X), aus IV durch katalyt. Red. mit Platinmohr u. H in A.; aus W., F. 116°; ll. in allen Lösungsm., mit Alkali Verschmierung unter Gelbfärbung; ziemlich beständig gegen Säuren. — *Acetat*, Nadeln, F. 113°. — Gibt mit  $CrO_3$  in Eg. den Dicarbäthoxyaldehyd, F. 124°. — Gibt mit HBr-Gas in Eg. das 2-Methylbrom-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol, F. 156°. — *2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-carbäthoxypyrryl*. Gibt in Eg. + Br bei 35—40° das *2-Brommethyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrryl* (XIII), rötliche Krystallmasse, F. 128—132°, u. als Nebenprod. einen Farbstoff, rote Krystalle mit grünem Oberflächenglanz, F. 144—146° (Zers.); sll. in allen organ. Lösungsm., deren freie, halogenfreie Base, *Verb.*  $C_{21}H_{28}O_4N_2$  (XIV?) sll. ist u. Blättchen, aus Aceton, F. 132—134° (Zers.) bildet. — *2-Anilinomethyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrryl*,  $C_{17}H_{22}O_2N_2$ , aus XIII + Anilin + HCl; Nadeln, aus A., F. 144 bis 145°; zll. in A., Eg., l. in konz. HCl. — Gibt bei der Dehydrierung in Aceton +  $KMnO_4$  die *Schiffsche Base*  $C_{17}H_{20}O_2N_2$ ; gelbe Blättchen, aus A., F. 133°. — Gibt in konz. alkoh. Lsg. mit konz. HCl Anlagerungsprod.  $C_{17}H_{21}O_2N_2Cl$ ; Krystalle aus A. + HCl, F. 196° (Zers.). Ist kein Hydrochlorid u. gibt in äther. Lsg. mit wss. Na-Acetat die Schiffsche Base nicht zurück, sondern einen neuen Körper, Nadeln, F. 119—120°; wahrscheinlich liegt das Carbinol vor, Verkothen mit W. liefert Anilin u. Aldehyd. — *2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrryl*,  $C_{11}H_{15}O_3N$  (XV), aus dem HCl-Anlagerungsprod. beim Verkothen mit viel W. oder durch direkte Oxydation des Methylbromprod. mit  $CrO_3$  in Eg.; Prismen, F. 90°; sll. in organ. Lösungsm., swl. in h. W.; 0,2 g l. in 500 g W. — *Oxim*,  $C_{11}H_{16}O_3N_2$ , Nadeln, aus A.-W., F. 150°. — Der Aldehyd XV ist unl. in Alkali, offenbar wegen der Alkylreste in  $\beta$ -Stellung. Entsteht auch nach dem Etardschen Verf. aus Carbäthoxykryptopyrrol. — Bei dem Vers., das gemischte Methen aus Aldehyd XV u. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrryl zu erhalten, wird bei Anwendung von 2 Moll. Pyrrol das *Methen des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrryls* erhalten. — Mit 1 Mol. Pyrrol wird unter Braunrotfärbung anscheinend das gemischte Methen erhalten. (LIEBIGS Ann. 447. 139—62. München, Techn. Hochsch.) BUSCH.

H. J. Backer und W. Meyer, *Über Bildung und Nitrierung von Alkoxy-pyrazolen*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 82; C. 1926. I. 1807.) Vff. sind l. c. zu der Überzeugung gelangt, daß die Kondensation der Acetessigester mit Hydrazinen immer mit der B. von Hydrazonen beginnt. Vorliegende Unters. ist geeignet, Licht auf die B. des Pyrazolringes zu werfen. WOLFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2833 [1904]) hat beobachtet, daß bei der Darst. von Pyrazolonen in saurem Medium manchmal Äthoxy-pyrazole als Nebenprodd. auftreten. Vff. konnten zeigen, daß die B. von Alkoxy-

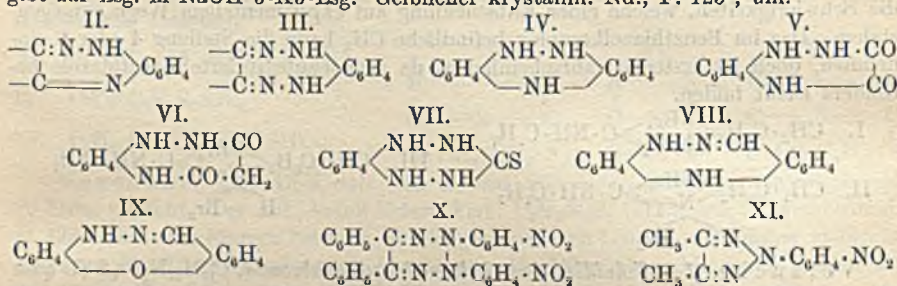


Gibt keine Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ . Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. — *3-Methylpyrazolon-(5)-1-thiocarbonamid*,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ON}_3\text{S}$  (II.). Aus I. mit k. konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , mit Säure fällen, oder durch längeres Kochen mit W. Nadeln aus W. (+ wenig A.), F.  $180^\circ$ , ll. in A.  $\text{FeCl}_3$ -Rk. purpurrot. Bei sehr langem Kochen mit W., schneller mit wss. oder alkoh. Lauge entsteht *3-Methylpyrazolon-(5)* (F. 214—216°). — *Hydrochlorid*,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{ON}_3\text{ClS}$ . Mit konz. HCl eindampfen, mit A. u. Ä. waschen. F. ca.  $151^\circ$ , sehr hygroskop. — *4-Bromderiv.*,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_3\text{BrS}$ . Mit  $1\text{ Br}_2$  in Eg. Hellgelbe Krystalle aus Eg., F.  $220^\circ$ . — *4,4-Dibromderiv.*,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{ON}_3\text{Br}_2\text{S}$ . Mit überschüssigem Br in Eg., mit Soda neutralisieren. Aus Eg. + Alkali, F.  $250^\circ$ , unl. außer in Eg. — *4-Benzolazoderiv.*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_5\text{S}$ . Zur Eg.-Lsg. von II. gibt man  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ -Lsg. Orangefarbige Krystalle aus W., F.  $217^\circ$  (Zers.). — *4-i-Nitrosoderiv.*,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$ . Mit  $\text{NaNO}_2$  oder nitrosen Gasen in Eg. Gelbe Nadeln aus W., F.  $180^\circ$ , stark sauer. Ag-Salz gelb. — *3-Methylpyrazolon-(5)-1-thiocarbonyl- $\beta$ -aminocrotonsäureester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$  (III.). Aus 2 Moll. Acetessigester u. 1 Mol. Thiosemicarbazidhydrochlorid oder aus I. u. Acetessigester durch Schütteln mit Sodalsg., mit Säure fällen. Nadeln aus verd. A., F.  $145^\circ$ , fast unl. in k. W. u. A.  $\text{FeCl}_3$ -Rk. indigoblau. Gibt ein unl. Ag-Salz. Wird erst durch längeres Kochen mit W. in Acetessigester u. II. gespalten. — Die folgenden Verbb. werden analog vom Semicarbazid aus dargestellt. — *Acetessigestersemicarbazon*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$  (I.), Nadeln aus Ä., F.  $129^\circ$ , ll. in h. W., A. Gibt keine Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ . Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. u.  $\text{HgO}$ . — *3-Methylpyrazolon-(5)-1-carbonamid*,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$  (II.), aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  + Ä., F.  $192^\circ$ , zl. in W., A., unl. in Ä.  $\text{FeCl}_3$ -Rk. blau. Beim Erwärmen mit W. oder A. entsteht *3-Methylpyrazolon-(5)*. — *Hydrochlorid*,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$ , aus A. + Ä. als Öl, das über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kristallin. wird. Sehr hygroskop. — *Ag-Salz*, aus der wss. Lsg. des  $\text{NH}_4$ -Salzes als weißer Nd., der bei längerem Kochen mit W. in *3-Methylpyrazolon-(5)-silber*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_2\text{Ag}$ , übergeht. — *4,4-Dibromderiv.*,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_2$ , F.  $225^\circ$ . Liefert mit sd. W. *4,4-Dibrom-3-methylpyrazolon-(5)*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{ON}_2\text{Br}_2$ , F.  $184^\circ$ . — *4-Benzolazoderiv.*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_5$ , rotbraune Krystalle aus A., F.  $235^\circ$ . Geht mit sd. W. in *4-Benzolazo-3-methylpyrazolon-(5)* (F. 195—197°) über. — *4-i-Nitrosoderiv.*,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4$ , gelb, kristallin., F.  $210^\circ$ , meist unl., stark sauer. Ag-Salz gelb. Gibt mit sd. W. *4-i-Nitroso-3-methylpyrazolon-(5)*. — *3-Methylpyrazolon-(5)-1-carbonyl- $\beta$ -aminocrotonsäureester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$  (III.), Nadeln aus der Sodalsg. mit Säure, F.  $175$ — $176^\circ$  (Zers.), unl. in k. W., A., Bzl.  $\text{FeCl}_3$ -Rk. tiefblau. Ag-Salz hellgelb, gelatinös. Mit sd. W. erfolgt Spaltung in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Acetessigester u. *3-Methylpyrazolon-(5)*. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 3. 30—40.)

LINDENBAUM.

**Praphulla Ch. Guha und Mahendra K. De**, *Über o-Aminophenylhydrazin und einige interessante heterocyclische Derivate desselben*. II. *Synthese von Azolen, Azinen, Heptazinen und Octazinen*. (I. vgl. GUHA u. RAY, Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 2. 83; C. 1926. I. 683.) Die genannten heterocycl. Verbb. wurden teils direkt mittels *o-Aminophenylhydrazinhydrochlorids* (I), teils mittels *o-Nitrophenylhydrazins* u. nachfolgender Red. des  $\text{NO}_2$  synthetisiert. — Mit *o*-Diketonen liefert I *Heptatriazine* der Formel II. — *2,3-Benzo-6,7-diphenyl-1,4,5-heptatriazin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3$ . Aus Benzil in Eg. (Rohr,  $100^\circ$ , 5—6 Stdn.). Nadeln aus Aceton oder Pyridin, F.  $114^\circ$ , l. in HCl. Wird an der Luft gelblich. — *Verb.*  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_5$ . Aus Alloxan in mit HCl gesätt. absol. A. (Rohr,  $100^\circ$ , 4—5 Stdn.). Gelbe Platten aus  $\text{NaOH}$  + HCl, schm. nicht bei  $300^\circ$ , meist unl. — *Verb.*  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4$ . Ebenso aus Isatin. Rote Blättchen aus Pyridin, schm. nicht bei  $300^\circ$ , zl. in A., Aceton, unl. in Säuren u. Laugen. — *2,3-Benzo-6,7-acenaphtho-1,4,5-heptatriazin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_3$ . Aus Acenaphthenchinon. Orangebraune Nadeln aus Pyridin oder Aceton, F.  $180^\circ$ , unl. in Säuren u. Laugen. — *2,3-Benzo-6,7-phenanthro-1,4,5-heptatriazin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3$ . Aus Phenanthrenchinon. Nadeln aus Pyridin, dann Aceton, F.  $220^\circ$ , zl. in A., unl. in Ä., Chlf., wl. in konz. HCl. — Mit *o*-Diketonmonoximen liefert I *Octatetrazine* der Formel III. — *Phenanthrenchinon-o-phenylen-dihydrazon*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$ . Aus Phenanthrenchinonmonoxim wie die vorigen Verbb. Grüne

Nadeln aus Pyridin, F. 160°, zl. in A., Aceton, Säuren. — *Isatin-o-phenylendihydrizon*,  $C_{14}H_{11}N_5$ . Aus Isatinmonoxim in Eg. (Rohr, 100°, 9 Stdn.). Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 270°, l. in HCl. — *2,3,6,7-Dibenzo-4,5-dihydro-1,4,5-heptatriazin*,  $C_{12}H_{11}N_3$  (IV.), entsteht aus I u. o-Phenylendiamin (180—200°, 5 Stdn.). Nach Auskochen mit W. aus HCl + Alkali, dann Pyridin umlösen. Schm. nicht bei 300°. Daß nicht die NH-Gruppe des Hydrazinrestes in Rk. getreten ist (B. eines N-Aminodihydrophenazins), folgt daraus, daß die Verb. weder mit Benzaldehyd noch mit Senfölen reagiert. — *2,3-Benzo-6,7-methylbenzo-4,5-dihydro-1,4,5-heptatriazin*,  $C_{13}H_{13}N_3$ . Aus 1,3,4-Toluylendiamin. Nach Umfällen aus starker  $H_2SO_4$  + W. schwarzes krystallin. Pulver aus Pyridin, schm. nicht bei 300°, meist unl. — *2,3-Benzo-6,7-naphtho-4,5-dihydro-1,4,5-heptatriazin*,  $C_{16}H_{13}N_3$ . Aus 1,2-Naphthylendiamin. Roto Krystalle aus Pyridin, F. 146—148°, meist unl. — *o-Phenylensemioxamid*,  $C_8H_7O_2N_3$  (V.). Aus o-Aminophenylhydrazin u. Oxalylehlorid in sd. Nitrobenzol (einige Min.). Braunes Prod. aus Nitrobenzol, schm. nicht bei 300°, meist unl. — *o-Phenylensemimalonamid*,  $C_9H_9O_2N_3$  (VI.). Aus I, Malonester u. Na-Acetat in wenig A. (Rohr, 180—200°, 5—6 Stdn.). Rote Platten aus Pyridin, schm. nicht bei 300°, unl. in Säuren u. Laugen. — Mit Thiosemicarbazid kann sich o-Aminophenylhydrazin in verschiedener Weise kondensieren. Da die erhaltene Verb. den Charakter eines Mercaptans besitzt, sich nicht in Säuren löst, auch mit Benzaldehyd nicht reagiert, demnach kein  $NH_2$  enthält, ist sie aufzufassen als *o-Phenylthiocarbohydrazid*,  $C_7H_8N_2S$  (VII.). Mittels I bei 180—200°. Schwarzer Nd. aus Alkali + verd. HCl, schm. nicht bei 300°, unl. — *Disulfid*,  $C_{14}H_{11}N_8S_2$ . Man gibt zur Lsg. in NaOH J-K-J-Lsg. Gelblicher krystallin. Nd., F. 125°, unl.

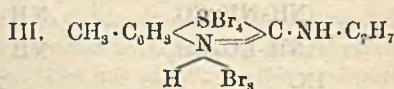
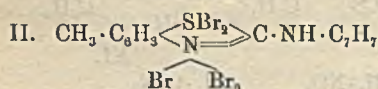
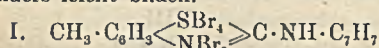


*Acetaldehyd-o-nitrophenylhydrazon*,  $C_8H_9O_2N_3$ . Aus den Komponenten in A. Orangefarbige Nadeln aus Pyridin, F. 101°, unl. in A., Ä., Aceton, Chlf. — *2-Methylbenzimidazol*,  $C_8H_8N_2$ . Aus dem vorigen mit Sn u. HCl. Aus A., F. 173°. — *o-Nitrobenzaldehyd-o-nitrophenylhydrazon*,  $C_{13}H_{10}O_4N_4$ , orangefarbige Krystalle aus Pyridin, F. 223°, unl. in A., Ä., Chlf., Säuren u. Laugen. — *2,3,7,8-Dibenzo-1,4,5-octatriazin*,  $C_{13}H_{11}N_3$  (VIII.). Aus dem vorigen mit Sn u. HCl. Platten aus A., F. 210°. — *Salicylaldehyd-o-nitrophenylhydrazon*,  $C_{15}H_{11}O_3N_3$ , nach Umfällen aus  $NaOH$  + HCl rote Krystalle aus Pyridin, F. 192°, unl. in W., l. in A. — *2,3,7,8-Dibenzo-1,4,5-octaoxiazin* (IX.). Aus dem vorigen wie oben. Isoliert als *Hydrochlorid*,  $C_{13}H_{10}ON_2$ , HCl, Nadeln aus A., F. 145° (Zers.). — Die Richtigkeit der Formeln VIII. u. IX. folgt daraus, daß VIII. keine  $NH_2$ -, IX. keine OH-Rkk. gibt. — *Acenaphthenchinon-o-nitrophenylhydrazon*,  $C_{18}H_{11}O_3N_3$ . In sd. Eg. Rote Krystalle aus A. oder Pyridin, F. 244°, unl. in Ä., Chlf., Säuren u. Laugen. Liefert mit Sn u. HCl die oben beschriebene Verb.  $C_{18}H_{11}N_3$  (nach II.). — *Anthrachinon-o-nitrophenylhydrazon*,  $C_{20}H_{13}O_3N_3$ , aus Pyridin, F. 206 bis 207°, l. in A., unl. in Säuren u. Laugen. —  $\alpha$ -*Naphthochinon-o-nitrophenylhydrazon*,  $C_{16}H_{11}O_3N_3$ , dunkelrote Krystalle, F. 170°, unl. außer in A. u. konz.  $H_2SO_4$ . — *Phenanthrenchinon-o-nitrophenylhydrazon*,  $C_{20}H_{13}O_3N_3$ , rote Krystalle aus Pyridin, F. 245°, unl. in A. — Benzil liefert in sd. Eg. sofort *Benzildi-[o-nitrophenylhydrazon]*,  $C_{26}H_{20}O_4N_6$ , orangerote Krystalle aus Aceton, dann A., F. 136°. — *Diphenyl-di-[o-nitrophenyl]-osotetrazin* (?),  $C_{26}H_{18}O_4N_6$  (X.). Aus dem vorigen durch Oxydation an der Luft. Weiß,

amorph, F. 200° (Zers.), unl. in A., Aceton. — *Diacetylmonoxim-o-nitrophenylhydrazon*,  $C_{10}H_{12}O_3N_4$ , nach Umfällen aus  $NaOH + HCl$  orangefarbene Krystalle aus Pyridin, F. 221—222°. — *2-[o-Nitrophenyl]-4,5-dimethyl-1,2,3-triazol* oder *N-[o-Nitrophenyl]-dimethylsotriazol*,  $C_{10}H_{10}O_2N_4$  (XI.). Aus dem vorigen in mit  $HCl$  gesätt. A. (Rohr, 100°, 12 Std.). Aus Pyridin, F. 285° (Zers.), wl. in A., unl. in Ä., Säuren u. Laugen. Das entsprechende  $NH_2$ -Deriv. ist diazotierbar u. gibt mit  $\beta$ -Naphthol einen Farbstoff. — *Oxalyl-o-nitrophenylhydrazid*,  $(-CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ . Aus Oxalester in sd. Eg. Ziegelrote Krystalle aus Eg., F. 265°, swl. Alkal. Lsg. blau. Die Red. lieferte kein brauchbares Prod. — *o-Nitro-o'-aminohydrazobenzol*,  $C_{12}H_{12}O_2N_4$ . Aus o-Phenylendiamin u. o-Nitrophenylhydrazin bei 100° ohne Lösungsm., nach Auskochen mit W. mehrmals aus verd.  $HCl + Alkali$  umfällen. Schm. nicht bei 300°. Die Lsgg. in Säuren fluorescieren rot. Wird von  $Su$  u.  $HCl$  zu IV. reduziert. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 3. 41—58. Dacca, Univ.) LINDENBAUM.

Robert Fergus Hunter, *Über 1-m-Toluidino-4-methylbenzthiazolhexabromid*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 129. 537; C. 1926. I. 3232.) Ein Hydrobromid dieser Verb. wurde bereits früher (Journ. Chem. Soc. London 127. 2023; C. 1926. I. 387) beschrieben. Unter Verwendung von etwas weniger  $Br$  erhält man genanntes Hexabromid. Vf. erteilt demselben analog anderen Hexabromiden die Formel I.

Jedoch ist auch Formel II. mit der den echten Perbromiden eigenen Gruppe  $NBr \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \parallel \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$  nicht ausgeschlossen. Das Hydrobromid besitzt vielleicht Formel III. Vf. erörtert die Schwierigkeiten, welche einer Entscheidung auf experimentellem Wege entgegenstehen. Das im Benzthiazolkomplex befindliche  $CH_3$  kann die Stellung 4 oder 6 einnehmen, doch ist ersteres wahrscheinlicher, da sich 4-substituierte Benzthiazole besonders leicht bilden.



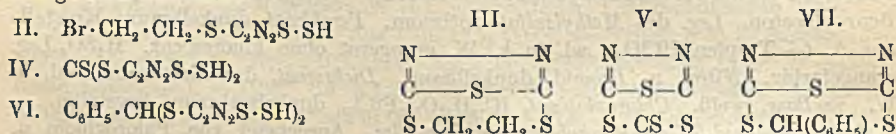
Versuche. *1-m-Toluidino-4-methylbenzthiazolhexabromid*,  $C_{15}H_{11}N_2Br_6S$  (I. oder II.). 5 g symm. Di-m-tolylthioharnstoff werden mit 3 ccm  $Br$  in  $Chlf.$  1 Min. u. nach weiterem Zusatz von 1 ccm  $Br$  noch einige Min. gekocht. Rote Prismen, F. 181—183° (Zers.) nach Dunkelfärbung u. Sinterung von 50° ab. Verliert  $Br$  an der Luft, macht  $J$  aus  $KJ$  frei, oxydiert A. zu Acetaldehyd unter Übergang in ein Bromsubstitutionsprod. Wird von  $SO_2$  zu dem l. c. beschriebenen *1-m-Toluidino-4-methylbenzthiazol*, F. 185 bis 186°, reduziert. Das m-Toluidino-m-toluthiazol von LEVI (Atti Congr. Naz. Chim. Ind. 1924. 400; C. 1925. I. 2307) war vielleicht ein unreines Präparat derselben Verb. In einem Fall hat Vf. auch ein Prod. vom F. 200° beobachtet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 417—20.) LINDENBAUM.

George Malcolm Dyson und Robert Fergus Hunter, *Über die Synthese von Alkylsenfölen und den entsprechenden Thioharnstoffen aus Thiocarbonylchlorid*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 81; C. 1926. I. 3139.) Das l. c. beschriebene Verf. liefert auch mit aliph. Aminen vorzügliche Resultate. Es wurden die Senföle mit den Radikalen  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $n-C_4H_9$ ,  $i-C_4H_9$ ,  $n-C_5H_{11}$ ,  $i-C_5H_{11}$ ,  $n-C_6H_{13}$ ,  $n-C_7H_{15}$  dargestellt u. mit alkoh.  $NH_4OH$  in die entsprechenden Alkylthioharnstoffe übergeführt. Ferner wurden durch Kondensation der entsprechenden Senföle mit  $\alpha$ -Naphthylamin dargestellt: *symm. Methyl-* u. *symm. Äthyl-* $\alpha$ -naphthylthioharnstoff. Der erstere Harnstoff bildet sich allerdings auf diesem Wege sehr unvollkommen, indem als Hauptprod. eine gummiartige M. entsteht. Viel leichter erhält man ihn aus  $\alpha$ -Naphthylsenfölen u.  $NH_2CH_3$ . Obwohl man es hier mit einer besonderen Wrkg. des  $CH_3$  zu tun hat, ist

doch zu sagen, daß sich im allgemeinen Arylsenföle mit Alkylaminen leichter kondensieren als Alkylsenföle mit Arylaminen. — Sämtliche dargestellten Verb. sind bereits in der Literatur beschrieben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 421—23. London, Imper. Coll. of Sc. and Techn.)

LINDENBAUM.

**Prafulla Chandra Rây und Bires Chandra Guha**, *Über die Synthese kondensierter heterocyclischer Systeme. Reaktion zwischen 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazol und einigen organischen Dihalogeniden.* (Vgl. RÂY, GUHA u. DAS, Journ. Chem. Soc. London 115. 1308; C. 1920. I. 682.) Vom 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazol (I) aus wurden neue kondensierte Ringsysteme synthetisiert. — Setzt man das Di-K-salz mit Äthylenbromid um, so entstehen drei Prodd. Das Mercaptan II. ist zweifellos die erste Stufe, bildet sich aber nur in kleiner Menge. Hauptprod. ist III., ein trotz des siebengliedrigen Ringes stabiles System. Das dritte Prod. ist hochmolekular, enthält Br, hat keine Mercaptaneigenschaften, wurde nicht rein erhalten. — Auch die Kondensation mit Thiophosgen führt zu drei Prodd., dem Dimercaptan IV., der kondensierten Verb. V. u. einer gelben, amorphen Substanz unbekannter Konst. — Mit Benzalchlorid würde das Dimercaptan VI. u. die kondensierte Verb. VII. erhalten. — Mit Äthylidenchlorid reagiert das Di-K-Salz von I auch unter Druck nicht. — Bemerkenswert ist folgendes: Die zweiwertigen Mercaptane  $\text{CH}_2(\text{SH})\cdot\text{CH}_2(\text{SH})$  u. I sind weniger reaktionsfähig als die einwertigen Mercaptane  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  u. 2-Mercapto-5-thio-4-phenyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiodiazol (l. c.), denn erstere reagieren nicht mit  $\text{Chf.}$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CHJ}_3$ ,  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}_2$ , d. h. Halogeniden mit relativ festhaftendem Halogen, sondern nur mit  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}_2$ ,  $\text{NO}_2\cdot\text{CCl}_2$ , während letztere sich auch mit den weniger reaktionsfähigen Halogeniden umsetzen.



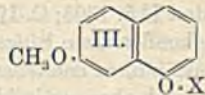
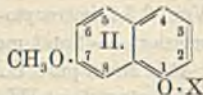
**Versuche.** Das Di-K-Salz von I wird mit überschüssigem Äthylenbromid 20 Stdn. gekocht. Der unl. Anteil liefert *Verb.*  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_3$  (III.), als Äthylenbromid, F. 132—133° nach Sintern bei 115°, unl. in gewöhnlichen Lösungsm., daher vielleicht polymer. Der l. Anteil gibt nach Beseitigung des Äthylenbromids durch Auskochen mit A. ein gelbes Öl, daraus mit alkoh. Pb-Acetat das *Pb-Salz*  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{Br}_2\text{S}_6\text{Pb}$  (nach II.) als gelben Nd. — Mit  $\text{CSCl}_2$  wird in Bzl. 15 Stdn. gekocht. Das Filtrat gibt mit wenig A. erst eine amorphe Substanz, dann Krystalle der *Verb.*  $\text{C}_3\text{N}_2\text{S}_4$  (V.), Nadeln aus A. mit  $1\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , F. 110—112°, schließlich nach gänzlichem Eindampfen u. Extrahieren mit k. A. das *Mercaptan* IV. als *Pb-Salz*  $\text{C}_6\text{N}_4\text{S}_7\text{Pb}$ . — Mit  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}_2$  wird 18 Stdn. gekocht. Nach Dampfdest. wird das Prod. mit A., Ä., Bzl. u. Aceton behandelt. Aus der Acetonlsg. erhält man das *Mercaptan*  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_6$  (VI.), F. 195—196°, l. in NaOH. Die Bzl.-Lsg. liefert *Verb.*  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_3$  (VII.), F. 85—110°. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 3. 23—29. Kalkutta, Univ. Coll. of Science.)

LINDENBAUM.

**F. Kehrmann und Maurice Rieder**, *Über einige Oxoniumsalze der Benzopyranreihe.* KEHRMANN hat vor längerer Zeit in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, daß Resorcinbenzein, Fluorescein u. ähnliche Derivv. des Fluorons mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  wasserbeständige Oxoniumsalze liefern. Diese Verss. haben Vff. auf Derivv. der einfacher gebauten Sauerstoffbase I., welche nach dem Verf. von v. BÜLOW leicht zugänglich sind, ausgedehnt. Die neuen Methylsulfate, welche sich von der Formel II. oder III. ( $\text{X} = \text{SO}_2\text{CH}_3$ ) ableiten, sind um so unbeständiger, je weniger Substituenten sie enthalten. Durch Alkyle, Aryle u. besonders Methoxyle wird die Beständigkeit erhöht.

**Versuche.** 2,4-Dimethyl-7-methoxybenzopyryoniumsalze. Die Base aus Resorcin u. Acetylaceton wird mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  5—6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, das Prod. in h. W. gel., mit Na-Acetat gefällt, Nd. nach Trocknen nochmals mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  be-

handelt. Die dann erhaltene bräunlichgelbe, blau fluorescierende, schwach bitter schmeckende wss. Lsg. des *Methylsulfats* gibt mit Na-Acetat die hellgelbe *ps-Base*. Das einzige in W. wl. Salz ist das *Chloroaurat*,  $(C_{12}H_{10}O_2)AuCl_4$ , hellgelbe Nadelchen; die hellgelbe wss. Lsg. fluoresciert blau u. zers. sich beim Erhitzen unter Au-Abscheidung.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb, stark violett fluorescierend. — *2,4-Dimethyl-5,7-dimethoxybenzopyroniumsalze*. Ausgehend von Phloroglucin u. Acetylaceton. Wss. Lsg. des *Methylsulfats* bräunlich orangefarbig. *Chloroaurat*,  $(C_{13}H_{15}O_3)AuCl_4$ , hellgelb, kristallin.; die



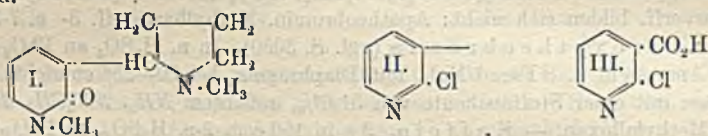
schwachgelben Lsgg. in W., A. u. konz.  $H_2SO_4$  fluorescieren nicht. — *2,3,4-Trimethyl-7-methoxybenzopyroniumsalze*. Ausgehend von Resorcin u. Methylacetylaceton. Die hellgelbe, blaugrün fluorescierende Lsg. des *Methylsulfats* wird durch Schütteln mit etwas Filtrierpapier von einem violetten Nebenprod. befreit. *Chloroaurat*,  $(C_{13}H_{15}O_2)AuCl_4$ , gelbe kristallin. Flocken, die sich am Licht schnell grünlich färben, fast unl. in W., l. in A., konz.  $H_2SO_4$  mit starker blauer Fluorescenz. — *2-Methyl-4-phenyl-7-methoxybenzopyroniumsalze*. Ausgehend von Resorcin u. Benzoylaceton. Mit  $(CH_3)_2SO_4$  bis auf  $180^\circ$  erhitzen, blaugrünes Nebenprod. wie vorst. entfernen. Lsg. des *Methylsulfats* gelb, grün fluorescierend, von bitterem Geschmack. *Perchlorat*, citronengelb, kristallin., swl. in k. W.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb, grün fluorescierend. *Nitrat* u. *Bromid*, hellgelbe Nadeln. *Chloroplatinat*,  $(C_{17}H_{16}O_2)_2PtCl_6$ , orangefarbig, kristallin., unl. in W. — *2-Methyl-4-phenyl-7,8-dimethoxybenzopyroniumsalze*. Ausgehend von Pyrogallol u. Benzoylaceton. Lsg. des *Methylsulfats* rotbraun. *Perchlorat*, dunkelbraune Krystalle aus A. (+ Tropfen  $HClO_4$ ), wl. in k. W. orangefarbig ohne Fluorescenz.  $H_2SO_4$ -Lsg. orangefarbig. *Nitrat* u. *Bromid*, dunkelbraun. *Dichromat*, dunkelrotbraun, unl. in W. *ps-Base*, weiß. *Chloroplatinat*,  $(C_{18}H_{17}O_3)_2PtCl_6$ , dunkelrotbraun, kristallin. — *2-Methyl-4-phenyl-5,7-dimethoxybenzopyroniumsalze*. Ausgehend von Phloroglucin u. Benzoylaceton. Lsg. des *Methylsulfats* orangefarbig. *Perchlorat*, orangegeb, kristallin., wl. in k. W.  $H_2SO_4$ -Lsg. goldgelb. Die Lsgg. fluorescieren nicht. *Chloroplatinat*,  $(C_{18}H_{17}O_3)_2PtCl_6$ , orangefarbig, kristallin., fast unl. in k. W. — *Base*  $C_{10}H_{12}O_3$  (2-Methyl-4-phenyl-6-oxyderiv. von I.). Durch Einleiten von HCl in die Eg.-Lsg. von Oxyhydrochinon u. Benzoylaceton über das *2-Methyl-4-phenyl-6,7-dioxybenzopyroniumchlorid* (hellbraune, grünlich metallglänzende Krystalle aus A., wl. in W.), das mit Na-Acetat zerlegt wird. Erst ziegelrote Flocken, nach einigen Stdn. Nadeln, Zers. bei  $210-220^\circ$ , l. außer in W. (orangefarbig).  $H_2SO_4$ -Lsg. hellgelb, schwach grün fluorescierend. — *2-Methyl-4-phenyl-6,7-dimethoxybenzopyroniumsalze*. Aus dem vorigen. Lsg. des *Methylsulfats* nach Entfernung von blaugrünem Nebenprod. hellgelb, von bitterem Geschmack. *Perchlorat*, hellgelb, fast unl. in W.  $H_2SO_4$ -Lsg. goldgelb, schwach grün fluorescierend. *Bromid*, ll. in W. *Nitrat*, wl. in W. Mit Na-Acetat erst rote Lsg., dann weiße *ps-Base*. *Chloroplatinat*,  $(C_{18}H_{17}O_3)_2PtCl_6$ , gelbbraun, kristallin., unl. in W. — *Base*  $C_{21}H_{14}O_2$  (2,4-Diphenylderiv. von I.). Aus Resorcin u. Dibenzoylmethan über das orangefarbige *2,4-Diphenyl-7-oxybenzopyroniumchlorid*. Granatrot, grün metallglänzende Blättchen aus Bzl.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb, stark grün fluorescierend. Alkal. Lsgg. ponccarot. — *2,4-Diphenyl-7-methoxybenzopyroniumsalze*. Aus dem vorigen. *Methylsulfat*, nach Einengen der citronengelben, bläulichgrün fluorescierenden u. bitter schmeckenden Lsg. orangefarbige Nadeln.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb, stark bläulichgrün fluorescierend. *Perchlorat*, gelb, kristallin., fast unl. in k. W. *Bromid* u. *Nitrat*, l. in W. *Chloroplatinat*,  $(C_{22}H_{17}O_2)_2PtCl_6$ , orangefarbig, kristallin. *ps-Base*, weiße Flocken. Die Salze geben mit h. Anilin ein violettes *Anilid*. — *2,4-Diphenyl-7,8-dimethoxybenzopyroniumsalze*. Ausgehend von Pyrogallol u. Dibenzoylmethan. *Methylsulfat*, dunkelbraune, violett metallglänzende Blättchen; wss. Lsg. orangefarbig.  $H_2SO_4$ -Lsg. orangegeb, *Perchlorat*, rotbraun, kristallin.,



wl. in k. W. *ps*-Base, weiße Flocken. *Chloroplatinat*,  $(C_{23}H_{19}O_3)_2PtCl_6$ , schokoladenbraun, kristallin., sehr zersetzlich. — *2,4-Diphenyl-5,7-dimethoxybenzopyroniumsals*. Die Base aus Phloroglucin u. Dibenzoylmethan bildet violettrote Krystalle; alkal. Lsgg. braun. *Methylsulfat*, granatrote Nadeln; wss. Lsg. hellorangefarbig. *Bromid* u. *Nitrat*, hellrote Nadelchen, l. in W. *Perchlorat*, dunkelorangefarbig, wl. in W. *ps*-Base, weiße Flocken. *Chloroplatinat*,  $(C_{23}H_{19}O_3)_2PtCl_6$ , rote Krystalle, unl. in W. (Helv. chim. Acta 9. 491—99. Lausanne, Univ.)

LINDENBAUM.

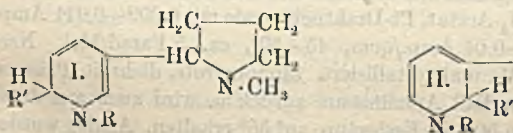
**P. Karrer und T. Takahashi**, *Über Nicotone*. (Vgl. KARRER u. WIDMER, Helv. chim. Acta 8. 364; C. 1925. II. 1360.) Vff. haben bewiesen, daß dem l. c. beschriebenen *N-Methylnicoton* Formel I. zukommt, denn es konnte in ein *Chlornicotin* (II.; der zweite Ring ist fortgelassen) übergeführt werden, welches von h. 2°/ig.  $KMnO_4$ -Lsg. zur  $\alpha$ -*Chlornicotinsäure* (III.) vom F. 192° (vgl. TSCHITSCHIBABIN u. KIRSSANOW, Ber. dtsh. Chem. Ges. 57. 1163; C. 1924. II. 982) oxydiert wurde. — Nach dem l. c. angegebenen Verf. wurden noch einige andere *N-Alkylnicotone* dargestellt, die vermutlich das CO an derselben Stelle wie I. enthalten. Nach Verss. von **Cloëtta** sind die *N-Alkylnicotone* weit weniger tox. als Nicotin, auch wirken sie nicht blutdrucksteigernd.



**Versuche.** *N-Methylnicoton* (I.), nach öfterem Umkrystallisieren F. 85°. —  $\alpha$ -*Chlornicotin*,  $C_{10}H_{13}N_2Cl$  (II.). Aus I. u.  $PCl_5$  (150°, 4—5 Stdn.), in h. A. lösen, mit KOH u. Ä. schütteln. Kp.<sub>0,5</sub> 108—112°, Kp.<sub>75</sub> 140—145°, D.<sub>20</sub> 1,15,  $[\alpha]_D^{20} = -129,7^{\circ}$  (ohne Lösungsm.),  $-119,2^{\circ}$  (in A.). — *Nicotin-Py-jodäthylathydrojodid*,  $C_{12}H_{20}N_2J_2$ , hellgelbliche Krystalle, F. 166°, sl. in W., wl. in A., Ä., Lg. — *N-Alkylnicotone*,  $C_{12}H_{18}ON_2$ , Kp.<sub>4</sub> 155—160°, Krystalle aus PAe., F. 110°, sl. in W., A., Bzl., wl. in Lg.  $[\alpha]_D^{20} = -54,35^{\circ}$  (in W.). — *Nicotin-Py-jodpropylathydrojodid*,  $C_{13}H_{22}N_2J_2$ , gelbliche Krystalle, F. 104—105°, ll. in W., A. — *N-Propylnicoton*,  $C_{13}H_{20}ON_2$ , Kp.<sub>3</sub> 140—145°, Krystalle aus PAe., F. 95—96°, ll. in W., A., Bzl., wl. in PAe.  $[\alpha]_D^{20} = -48,5^{\circ}$  (in W.). — *Nicotin-Py-jodbutylathydrojodid*,  $C_{14}H_{24}N_2J_2$ , gelbes Krystallpulver, F. 92—93°. — *N-Butylnicoton*,  $C_{14}H_{22}ON_2$ , Kp.<sub>2</sub> 155—160°, bisher nicht krystallisierend, ll.  $[\alpha]_D^{20} = -50,78^{\circ}$  (in W.). (Helv. chim. Acta 9. 458—61.)

LINDENBAUM.

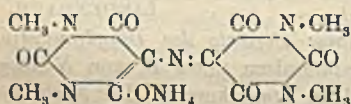
**P. Karrer und Angela Widmer**, *Über einige Derivate des Dihydronicotins*. Nicotin-Py-jodalkylate reagieren mit Alkylmagnesiumsalzen unter B. von *N-Alkylalkyldihydronicotinen*, für welche Formel I. oder II. in Frage kommt. Die Ausbeuten sind allerdings sehr gering. Die neuen Verbb. sind unbeständig, frisch dest. schwach gelb, dunkeln an der Luft in wenigen Min. u. zers. sich in einigen Stdn. unter Schwarzfärbung. Im zuges. evakuierten Gefäß scheinen sie dagegen unbegrenzt haltbar zu



sein. Sie sind wl. in W., zl. in Ä., ll. in A., Bzl. Nach Verss. von **Cloëtta** verursachen sie Lähmung des Atemzentrums u. Blutdrucksenkung. — *N-Methylmethyldihydronicotin*,  $C_{12}H_{20}N_2$ . Man trägt festes Nicotin-Py-jodmethylat in  $CH_3MgJ$ -Lsg. (geringer Überschuß) ein, kocht 2 Stdn. u. zerlegt mit W. Kp.<sub>2</sub> 99—100°. — *N-Methyläthyldihydronicotin*,  $C_{13}H_{22}N_2$ , Kp.<sub>2</sub> 102—103°. — *N-Methylpropyldihydronicotin*,  $C_{14}H_{24}N_2$ , Kp.<sub>1</sub> 112—113°. — *N-Methylbutyldihydronicotin*,  $C_{15}H_{26}N_2$ , Kp.<sub>2</sub> 121—122°. (Helv. chim. Acta 9. 461—63. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

Fr. Fichter und Walter Kern, *Elektrochemische Oxydationen in der Puringruppe*. (Vgl. FICHTER u. ADLER, *Helv. chim. Acta* 9, 279; C. 1926. I. 3037.) Harnsäure. Wird in  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Lsg. an  $\text{PbO}_2$ -Anode, ohne Diaphragma, mit der 10 entsprechenden Strommenge zu *Allantoin* oxydiert. Stoffausbeute 68,5, Stromausbeute 80,9%. Günstigste Stromdichten 0,01—0,05 Amp./qcm. Ni- u. Pt-Anoden sind ebenso brauchbar. Mit der dreifachen Strommenge entsteht *Carbonyldiharnstoff*,  $\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$ , Zers. bei 232 bis 234°. Dieses bildet sich auch durch anod. Oxydation von Allantoin. Letzteres ist also als Zwischenprod. anzunehmen. Außerdem tritt bei allen Oxydationen, besonders wenn sie bis zur B. von Carbonyldiharnstoff getrieben werden, reichlich *Harnstoff* auf. — In 75%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert Harnsäure an  $\text{PbO}_2$ -Anode, mit 0,006 Amp./qcm u. 4 Farad/Mol., mit Diaphragma als Hauptprod. *Harnstoff*; außerdem wurden *Alloxan* u. *Parabansäure* nachgewiesen. — Theobromin. In 4-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an  $\text{PbO}_2$ -Anode, mit 0,012 Amp./qcm u. 4 Farad/Mol., mit Diaphragma, bei 25° entsteht hauptsächlich *Methylalloxan*, isoliert als *K-Bisulfitverb.*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_2\text{SK} + \text{H}_2\text{O}$ . Ausbeute 60,5%. Nebenprodd.: Bei kürzerer Versuchsdauer *3,7-Dimethylharnsäureglykol*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ , aus W., Zers. bei 200—205°. Bei längerer Versuchsdauer *Methylparabansäure*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$ , aus W., F. 150°. Ferner wurden nachgewiesen: *Harnstoff*,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{HCO}_2\text{H}$ . Im Gegensatz zu anderen Oxydationsverff. bilden sich nicht: Apotheobromin, Methylharnstoff, 3- u. 7-Methylxanthin. — *Desoxytheobromin* (vgl. S. 3050). In n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an  $\text{PbO}_2$ -Anode, mit 0,007 Amp./qcm u. 8 Farad/Mol., mit Diaphragma, bei 20—25° entsteht *Methylparabansäure* mit einer Stoffausbeute von 51,6%, außerdem  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{HCO}_2\text{H}$ , aber kein Methylalloxan. — *Kaffein*. 3 g in 150 ccm 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , an  $\text{PbO}_2$ -Anode, ohne Diaphragma, mit 0,00271 Amp./qcm u. ca. 8 Farad/Mol., bei 18° geben hauptsächlich *Amalinsäure* (Tetramethylalloxantin),  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4$ , Kryställchen aus W. Stoffausbeute 68,13%. Beide Elektroden sind an dem Vorgang beteiligt, indem zunächst an der Anode *Dimethylalloxan* u. aus diesem durch kathod. Red. Amalinsäure entsteht. Außerdem bilden sich wenig *Apokaffein*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$ , aus W., F. 150°, *Dimethylparabansäure* (bei sehr langer Versuchsdauer),  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}_3$  u.  $\text{HCO}_2\text{H}$ . Mit Pt-Drahtnetz-anode u. dünner Pb-Kathode (hohe Stromdichte, geringe Red.-Wrkg.) kann man Dimethylalloxan, Amalinsäure u. Apokaffein nebeneinander erhalten. Arbeitet man mit Diaphragma, so entsteht keine Amalinsäure, sondern *Dimethylalloxan*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . — Ganz anders verläuft die Oxydation bei Abwesenheit von Mineralsäure, indem unter immer tiefer werdender Rötung *tetramethylpurpursäures*  $\text{NH}_4$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_6$



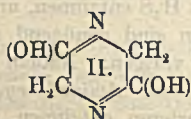
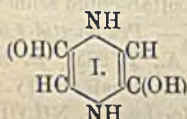
(nebensteh.), entsteht. Die Verb. ist ident. mit dem „Murexoin“ von ROCHLEDER u. bildet sich — analog dem Murexid u. trotz der Ggw. der Essigsäure (vgl. unten) — aus Amalinsäure u.  $\text{NH}_3$ . Durch Zusatz von  $\text{NH}_4$ -Acetat wird

die  $\text{NH}_3$ -Menge vergrößert u. die Ausbeute verbessert. Bester Ansatz: 8 g Kaffein, 120 ccm 50%ig. Essigsäure, 1 g  $\text{NH}_4$ -Acetat, Pt-Drahtnetz-anode mit 0,009—0,011 Amp./qcm, Pb-Stubkathode mit 0,03—0,04 Amp./qcm, 45—50°, ca. 5 Farad/Mol. Nach Eindampfen im Vakuum wird W. umkrystallisiert. Zinnberrote, dichroit. Prismen. Stoffausbeute 30,5%. Gibt mit h.  $\text{HCl}$  Amalinsäure zurück u. wird auch aus dieser durch Erwärmen mit  $\text{NH}_4$ -Acetat in 50%ig. Essigsäure auf 56° erhalten. Analog wurden folgende *Tetramethylpurpurate* dargestellt: *Na-Salz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6\text{Na}$ , mikrokristallin, violette, grünlich glänzende Nadelchen; wss. Lsg. tiefviolettrot. *K-Salz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6\text{K}$ , hellrote Kryställchen, zwl. in W. *Ba-Salz*,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6)_2\text{Ba}$ , grünlich goldglänzend, zwl. in W. (violettrot). *Ca-Salz* wurde als Doppelsalz mit  $\text{Ca}$ -Acetat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6 \cdot \text{Ca} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , rote Nadeln, erhalten. *Pb-Salz*,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6)_2\text{Pb}$ , aus dem  $\text{NH}_4$ -Salz mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , rotviolett. Besondere Verss. zeigten den günstigsten Einfluß des  $\text{NH}_4$  auf die Säurebeständigkeit des  $\text{NH}_4$ -Salzes. — *Desoxykaffein* (vgl. S. 3050). In n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an  $\text{PbO}_2$ -Anode, mit 10 Farad/Mol., mit Diaphragma entsteht *Dimethyl-*

*parabansäure*, F. 145,5°. Stoffausbeute 11,6%. — Aus den Verss. folgt: Bei Harnsäure u. Theobromin verläuft die anod. Oxydation wie die mit starken chem. Mitteln. Beim Kaffein liegt kombinierte Wrkg. von Anode u. Kathode, außerdem sekundäre Beteiligung von gebildetem  $\text{NH}_3$  vor. Desoxytheobromin u. -kaffein werden anod. viel tiefgreifender oxydiert als mit chem. Mitteln. (Helv. chim. Acta 9. 429—41. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.

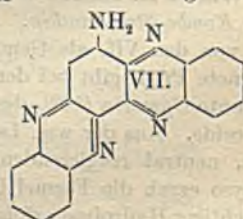
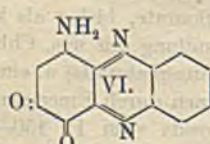
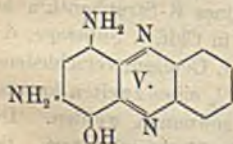
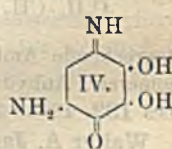
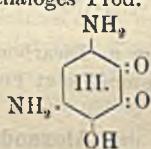
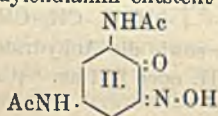
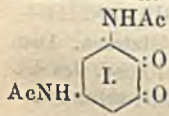
**Yuji Shibata und Tei-ichi Asahina**, *Spektroskopische Untersuchung von Aminosäureanhydriden*. I. *Über die Konstitution einiger einfacher Aminosäureanhydride*. Da die Aminosäureanhydride als mögliche einfachste Bausteine der Proteine eine steigende Bedeutung gewinnen, haben Vff. eine Unters. über die Konst. derselben begonnen u. zu diesem Zweck das spektroskop. Verf. herangezogen. Für den einfachsten Fall z. B., das *Glycinanhydrid*, sind außer der gewöhnlich benutzten Dioxopiperazinformel noch die beiden Formeln I. u. II. denkbar. Alle drei Formeln enthalten chromophore Gruppen,



nämlich C:O, C:C oder C:N, aber bekanntlich verursachen zwei in einem gesätt. Sechsring p-ständige CO-Gruppen keine selektive Absorption. Wohl aber müßte letztere bei einer Verb. der Formel I. oder II. beobachtet

werden. Da die folgenden drei Aminosäureanhydride in wss. Lsg. in keinem Teile des Spektrums einen Absorptionsstreifen aufweisen, so schließen Vff. daraus, daß ihnen in wss. Lsg. die Dioxoformeln zukommen. — *Glycinanhydrid*. Aus Glycin mit der mindestens 5-fachen Menge wasserfreien Glycerins (160—180°, 4—10 Stdn.), mit A. fallen. Aus W., Zers. bei 295° nach Dunkelfärbung bei 262°. — *Alaninanhydrid*. Hier genügt die 2- bis 3-fache Menge Glycerin. Silberglänzende Krystalle aus W., F. 279° (schwache Zers.) nach Dunkelfärbung bei ca. 260°. — *Sarkosinanhydrid*. Mit der 10-fachen Menge Glycerin, Rk.-Prod. mit Essigester ausschütteln. Krystalle aus A., F. 145,5—146,5°. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 71—74. Tokio, Univ.) LINDENBAUM.

**F. Kehrman und Nicolas Poehl**, *Über einige Derivate des o-Benzochinons*. Vff. haben das *Diacetamino-o-benzochinon* (I.) dargestellt, um es mit o-Aminodiphenylamin zu einem Isomeren des von KEHRMANN u. PRUNIER (Helv. chim. Acta 7. 984; C. 1925. I. 526) beschriebenen i-Phenosafranins zu kondensieren. Dies gelang nicht, denn I. ist unerwarteter Weise ein so starkes Oxydationsmittel, daß es sich nicht wie das Diamino-o-benzochinon (l. c.) mit o-Diaminen kondensiert, sondern diese zu Azinen oxydiert. — Das ferner dargestellte *Diaminooxy-o-benzochinon* (III., tautomere Form IV.) reagiert zunächst n. mit o-Phenylendiamin. Die Verb. V. wurde jedoch nicht isoliert. In Ggw. von Na-Acetat u. unter Luftoxydation kondensiert sie sich unter Abspaltung von  $1\text{NH}_3$  mit einem zweiten Mol. Diamin zu VII. Als Zwischenprod. ist VI. anzunehmen. Mit o-Toluylendiamin entsteht ein analoges Prod.



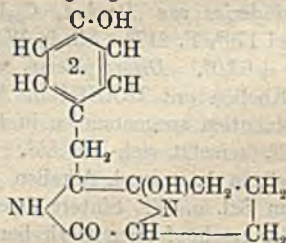
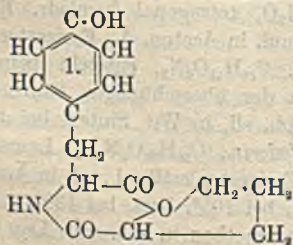


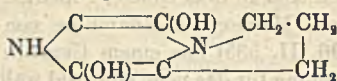
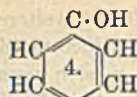
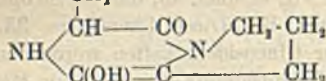
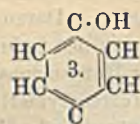
Zucker, dessen Red.-Kraft bei weiterer Hydrolyse um 70% zunahm. Daraus folgt, daß der im ursprünglichen Glucosid enthaltene Zucker eine Biose von der wahrscheinlichen Formel  $C_{13}H_{24}O_9$  ist u. sich vermutlich aus Cymarose u. einer Hexose zusammensetzt. Das neue krystalline Strophanthin liefert ein krystallines Tetracetylderiv. Die völlig hydrolysierte Zuckerlsg. gibt kein krystallines Osazon. Pentosen oder Methylpentosen sind in dem Glucosid nicht enthalten. Vff. nehmen an, daß die Strophanthiobiose aus Mannose u. Rhamnose von FEIST (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2069; C. 1900. II. 535) aus einem Gemisch amorpher Glucoside erhalten worden ist. Als Bezeichnung für das neue Glucosid wählen Vff. *K-Strophanthin-β*. — Das von HEFFTER u. SACHS (vgl. Biochem. Ztschr. 60. 83; C. 1912. II. 130) untersuchte amorphe Hispidus-Strophanthin sehen Vff. ebenfalls als ein Gemisch an. — Aus der B. von Monoacetylcymarin aus Cymarin in Pyridinlsg. u. Acetanhydrid schließen Vff., daß die freie OH-Gruppe der Cymarose acetyliert worden ist u. das zur Aldehydgruppe  $\gamma$ -ständige Hydroxyl des Strophanthidins die Verknüpfungsstelle mit dem Zucker Cymarose darstellt.

Versuche. *Krystallines K-Strophanthin*, Nadeln.  $[\alpha]_D = +30,2^{\circ}$  (95%ig. A.;  $c = 1,000$ ). Eine essigsäure Lsg. der Substanz gibt mit einigen Krystallen Ferrosulfat u. wenigen Tropfen  $H_2SO_4$  eine tiefe Purpurfärbung. Durch Schütteln dieser Substanz mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Chlf. u. W. gelingt die Abtrennung des *Cymarins*. Aus wss.  $CH_3OH$  Prismen. Sintern bei  $138^{\circ}$ , F.  $148^{\circ}$  (unter Schäumen). Die Substanz krystallisiert mit 1 Mol.  $CH_3OH$ . Aus verd. A. Blättchen. F.  $185-187^{\circ}$ . Sie enthalten 1,5 Mol.  $H_2O$ . Wasserfreies Cymarin vom F.  $204-205^{\circ}$ , zeigt  $[\alpha]_D^{20} = +37,8^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 4,94$ ). Die Hydrolyse des Cymarins ergab *Strophanthidin* vom F.  $172^{\circ}$  u.  $[\alpha]_D^{22} = +41,9^{\circ}$  ( $CH_3OH$ ;  $c = 1,98$ ) u. *Cymarose*, F.  $91^{\circ}$  u.  $[\alpha]_D^{21} = +53,4^{\circ}$  (W.;  $c = 2,245$ ) als Enddrehung. — *Acetylcymarin*,  $C_{32}H_{46}O_{10} + \frac{1}{2} H_2O$ , beim Verdünnen der Pyridinlsg. mit  $CH_3OH$  Nadeln. F.  $160-161^{\circ}$ . — *K-Strophanthin-β*,  $C_{36}H_{54}O_{14} + 2\frac{1}{2} H_2O$ , Nadeln. F.  $150-151^{\circ}$  unter Schäumen. Ll. in A.,  $CH_3OH$ , unl. in Chlf., Ä. u. PAe.  $[\alpha]_D = +33,6^{\circ}$  (W.;  $c = 0,97$ ). Die Hydrolyse ergab *Strophanthidin* u. ein *Disaccharid*. — Das *Tetracetat des K-Strophanthins-β*,  $C_{44}H_{62}O_{18} + H_2O$ , aus verd. A. Nadeln. F. ca.  $167^{\circ}$ . — Aus den wss. Mutterlaugen resultiert eine krystalline M., vermutlich ein Gemisch von Glucosiden. F. zwischen  $160-170^{\circ}$ . Sll. in W. u. A. Für das wasserfreie Prod.  $[\alpha]_D^{19} = +20,4^{\circ}$  (W.;  $c = 5,27$ ). (Journ. Biol. Chem. 67. 609-20. New York, Rockefeller Inst.)

BEREND.

Emil Abderhalden und Hans Sichel, *Die Struktur der aus Casein durch fermentativen Abbau erhaltenen Verbindung  $C_{14}H_{18}N_2O_4$* . Das bei der pankreat. Verdauung von Casein erhaltene, der Zus. eines *Tyrosylprolins* entsprechende *Produkt I*,  $[\alpha]_D = -22,75^{\circ}$  u. F.  $147^{\circ}$  (vgl. ABDERHALDEN u. SICKEL, Ztschr. f. physiol. Ch. 144. 80; C. 1925. II. 41), geht beim Erwärmen in ein *Anhydrid I* über, aus dem man bei der Aufspaltung ein *Produkt II* mit einer  $NH_2$ - u.  $COOH$ -Gruppe erhält, das aber  $[\alpha]_D = +141,9^{\circ}$  u. F.  $120^{\circ}$  aufweist. Prodd. I u. II besitzen nach vollständiger Methylierung eine Methoxyl- u. 4 Methylimidgruppen. Erhitzt man Prod. II über seinen F. auf  $180^{\circ}$ , so erhält man ein *Anhydrid II* mit  $[\alpha]_D = +67,1^{\circ}$  u. F.  $226-228^{\circ}$ . Für die Anhydride I u. II werden Formeln 1-4 in Betracht gezogen:





Da bei der Hydrolyse von Anhydrid I *l*-Tyrosin u. *d,l*-Prolin erhalten wurden, erscheint dafür die Formel 3 am naheliegendsten. Die synthet. dargestellte *Leucyl-δ-oxy-α-aminovaleriansäure* läßt sich nicht in *Leucylprolin* überführen. Bei der Säurehydrolyse bildet dieses neben *Leucyl-δ-oxy-α-aminovaleriansäure* nur 6% *Prolin*, d. h. nicht mehr als sich unter gleichen Bedingungen aus *δ-Oxy-α-aminovaleriansäure* bildet. Es erscheint daher nicht wahrscheinlich, daß das aus Casein erhaltene Prod. I als Bausteine *δ-Oxy-α-aminovaleriansäure* u. *Tyrosin* enthält. Beim Erhitzen von 1-Prolinäthylester mit 1-Tyrosinäthylester entsteht in geringer Menge ein *Anhydrid aus Prolin u. Tyrosin* mit  $[\alpha]_D = +15,38^\circ$  u. F. 226–228°, mutmaßlicherweise ident. mit dem partiell racemisierten Anhydrid II. Bei der Aufspaltung entsteht ein *racem. Prod.* mit einer  $\text{NH}_2$ - u.  $\text{COOH}$ -Gruppe, welches bei 115° sintert u. unter vorübergehendem Erstarren bei 232° schmilzt. Nach erschöpfender Methylierung besitzt es eine Methoxylgruppe u. 4 Methylimidgruppen. Bei der Methylierung von *Leucylglycin* entsteht *Trimethylleucylglycin* ohne Besetzung der Iminogruppe. Anhydrid I u. II schmecken stark bitter, das synthet. *racem. Anhydrid* fad. — *Produkt I*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , Ausbeute 2,8 g aus 1 kg Casein. F. 147°. Löslichkeit in W. bei 18° 1,67%, bei 100° ca. 15%. pH in  $\frac{1}{20}$ -mol. Lsg. 5,08, in  $\frac{1}{60}$ -mol. Lsg. 5,85, in  $\frac{1}{100}$ -mol. Lsg. 6,03. Die Tryptophanrk. mit  $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  wird durch Prod. I nicht beschleunigt. Kristallograph. Unters. vgl. Original. Nach Hydrolyse von 1 g mit 25%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ließen sich 0,45 g *l*-Tyrosin u. 0,31 g *Prolin* gewinnen. In einem anderen Hydrolysevers. ließ sich kein *Tyrosin* isolieren. Die Hydrolyse mit Baryt lieferte ein ähnliches Ergebnis. Das isolierte *Tyrosin* war jedoch *racem.* Die Hydrolyse des wasserfreien Spaltprod. aus Casein lieferte im Prinzip die gleichen Resultate, jedoch nur etwa 40% der berechneten *Tyrosinmenge* u. nur opt. inakt. *Prolin*. Aus dem nicht identifizierbaren Teil des Hydrolysates konnte eine scheinbar einheitliche, nicht kristallisierbare Aminosäure mit 7,42% N abgetrennt werden. Millonrk. positiv, mit  $\text{FeCl}_3$  rotstichig, violett. Ninhydrinrk. ziebelrot. Sintert bei 105°, wirft Blasen bei 180°, Zersetzung bei 284°. — Prod. I wird durch Trypsin u. Pepsin nicht abgebaut. Ag-Salz,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ , farblose längliche Blättchen, tetragonale Pyramiden, abgestumpft. Zers. bei 202°. Chlorhydrat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ , mkr. Nadelchen. Sintern bei 95°, F. gegen 115°, Zers. bei 150°. Cu-Salz,  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_4\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$ , grüne Lamellen. — *Brom-i-capronyl-deriv. von Prod. I*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$ , Lamellen aus Aceton, Sintern bei 71°, zersetzt sich zuerst bei 102°, dann bei 144°, zeigt schwach bas. Eigenschaften. Mit  $\text{NH}_3$  entsteht das *Leucinderiv. von Prod. I*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , tetragonal hemiedr. Kristalle. Sintern bei 170°, F. 217°. Sll. in W., wl. in A., unl. in Aceton, Ä., Essigester u. Chlf.  $[\alpha]_D^{17} = +63,0^\circ$ . *Diformylderiv. von Prod. I*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$ , entsteht beim mehrmaligen Kochen mit  $\text{HCOOH}$  u. Abdestillieren der überschüssigen Säure. Ll. in organ. Solventien ausgenommen in PAe. Amorph, sll. in W. Sintert bei 45°, wird fl. bei 72°, zersetzt sich bei 85°. *Dibenzolsulfoderiv.*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$ , Lamellen aus A. + Ä., sll. in A. u. verd. Alkalien, in Aceton, Essigester mäßig l., wl. in Ä. u. Chlf., fast unl. in Bzl. u. W. Sintert gegen 72°, ist fl. bei 105°, Zers. bei 130°.

Bei der erschöpfenden Methylierung mit Diazomethan in äth. wss. Lsg. entsteht

ein *Methylierungsprod.*  $C_{19}H_{28}O_4N_2$ ? mit vielleicht 1  $CH_3O$ - u. 4  $CH_3(N)$ -Gruppen (andere mögliche Formeln vgl. Original), Nadeln aus  $CH_3OH +$  Essigester u. aus A. + Ä. Zers. zwischen 198—199°. Sll. in W., ll. in A. u. Aceton, wl. in Essigester u. Chlf., unl. in Ä. Rk. neutral, Ninhydrin- u. Carbonylrk. negativ. Nd. mit Pikrinsäure u.  $KBiJ_4$ . F. nach dem Trocknen im Vakuum bei 105° 178—180°. Zers. bei 182°. Mit NaOH erfolgt Abspaltung von  $(CH_3)_3N$ . Mit 25%ig.  $H_2SO_4$  bleibt die Substanz zum großen Teil unverändert. — *Tyrosylprolinanhydrid* = *Anhydrid I*,  $C_{14}H_{16}O_3N_2 + 1 H_2O$ , B. beim Umkrystallisieren des entw. Prod. beim F. 187° aus W. Bernsteinfarbene Platten, abgestumpfte Bipyrarniden. Wl. in W. u. Essigester, swl. in Chlf., unl. in Ä., PAe. u. Bzl. Ll. in A. u. Aceton. Rk. neutral, kein Cu-Salz. Sintert von 83° ab. Scharfer F. bei 187°, Zers. bei 275°,  $[\alpha]_D^{17}$  in alkoh. Lsg. =  $-102,5^{\circ}$  ( $\pm 1,6^{\circ}$ ). — *Methylierungsprod. von Anhydrid I* = *Monomethoxytyrosylprolinanhydrid*,  $C_{15}H_{18}O_3N_2$ ?, aus A. + Ä. glänzende Blättchen, F. 156—157°, sll. in A., l. in W., swl. in Ä. u. Essigester. — *Prod. II* erhalten aus Anhydrid I durch Aufspaltung mit n. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. bei 38°, sintert gegen 120°, schaumig bei 127°, erstarrt gegen 180° u. schmilzt wieder bei 206° unter Braunfärbung. Geschmacklos, Ninhydrin- u. Millonsrk. +, Carbonylrk. negativ. Polymorphe Krystalle aus W.  $[\alpha]_D^{20}$  in W. =  $+141,9^{\circ}$  ( $\pm 0,8^{\circ}$ ). — *Anhydrid II*,  $C_{14}H_{18}O_4N_2 + H_2O$ , Ninhydrinrk. negativ, Carbonylrk. +, sintert gegen 190°, schmilzt bei 205°. Nadelchen aus h. W. vom F. 226—228°. Geschmack bitter. In W. zu etwa 0,5% l. Aus A. kugelige Aggregate von Nadelchen.  $[\alpha]_D^{17}$  in alkoh. Lsg. =  $+67,1^{\circ}$  ( $\pm 1,8^{\circ}$ ). *Methylierungsprod. von d,l-Leucylglycin mit Diazomethan*, das *Trimethyleucylglycin* krystallisiert aus W. in Blättchen. Beginnende Braunung bei 190°. F. 237°. Zers. gegen 262°. Ninhydrin- u. Carbonylrk. negativ. Mit  $KBiJ_4$  dunkelbraune Fällung. 1 Mol.  $H_2O$  entweicht erst bei 110° im Vakuum.

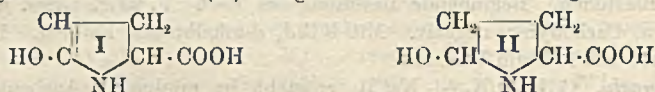
*Prolytyrosin*,  $C_{14}H_{16}O_4N_2 (+ NaCl)$ , entsteht in minimaler Ausbeute bei der Einw. von 1 Mol. Prolylchlorid auf 2 Moll. Tyrosinester, Dunkelfärbung bei 210°, Sintern bei 225°, F. 250°. In einer Ausbeute von etwa 9% bildet sich eine Verb. von der Zus. des *Prolytyrosinanhydrids*,  $C_{14}H_{16}O_3N_2$ , beim Erhitzen von d,l-Prolinäthylester mit d,l-Tyrosyläthylester auf 130—140° neben hauptsächlich Tyrosinanhydrid u. Tyrosin. Rautenförmige Blättchen aus W., Bräunung bei 220°, Zers. bei 226°. Ninhydrinrk. negativ, Carbonylrk. schwach, Rk. sauer, swl. in Chlf. u. Ä., wl. in Essigester, zl. in W., sll. in A. Geschmack schwach bitter. Beim Erhitzen von l-Prolin- u. l-Tyrosinäthylester konnte das Anhydrid nur in einer Ausbeute von etwa 1,5% isoliert werden, neben Tyrosinanhydrid, das in 2 Formen erhalten wurde, die gewöhnliche vom Zersetzungspunkt 270—275° u. eine tautomere in A. leichter l. vom Zersetzungspunkt 250—255°. Das opt. akt. Prolytyrosinanhydrid krystallisiert in rautenförmigen Blättchen.  $[\alpha]_D^{16} = +15,35^{\circ}$  ( $\pm 0,4^{\circ}$ ). Braunfärbung von 215° ab. F. unter Zers. 226—228°. Bei langsamer Krystallisation bilden sich aus W. dachziegelförmige Platten mit 3 Moll.  $H_2O$ , welche gegen 80° vorübergehend sintern u. bei 222° schmelzen. Bei der erschöpfenden Methylierung entsteht ein *Pentamethylderiv.*,  $C_{19}H_{28}O_4N_2$ , vom Zersetzungspunkt 182°, mit 1 Methoxy- u. 4 Methylimidgruppen. Mikrokrystalle aus A. + Ä.

*d,l- $\alpha$ -Brom-i-capronyl-(N)-d,l- $\alpha$ -amino- $\delta$ -oxyvaleriansäure*,  $C_{11}H_{20}O_4NBr$ , aus  $\alpha$ -Amino- $\delta$ -oxyvaleriansäure u. Brom-i-capronylchlorid, rosettenförmig geordnete Blättchen aus  $CH_3OH + W$ . F. 129—130°. Swl. in W., leichter in Ä. u. Chlf., sll. in  $CH_3OH$ , unl. in PAe. Bei Einw. von wss.  $NH_3$  entsteht *d,l-Leucyl-(N)-d,l- $\alpha$ -amino- $\delta$ -oxyvaleriansäure*,  $C_{11}H_{22}O_4N_2$ , farblose Lamellen aus A., mikrokrystall. Pulver. Gelbfärbung bei 210°, dickfl. bei 212°, dünnfl. bei 214°, Zers. gegen 290°. Rk. schwach sauer, Ninhydrinrk. nach dem Neutralisieren +, Biuretrk. negativ. Sll. in W., in organ. Lösungsm. fast unl., wl. in Eg. Nach der Hydrolyse mit 25%ig.  $H_2SO_4$  ließen sich nur etwa 6% Prolin nachweisen, daneben ein in Ä. l. öliges, in W. fast

unl. Prod. von der Zus.  $C_{23,5}H_{43}O_5N$ . Kp.  $240^\circ$  unter Zers., Leucin u. Aminoxyvaleriansäure. Eine Hydrolyse des Dipeptids erfolgt auch bei Einw. von Hefemazerationssaft. Anhydrid  $C_{22}H_{38}O_5N_4$ , B. beim Erhitzen des vorst. Dipeptids auf  $180^\circ$ , F.  $224^\circ$  unter Bräunung. Carbonyl- u. Xanthoproteinrk. +, Ninhydrinrk. negativ. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 16—53.) GUGGENHEIM.

**Emil Aberhalden und Ernst Schwab**, *Weitere Studien über desmotropen Formen von 2,5-Dioxopiperazinen und Polypeptiden*. Beim 1-std. Erhitzen von Glycinanhydrid mit Anilin auf  $205\text{--}210^\circ$  erfolgt weitgehende, jedoch nicht quantitative Umlagerung zu der früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 149. 100; C. 1926. I. 949) beschriebenen Enolform. Eine *Monobenzoylverb. des enolisierten Glycinanhydrids*  $C_{11}H_{10}O_3N_2$  wurde durch Erhitzen mit  $(C_6H_5CO)_2O$  erhalten. Weiße Nadelchen aus A. F.  $254^\circ$ . Auch Alanin-, Sarkosin- u. Leucylglycinanhydrid ließen sich durch Erhitzen mit Anilin in die ungesätt. Enolform umlagern. Nach Aufspaltung des Anhydrids mit NaOH konnte durch Benzoylierung *enolisiertes Monobenzoylglycylglycin*,  $C_{11}H_{12}O_4N_2$ , isoliert werden, weiße Nadelchen aus A., F.  $213^\circ$ . Ninhydrinrk. negativ. Aus der Mutterlauge krystallisiert gewöhnliches Monobenzoylglycylglycin vom F.  $206^\circ$ . (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 83—87.) GUGGENHEIM.

**Emil Aberhalden und Ernst Schwab**, *Über die Bildung von  $\alpha$ -Oxyprolin- $\alpha'$ -carbonsäure aus Glutaminsäure und die Umwandlung der ersteren Verbindung in  $\alpha, \alpha'$ -Oxyprolidincarbonsäure*. Beim Erhitzen von Glutaminsäure mit Anilin entsteht über *Pyrolidencarbonsäure  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -pyrolidincarbonsäure (I)*, die durch Red. in die  *$\alpha, \alpha'$ -Oxyprolidincarbonsäure (II)* übergeht. Es wird auf die möglichen Beziehungen,



welche diese Umlagerungsprodd. der Pyrolidincarbonsäure als Eiweißbausteine u. als Vorstufen von Blut- u. Blattfarbstoffen besitzen, hingewiesen. —  *$\alpha$ -Oxyprolin- $\alpha'$ -carbonsäure*,  $C_5H_7O_3N$  (I), aus  $CH_3OH$  büschelförmige Blättchen. F.  $188^\circ$ . Br. u.  $KMnO_4$ -Lsg. werden in der Kälte entfärbt. Millonsrk. rotbraun, Xanthoproteinrk. u. Fichtenspanrk. +. Mit  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  Gelbfärbung. Ll. in Eg., A. u.  $CH_3OH$ . Wl. in k. W. u. Amylalkohol, schmeckt schwach süß mit bitterem Nachgeschmack. Rk. sauer.  $p_H$  einer  $1/20$ -m. Lsg. 3,13, Pyrolidincarbonsäure  $1/20$ -m.  $p_H = 2,44$ . Beim Erhitzen mit NaOH erfolgt teilweise Desaminierung. —  *$\alpha, \alpha'$ -Oxyprolidincarbonsäure*,  $C_5H_9O_3N$  (II), B. aus I durch Red. mit Pd +  $H_2$  in Eg. Aus  $CH_3OH$  Nadelchen. F.  $204,5^\circ$ . L. in W.,  $CH_3OH$  u. A. Geschmack fad, dann süß,  $p_H$  einer  $1/20$ -m. Lsg. = 6,3. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 88—92. Halle a. S., Univ.) GU.

**Emil Aberhalden und Richard Haas**, *Ein Reaktionsprodukt aus Glycylglycin*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 114; C. 1926. I. 2206.) Beim Erhitzen von *Glycylglycin* mit Diphenylamin auf  $185\text{--}190^\circ$  entsteht neben enolisiertem Diketopiperazin eine swl. *Verb.*  $C_4H_8N_2O_3$  von der Zus. des Glycylglycins, welche auf Grund ihrer Unlöslichkeit in A. von dem Anhydrid abgetrennt werden konnte. Swl. in W. u. anderen organ. Lösungsmm., l. in 2-n. NaOH mit brauner Farbe. F.  $290\text{--}300^\circ$ . Beim Behandeln mit A. + HCl entsteht Glykokolylesterchlorhydrat. Vff. vermuten, daß in der Verb. ein Polymeres des Glycylglycins vorliegt. Bei analoger Behandlung von *Glycylleucin* entstand nur die Enolform des 3-Isobutyl-2,5-dioxopiperazins. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 147—49. Halle a. S., Univ.) GUGGENHEIM.

**Hans Fischer und Fritz Lindner**, *Über den Umbau des Blutfarbstoffes durch Hefe*. I. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 243; C. 1926. I. 1826.) Die rote Farbe von Pyridin-Häminlsgg. schlägt bei der Einw. von frischer Hefe u. Trockenhefe rasch in schmutzigrün um, worauf das Hämochromospektrum verschwindet. Die

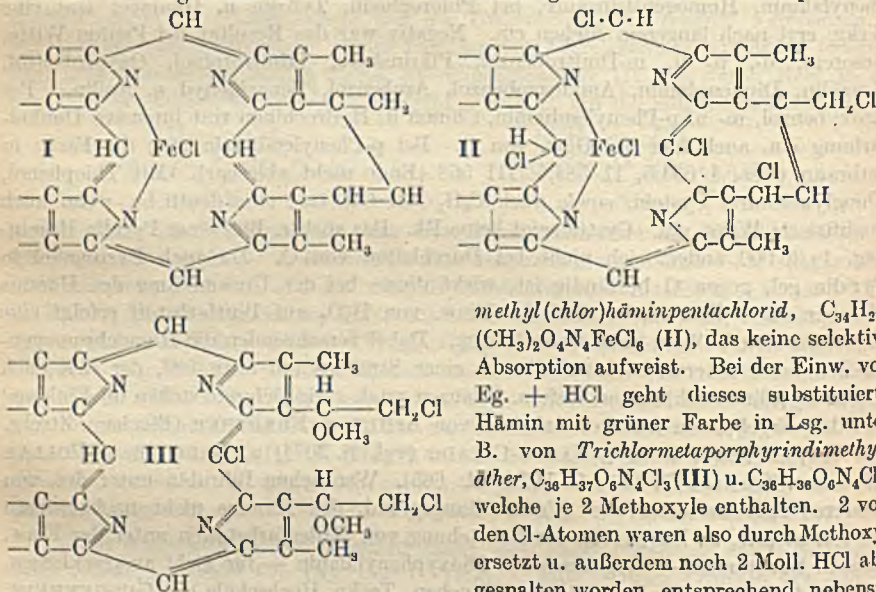


Umwandlung ist eine tiefgreifende, wahrscheinlich oxydative, denn sie vollzieht sich in der  $\text{CO}_2$ -,  $\text{H}_2$ - oder  $\text{N}_2$ -Atmosphäre nicht oder sehr viel langsamer als bei Ggw. von O. Bisweilen geht die Umwandlung auch weiter bis zu einer farblosen oder schwach gefärbten Verb. Der blaugrüne Farbstoff ließ sich durch Überführen aus alkal. in äth. Lsg. reinigen u. schließlich als schwarzgrüner Körper isolieren. Ausbeute 5 mg aus 0,1 g Hämin. Nach der Spaltung mit  $\text{Eg} + \text{HJ}$  ließen sich Fe, Pyrrolbasen u. -säuren nachweisen. Mit Hydrazin-Eg. erfolgte keine Umwandlung in Porphyrin. Auch nach Kochen der Hefe mit W., Pyridin oder 5%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vollzieht sich noch die gleiche Umwandlung. Ein Pyridinextrakt aus Hefe bewirkt die gleiche Veränderung des Hämins. Das akt. Prinzip löst sich auch in Essigsäure u. findet sich ebenfalls in pflanzlichem Material: zerkleinerten Bohnen, Meerrettichen u. gekeimter Gerste. Meso-, Kopro-, Phono- u. Rhodohämin, sowie Pyridinextrakt aus frischem Blut werden durch das akt. Prinzip ebenfalls umgebaut, Chlorophyll u. das komplexe Fe-Salz eines synthet. Dipyrromethens jedoch nicht. Auch bei Kopro-, Uro-, Meso- u. Kämmersers Porphyrin konnte keine Einw. festgestellt werden, auch nicht nach Zusatz von Fe. Auch tier. Organe — Leber, Milz, Fleisch — hatten die gleiche Einw. auf Pyridin-Hämin-Lsgg. Am intensivsten wirkte Leber. Eine positive Rk. ergab sich ferner bei Einw. von Pyrrogallol, Brenzkatechin, Gallussäure, Adrenalin, Dioxypheylalanin, Homogentisinsäure, bei Phloroglucin, Tyrosin u. Guajacol trat eine Wrkg. erst nach längerem Stehen ein. Negativ war das Resultat bei Pepton Witte, Resorcin, o-, p- u. m-Dinitrobenzol, Pikrinsäure, Trinitrotoluol, Oxyazobenzol, Benzidin, Diphenylamin, Amidoazobenzol, Azobenzol, Benzaldehyd u. Anilin. Bei Azoxybenzol, m- u. p-Phenylendiamin, Chinon u. Hydrochinon trat intensive Dunkel-färbung ein, auch hier bei Ggw. von O. Bei p-Phenylendiamin ging die Farbe in rotbraun über: I 634,5, II 584,5, III 562 (Ende nicht ablesbar). Mit Thiophenol, Thioglykolsäure, Cystein, sowie auch  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$  trat eine deutliche, wenn auch modifizierte Wrkg. ein. Cystin zeigt keine Rk. Das spektr. Bild einer Pyridin-Hämin-Lsg. 1:20 000 ändert sich nicht bei Durchleiten von O. Da auch Pyrrogallol in Pyridin gel. gegen O beständig ist, wirkt dieses bei der Umwandlung des Hämins offenbar als O-Überträger. Bei der Einw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Blutfarbstoff erfolgt eine allmähliche Aufhellung olme Grünfärbung. Dabei verschwinden die Hämochromogenstreifen unter intermediärem Auftreten eines Streifens um etwa 587, der sich auch in den Pyridinextrakten von Hefe u. Pflanzen zeigt. Die Befunde stehen im Einklang mit den Ergebnissen früherer Arbeiten von ASHER u. EBNÖTHER (Biochem. Ztschr. 72. 416; C. 1916. I. 620), CALVO-CRIADO (vgl. S. 3074) u. BRUGSCH u. POLLAK (Biochem. Ztschr. 147. 253; C. 1924. II. 665). Wennschon Bilirubin unter den von letzteren Autoren erhaltenen Umwandlungsprodd. des Hämins nicht nachgewiesen werden konnte, so halten Vff. die Entstehung von Gallenfarbstoffen unter der Einw. phenol. Substanzen — möglicherweise Dioxypheylalanin — für nicht ausgeschlossen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 54—66. München, Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

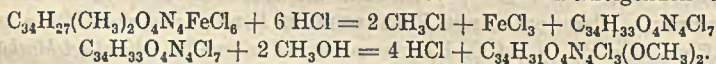
**W. Küster**, Über den basischen Charakter des Hämins. Nach Versuchen von **W. Zimmermann**. Gemeinsam mit **Zimmermann** konnte aus den Mutterlaugen des bei der Einw. von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  auf Eg-Hämin auskrystallisierenden *Dimethylchlorhämins* ein *Dimethyl(chlor)häminiummethylchlorid*,  $\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}_2$ , isoliert werden, wodurch eine der im Hämin angenommenen 2-bas. NH-Gruppen nachgewiesen ist. Mit  $\frac{1}{2}$ -u.  $\text{NH}_3$  wird das  $\text{CH}_3\text{Cl}$  wieder abgespalten u. Dimethylhämin zurückerhalten. Es wird angenommen, daß das 2. bas. N-Atom bereits 5-wertig vorliegt, indem nur das eine Carboxyl des Hämins verestert ist, während das 2. mit dem ihm erreichbaren bas. N zu einem Betain zusammengetreten ist. Zur Darst. des Additionsprod. wurden je 4 g Rohhämin mit 8,5 ccm Pyridin u. 80 ccm Chlf. gel. filtriert u. mit 225 ccm  $\text{CH}_3\text{OH} + 20$  ccm konz. HCl erhitzt. Von dem in der Kälte auskrystallisierten *Dimethyl(chlor)hämin*,  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}$  — gekreuzte Nadeln, unl. in 5%ig. Sodalsg.,

l. in Eg., Chlf., Bzl., Aceton u.  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  — wird abfiltriert u. mit W. versetzt, wobei sich eine Chlf.-Schicht, welche den Farbstoff gel. enthält, abscheidet. Das aus der gewaschenen u. getrockneten Chlf.-Lsg. hinterbleibende Dimethyl(chlor)-häminiummethylechlorid wird aus  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Pae.}$  umgefällt u. schließlich aus Chlf. kristallisiert, rhomboedr. Krystalle, l. in Eg. u. Bzl. Das Spektrum seiner Chlf.-Lsg. gleicht demjenigen des Dimethylchlorhämins. 5%ig. Soda- u. 1%ig. NaOH-Lsg. spalten kein Cl ab. Alkoh. Lauge u.  $\text{NH}_3$  spalten jedoch das  $\text{CH}_3\text{Cl}$  wieder ab. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 119—24.) GUGGENHEIM.

**W. Küster und W. Zimmermann, Über den Dichlorhämatoporphyrindimethyläther, einen Di- und einen Trichlormetaporphyrindimethyläther.** 9. Mitt. über Porphyrine. (8. Mitt. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 282; C. 1925. I. 1325.) Wie Dimethyl(brom)hämin (KÜSTER mit GREINER, OESTERLIN u. HESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1022; C. 1925. II. 656) 2 Atome Br addiert, so nimmt Dimethyl(chlor)-hämin (I) 2 Atome Cl auf unter B. von Dichlordimethyl(chlor)hämin. Aus Dimethyl(chlor)hämin bilden sich bei der Einw. von Eg. + HCl 18% Hämatoporphyrindimethyläther, aus Dichlordimethyl(chlor)hämin 22% Dichlorhämatoporphyrindimethyläther. Bei der Einw. von überschüssigem Cl auf Dimethyl(chlor)hämin werden 6 Atome Cl aufgenommen unter B. eines braun gefärbten Substitutionsprod. Di-



methyl(chlor)häminpentachlorid,  $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}_6$  (II), das keine selektive Absorption aufweist. Bei der Einw. von Eg. + HCl geht dieses substituierte Hämin mit grüner Farbe in Lsg. unter B. von Trichlormetaporphyrindimethyläther,  $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_3$  (III) u.  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_2$ , welche je 2 Methoxyle enthalten. 2 von den Cl-Atomen waren also durch Methoxyl ersetzt u. außerdem noch 2 Moll. HCl abgespalten worden, entsprechend nebenst. Schema u. nachfolgenden Gleichungen:



Die B. von  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_2$  erklärt sich durch den Austritt eines weiteren Mol. HCl aus der Seitenkette. Mit Eg. + HJ werden die beiden Metaporphyrinester in Mesoporphyrin übergeführt. Alle Umwandlungen stehen im Einklang mit der von KÜSTER angenommenen Häminformel. Hämatoporphyrindimethyläther,  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}_4$ , braunrote Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , entsteht bei der Einw. von HCl auf Dimethylchlorhämin in Eg.-Lsg. bei 0°, Ausbeute 0,33 g aus 1,8 g. Vom unveränderten Dimethyl(chlor)hämin wird durch Extraktion mit  $\text{CH}_3\text{OH}$ , in dem letzteres unl. ist, abgetrennt. Salzsäurezahl = 4,7. Dichlordimethyl(chlor)hämin,  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}_3$ , B. bei der Einw. von 0,5 g Cl in Chlf. gel. auf eine Chlf.-Lsg. von 3,2 g Dimethylchlorhämin. Die konz.

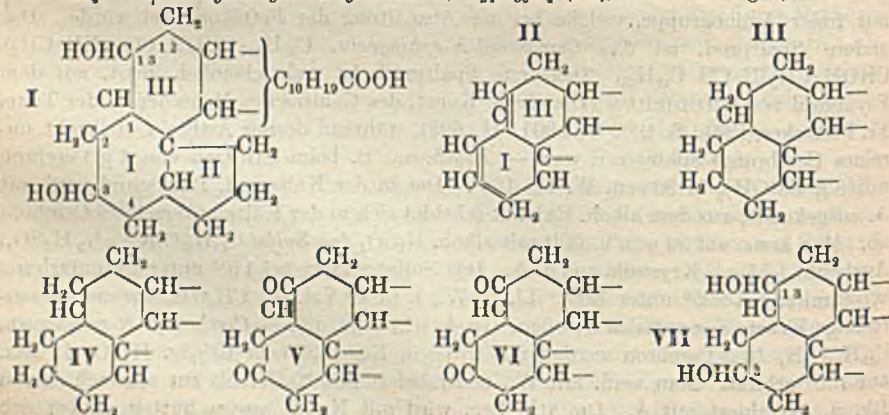
Chlf.-Lsg. wird mit PAe. gefällt, der Nd. aus h. Eg. krystallisiert, prismat. Nadeln, ll. in Aceton,  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. sd. Bzl., wl. in Chlf. 4 Absorptionsstreifen  $\lambda = 638-620$ ,  $550-532$ ,  $520-490$ ,  $485-435$ . Beim Kochen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird ein Cl-Atom durch Methoxyl ersetzt unter B. einer Verb.  $\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{N}_4\text{FeCl}_2$ . *Dichlorhämatorporphyrindimethyläther*,  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_2$ . Bei der Einw. von Eg. + HCl auf 5 g Dichlordimethylchlorhämamin blieben 2,4 g unverändert. In  $\text{CH}_3\text{OH}$  unl. Das Porphyrin wird der äth. Lsg. mit  $10\%$ ig. HCl entzogen. Die fluorescierende Lsg. ist im einfallenden Licht rosarot, im durchfallenden hellgrün. Starker Streifen bei  $\lambda = 523-578$ . Nach 5-tägigem Stehen wird mit NaOH neutralisiert u. der Farbstoff mit Na-Acetat gefällt. Viereckige Blättchen aus Ä. Lange rote Nadeln aus  $90\%$ ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Wl. in Ä., ll. in Chlf. Ausbeute 1,1 g. Die äth. Lsg. zeigt 4 Absorptionsstreifen:  $\lambda = 625-610$ ,  $580-570$ ,  $535-525$ ,  $505-495$ . HCl-Zahl 7,6. *Pentachlordimethyl(chlor)hämamin*,  $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}_6$ . 4 g Dimethyl(chlor)hämamin in 100 ccm Chlf. werden mit einer Lsg. von 2,1 g Cl mit 30 ccm Chlf. versetzt. Die konz. Lsg. wird mit PAe. gefällt. Reinigung durch Abscheidung aus Bzl. Ll. in h. Eg., in Aceton,  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ , in Chlf. weniger l. Bei Verwendung eines größeren Überschusses von Cl entsteht neben dem Ester die Säure  $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}_6$ , wl. in Chlf. u. Bzl., ll. in Eg. u. Aceton, l. in k. Sodalsg. Durch Sodalsg. werden  $6,87\%$  Cl abgespalten, entsprechend ca. 2 Atomen. Beim Kochen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  treten ebenfalls 2 Atome Cl aus, ohne Ersatz von Methoxyl unter B. einer gelbbraunen amorphen Verb.  $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}_4$ , l. in Ä., unl. in PAe., ll. in Eg. u. Aceton, swl. in Chlf. *Trichlormetaporphyrindimethyläther*,  $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_3$ , B. bei der 2-tägigen Einw. von Eg. + HCl auf das Pentachlorid. Der Rückstand der Eg.-Lsg. wird in  $\text{CH}_3\text{OH}$  gel. u. in äth. Lsg. übergeführt. Mit  $10\%$ ig. HCl erfolgt Abscheidung eines dunkelgrünen, harzigen Chlorhydrates, welches im Vakuum die angelagerte HCl wieder verlor. Ll. in Eg. u. Soda, l. in Ä., wl. in A., Aceton u. Chlf. HCl-Zahl = 24. Kein selektives Spektrum. Ausbeute 0,8 g. Fe-Salze werden unter Komplexsalzbildung addiert. *Dichlormetaporphyrindimethyläther*,  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_2$ , bleibt in der äth. Mutterlauge des als Chlorhydrat abgeschiedenen Trichlormetaporphyrindimethyläthers. Hellgrünes amorphes Pulver aus Chlf. + PAe., ll. in Chlf., Ä., Bzl., Eg. u. Soda. HCl-Zahl = 25. Die Tri- u. Dichlormetaporphyrinverb. lassen sich durch P + HJ zu Mesoporphyrin reduzieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 125-37. Stuttgart, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

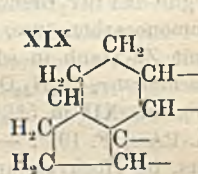
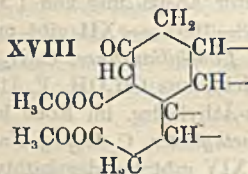
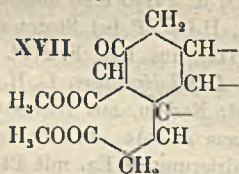
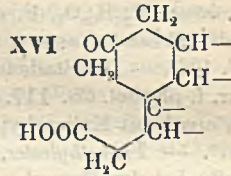
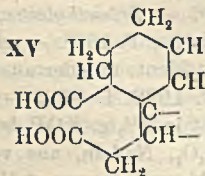
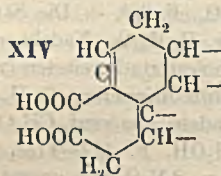
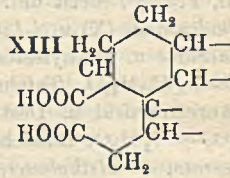
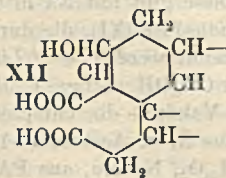
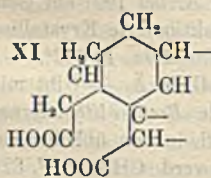
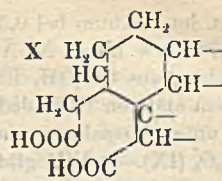
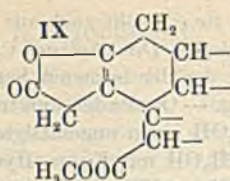
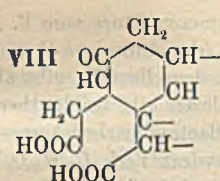
**E. Klenk**, *Über die partiellen Spaltprodukte von Cerebron*. Die Spaltung des Cerebrons (vgl. THIERFELDER, Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 248; C. 1914. I. 998; u. ROSENHEIM, Biochemical Journ. 10. 142; C. 1916. II. 1171) läßt sich in 2 Richtungen leiten: 1. so, daß Sphingosin u. Galaktose u. 2. so, daß Sphingosin u. Cerebronsäure miteinander in Verb. bleiben. Das galaktosehaltige Spaltprod. ist eine Base mit freier Aminogruppe, welche bei der Abspaltung der Fettsäure frei wurde. Das andere Spaltprod. ist das *Cerebronyl-N-sphingosin*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{CHOH}\cdot\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ . Das erste Spaltprod. ist wahrscheinlich ident. mit dem Psychosin von THUDICHUM (Die chem. Konst. des Gehirns des Menschen u. der Tiere, Fr. Pietzcker, 1901, S. 196; C. 1901. II. 608), während dessen Ästhesin vielleicht unreines Cerebronyl-Sphingosin war. — *Psychosin*, B. beim Erhitzen von 4 g Cerebron mit 8 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in 80 ccm W. bei  $100^\circ$ . Der in der Kälte unl. Rückstand wird mit A. ausgekocht; aus dem alkoh. Extrakt scheidet sich in der Kälte unzersetzt Cerebron ab. Man konz. auf 30 ccm u. fällt mit alkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das Sulfat  $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{O}_7\text{N} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ausbeute 1,56 g. Krystalle aus h. A. Das Sulfat sintert bei  $170^\circ$  unter Braunfärbung u. schmilzt bei  $225^\circ$  unter Zers. Ll. in W., l. in 40 Vol. sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , daraus warzenförmige Kruste aus radialen Spießen. In A. wl., in Ä. unl. — *Cerebronyl-N-sphingosin*,  $\text{C}_{42}\text{H}_{83}\text{O}_4\text{N}$ , 10 g Cerebron werden mit 270 ccm Eg. + 30 ccm  $10\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  42 Min. auf  $100^\circ$  erhitzt. Man verd. mit W., neutralisiert mit NaOH bis zur schwach sauren Rk. u. extrahiert mit Ä. Die äth. Lsg. wird mit NaOH ausgeschüttelt, wobei sich

zwischen äth. u. wss. Lsg. ein Teil des Spaltprod. fest abscheidet, das man nach Verreiben mit  $\text{BaCl}_2$  u. Trocknen ebenfalls in äth. Lsg. überführt. Der Rückstand der äth. Lsgg. wird aus Aceton umkrystallisiert u. zur Reinigung von galaktosehaltigen Beimengungen in methylalkoh. Lsg. h. mit ammoniakal. Bleiacetatslg. gefällt. Aus dem Filtrat krystallisiert die Verb. beim Erkalten. Anhaftende Mengen von Pb werden mit  $\text{H}_2\text{S}$  entfernt. In k. W. wl., ll. in w. Ä., krystallisiert aus Aceton in Sphärolithen mit zentr. radial-faseriger Struktur u. stahliger Oberfläche. F. 83—84°. — *Tri-m-nitrobenzoyl-[cerebronyl-N-sphingosin]*,  $\text{C}_{63}\text{H}_{92}\text{O}_{13}\text{N}_4$ , Nadeln aus h. A., F. 96 bis 97°, ll. in Ä. u. Aceton. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 74—82. Tübingen, Univ.) GU.

**A. Windaus**, *Über die Konstitution der Hyodesoxycholsäure*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 433. 278; C. 1924. I. 1042.) Die Hyodesoxycholsäure (I) gibt bei der Dest. im Vakuum die *Hyocholadiensäure*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_2$  (II), die bei der katalyt. Hydrierung ein Gemisch stereoisomerer Säuren  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_2$  gibt, in dem neben wenig *Allocholansäure* (III) (früher *Hyocholansäure* genannt) hauptsächlich *Cholansäure* (IV) vorhanden ist. — I gibt mit  $\text{CrO}_3$   $\alpha$ -*Dehydrohyodesoxycholsäure*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (V), F. 161—162°, die bei der Red. sich leicht in VI umlagert u. dann III gibt. — V u. I sind Stereoisomere von VI u. VII u. können sich nicht von IV, sondern von III ableiten. — Aus den Vers. ergibt sich, daß die natürliche Hyodesoxycholsäure die Formel I einer *3,13-Dioxycholsäure* besitzt; die *Chenodesoxycholsäure* ist eine *3,12-Dioxycholsäure*. Die ster. Verschiedenheit zwischen III u. IV beruht nur auf der verschiedenen ster. Anordnung der Gruppen am  $\text{C}_1$ ; die beiden Sechsringe I u. III sind also in einem Falle in cis-, in dem anderen in trans-Stellung miteinander verknüpft, u. zwar enthält wahrscheinlich III die cis-, IV die trans-Anordnung. — Da XIII u. XV dieselbe Brenzsäure geben, geht wahrscheinlich bei der trans-Säure beim Ringschluß eine Umlagerung vor sich. — Bei X u. XI, die verschiedene Brenzsäuren geben, bleibt die ursprünglich vorhandene ster. Anordnung am  $\text{C}_1$  erhalten, da es nicht in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl steht. — Da Brenzlithobiliansäure u. Brenz-i-lithobiliansäure dieselbe Verb. XIX geben, enthalten sie dieselbe Anordnung, die cis-Konfiguration, an  $\text{C}_1$ ; danach besitzt auch XI die cis-Konfiguration; IV u. die anderen Alloderivv. gehören dann zu den trans-Formen. — Als bemerkenswertes Ergebnis ist der Nachweis anzusehen, daß die Cholsäure u. das *Koprosterin* cis-Dekalinderivv., Allocholansäure u. *Cholesterin* trans-Dekalinderivv. darstellen.

Versuche: (mit A. Bohne, O. Linsert, Knehe, Koch, Jacobi, Mecke u. Grabbe): *Hyodesoxycholsäure*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$ , gibt in Pyridin mit Essigsäureanhydrid ein *Diacetylderiv.*; Nadeln, aus A., F. 106°, dessen *Methylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_6$ , mit äther. Diazomethanlg. erhalten wird; Nadeln, aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 100°; entw. mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}_2$  kein  $\text{CH}_4$ . —  $\beta$ -*Dehydrohyodesoxycholsäure*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_4$  (VI), aus V in Eg. + sd. konz.





HCl; Blättchen, aus verd. A., F. 209—210°; in Ä. noch schwerer l. als die  $\alpha$ -Säure; entsteht auch aus V bei der Dest. im Vakuum. — V wird von k.  $\frac{1}{5}$ -n. Sodalslg. nicht verändert, gibt aber mit  $\frac{1}{5}$ -n. KOH die  $\beta$ -Diketosäure VI. —  $\alpha$ -Säure:  $[\alpha]_D^{18} = -65,9^\circ$  (in 96%ig. A.). —  $\beta$ -Säure: kein nachweisbares Drehvermögen. — *Methylester der  $\alpha$ -Säure*,  $[\alpha]_D^{15} = -68,68^\circ$  (in 96%ig. A.). — *Methylester der  $\beta$ -Säure*,  $C_{25}H_{38}O_4$ , Nadeln, aus Ä.-Pae., F. 148°; kein Drehvermögen. — *3,13-Dioxyallocholsäure*,  $C_{24}H_{40}O_4$  (VII), aus V oder VI in Eg. mit Pt-Schwarz u.  $H_2$ ; Nadeln, aus verd. Essigsäure, F. 273—274°. — *Methylester*,  $C_{25}H_{42}O_4$ , Nadeln, F. 181°; dest. unzers. im Vakuum. — VII gibt mit  $CrO_3$  VI. — V u. VI geben mit Anisaldehyd in 1,5%ig. KOH eine *Monoanisalverb.*  $C_{32}H_{42}O_6$ , schwach gelb gefärbte Nadeln, aus A.-Pae., F. 203°; dies spricht nicht gegen Stellung des O-Atoms von VI in 3 bezw. gegen die 3-Stellung von OH in I, da die Regel von BORSCHKE u. FRANK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1374; C. 1924. II. 2051) für die Cholan-, nicht für die Allocholanreihe abgeleitet ist. — *13-Oxostadensäure*,  $C_{24}H_{36}O_7$  (VIII), aus V, VI oder VII mit  $KMnO_4$  oder Kaliumhypobromit; aus verd. A., F. 245°. — *Trimethylester*,  $C_{27}H_{42}O_7$ , Tafeln, aus  $CH_3OH$ , F. 129—130°. Wird in  $CH_3OH$  mit 20%ig. KOH verseift. — *Nitrooxostadensäure*,  $C_{24}H_{35}O_5N$ , aus VIII in w.  $HNO_3$  (1,20); aus verd. Essigsäure, F. 217—218°. — *Trimethylester*,  $C_{27}H_{41}O_5N$ , Nadeln, aus verd.  $CH_3OH$ , F. 176—177°. — Oxostadensäure (von WINDAUS u. BOHNE, LIEBIGS Ann. 442. 15; C. 1925. I. 1740 als *Hydodesoxybilansäure* bezeichnet) gibt im Hochvakuum bei 240—250° ein Mol. W., bei ca. 300°  $CO_2$  ab unter B. von *Brenzoxostadensäure*,  $C_{23}H_{34}O_4$ . — VIII gibt bei der katalyt. Hydrierung in Eg. mit Pt-Schwarz eine *Lactondicarbonensäure*,  $C_{24}H_{36}O_6$ , Nadeln, F. 226—227°. — *Methylester*,  $C_{26}H_{40}O_6$ , Blättchen, aus  $CH_3OH$ , F. 148°. — Die Lactondicarbonensäure gibt in überschüssiger KOH mit Kaliumhypobromit VIII zurück. — Eine stereoisomere Lactondicarbonensäure,  $C_{24}H_{36}O_6$ , entsteht aus VIII mit Na-Äthylat u. absol. A. bei 190°; Nadeln, aus Essigsäure, F. 270°; l. in A., Eg., unl. in Ä.; sd.

unzers. im Vakuum bei 0,3 mm; sie entsteht auch aus der isomeren Säure vom F. 226 bis 227° mit w. alkoh. Na-Äthylatlsg. — *Dimethylester*,  $C_{26}H_{40}O_6$  (der Säure vom F. 270°), Blättchen, aus  $CH_3OH$ , F. 148°; der der isomeren Säure hat denselben F., gibt aber mit dem anderen F.-Erniedrigung. — Oxostadensäuretrimethylester gibt bei der therm. Zers. unter Abspaltung von  $CH_3OH$  einen ungesättigten Enollactondicarbonsäureester  $C_{26}H_{40}O_6$  (IX). — VIII gibt in  $CH_3OH$  mit Eg. u. Hydrazinhydrat *Verb.*  $C_{24}H_{40}O_6N_4$ , Nadeln, F. 228°, meist unl. — Diese gibt mit Na in absol. A. bei 190° ein Gemisch von *Stadensäure* (X) u. *i-Lithobiliansäure* (XI), die durch fraktionierte Krystallisation der Na-Salze u. Methylester getrennt werden. — *i-Lithobiliansäure*, F. 262°. — *Trimethylester*,  $C_{27}H_{44}O_6$ , Tafeln, aus  $CH_3OH$  u. Lg., F. 104°; sl. in Ä. — Gibt mit sd. Essigsäureanhydrid u. Dest. im Vakuum die entsprechende *Brenz-i-lithobiliansäure*,  $C_{23}H_{38}O_3 + \frac{1}{2} H_2O$ , Blättchen, aus Ä. u. Aceton, F. 168°; ll. in den üblichen organ. Lösungsm. — *Methylester*,  $C_{24}H_{38}O_3$ , Nadeln, aus PAe. u. verd.  $CH_3OH$ , F. 82°. — *Stadensäure*,  $C_{24}H_{38}O_6$ , F. ca. 240°. — *Trimethylester*,  $C_{27}H_{44}O_6$ , F. 88°. — Die Säure gibt die *Brenzstadensäure*, aus Aceton, F. 156°. — *Äthylester*,  $C_{25}H_{40}O_3$ , Nadeln, aus A., F. 106°. — Die *Stadensäure* ist ident. mit der aus dem Cholesterin bereiteten (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 149; C. 1922. I. 505). — *13-Oxylithobiliansäure*,  $C_{24}H_{38}O_7$  (XII), aus I mit Kaliumhypobromit in 2%ig. KOH bei 5°; Nadeln, aus verd.  $CH_3OH$ , F. 257°. — *Trimethylester*,  $C_{27}H_{44}O_7$ , Nadeln, aus verd.  $CH_3OH$ , F. 117—118°. — XII gibt bei der Brenzrk. unter Abspaltung von 1 Mol.  $CO_2$  u. 2  $H_2O$  eine ungesätt. Ketomonocarbonsäure, F. 168—169°. — XII gibt mit Eg., HJ u. P bei Siedetemp. u. mit Zn-Staub in sd. Eg. *Lithobiliansäure*,  $C_{24}H_{38}O_7$  (XIII), aus Eg., F. 279°. — *Trimethylester*,  $C_{27}H_{44}O_8$ , Nadeln, aus  $CH_3OH$ , F. 112°. — *Lithobiliansäure*,  $C_{24}H_{38}O_8$  (XIV), aus XII in 5%ig. Na-Äthylatlsg. im Rohr bei 195°; Nadeln, aus Essigsäure u. Ä.-PAe., F. 197°. — *Trimethylester*,  $C_{27}H_{42}O_8$ , Nadeln, aus Ä.-PAe., F. 99°; dest. unzers. im Hochvakuum. — XIV gibt bei der katalyt. Hydrierung in Eg. mit Pt u.  $H_2$  *Allolithobiliansäure*,  $C_{24}H_{38}O_8$  (XV); Nadeln, aus verd. Essigsäure, F. 212°; zll. in Aceton, schwerer in Essigester, Ä., PAe. — *Trimethylester*,  $C_{27}H_{44}O_8$ , Nadeln, aus  $CH_3OH$  oder Ä.-PAe., F. 101°. — XV gibt ebenso wie XIII bei der therm. Zers. im Vakuum *Brenzlithobiliansäure*; Nadeln, aus verd. Essigsäure, F. 201°. — *Methylester*,  $C_{24}H_{38}O_3$ , Nadeln, aus wss.  $CH_3OH$ , F. 96°. — XII gibt in Eg. mit  $CrO_3$  in  $\frac{2}{1}$ -n.  $H_2SO_4$  die *Ketodicarbonensäure*,  $C_{23}H_{40}O_5$  (XVI), Blättchen, aus Essigsäure, F. 233°; zwl. in Ä., Aceton, k. Eg. — *Dimethylester*,  $C_{25}H_{40}O_5$ , Nadeln, aus  $CH_3OH$ , F. 99°; dest. unzers. im Hochvakuum. — *Oxolithobiliansäuretrimethylester*,  $C_{27}H_{42}O_7$  (XVII), aus dem Trimethylester von XII in Eg. mit  $CrO_3$  u. Essigsäure; Nadeln, aus verd.  $CH_3OH$ , F. 78°. — XVII gibt in sd. methylalkoh. HCl den *Allooxolithobiliansäuretrimethylester*,  $C_{27}H_{42}O_7$  (XVIII); Nadeln, aus verd.  $CH_3OH$  u. Essigester-PAe., F. 127°; ll. in Aceton, Essigester, fast unl. in PAe. — XVII u. XVIII geben bei der Verseifung mit alkoh. KOH XVI. — XVIII gibt bei der Red. in  $CH_3OH + HCl +$  amalgamiertem Zn nach CLEMMESSEN den Trimethylester von XV. — *Desoxybrenz-i-lithobiliansäure* = *Desoxybrenzlithobiliansäure*,  $C_{23}H_{38}O_2$  (XIX), aus Brenzlithobiliansäure oder Brenz-i-lithobiliansäure in Eg. durch Red. nach CLEMMESSEN; Nadeln, aus verd. Essigsäure, F. 163°. — *Monomethylester*,  $C_{24}H_{40}O_2$ , Blättchen aus  $CH_3OH$ , F. 62°. (LIEBIG'S Ann. 447. 233—58. Göttingen, Univ.)

BUSCH.

Richard Weiss, *Bemerkung zur Abhandlung: „Die hornlösende Wirkung der Schwefelalkalien“ von Paul Pulewka.* Prioritätsansprüche gegenüber PULEWKA (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 130; C. 1925. II. 2060) unter Hinweis auf eine Notiz des Vf. in H. TRUTTWIN, Handb. d. kosmet. Chem., 1920. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 166. Wien, Univ.)

GUGGENHEIM.

## E. Biochemie.

**Joseph Needham und Moyle Needham**, *Weitere Mikro-Injektionsstudien über das Oxydations-Reduktionspotential des Zellinnern*. Im Anschluß an frühere Unterss. wurde hier das Oxydations- u. Reduktionspotential des Zellinnern von *Amoeba proteus* in reiner O<sub>2</sub>- u. N<sub>2</sub>-Atmosphäre bestimmt, ferner das gleiche am Zellinnern von *Nyctotherus cordiformis*, u. zwar unter aeroben, wie unter anaeroben Bedingungen. Um Oxydations- oder Reduktionswrkgg. festzustellen, wurden vollständig reduzierte Indicatoren in *Amoeba proteus* u. bei einigen Verss. in *Opalina ranarum* eingespritzt. Bei *Amoeba proteus* wurden keine Besonderheiten in bezug auf die eingespritzten Oxydations-Reduktionspotential-Indicatoren beobachtet, mit Ausnahme einer oxydierenden Fähigkeit dieser Amöbe auf Indicatoren in Leukoform von niedrigerem Oxydations-Reduktionspotential als dem ihren. Das Oxydations-Reduktionspotential ist weitgehend von der Konz. des Sauerstoffs in der umgebenden Atmosphäre abhängig. Bei *Nyctotherus cordiformis* (eine anaerobe Protozoa) wurde ein inneres p<sub>H</sub> von 7,1 u. ein Oxydations-Reduktionspotential von 19,0—20,0 unter aeroben Bedingungen bestimmt, während unter anaeroben Bedingungen Werte von 9,5—10,5 gefunden wurden. (Proc. Royal Soc. London Serie B. **99**. 383—97. Cambridge, Univ.; Biochem. Lab.)  
HAASE.

**Adolf Liechti**, *Zur Beeinflussung von bioelektrischen Potentialdifferenzen durch die Röntgenstrahlen*. Röntgenstrahlen haben keinen Einfluß auf das Potential von Diffusionsketten, der Ferrocyankupfermembran, der Kollodiummembran, erhöhen das Potential der Ölkette u. der Cremerschen Glaskette. (Biochem. Ztschr. **171**. 240 bis 255. Bern, Physiol. Institut.)  
MEIER.

### E<sub>1</sub>. Enzymchemie.

**R. Froissard**, *Das Papain des Handels. Seine Reinigung*. Es werden Reinigungen durch Fällen mit A. zum Teil unter gleichzeitiger Dialyse vorgenommen. — Für medizin. Verwendung wird das durch einmalige Fällung des Milchsafte mit A. erhaltene Präparat empfohlen. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 288—93.)  
HESSE.

**Hans Pringsheim und Rahel Perewosky**, *Zur Kenntnis der Inulase*. V. Mitt. über *Inulin*. (IV. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **133**. 80; C. **1924**. I. 2339.) Bei Züchtung von *Asp. niger* sowohl auf Rohrzucker als auch auf *Inulin* findet man unabhängig von der Dauer des Wachstums eine stärkere Wrkg. der *Saccharase* als der *Inulinase*. — Die frühere Angabe (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1414; C. **1922**. III. 758), daß Pilz-inulinase das desacetylierte *Inulinacetat* im Gegensatz zu natürlichem *Inulin* nicht spaltet, wird berichtigt. Das Ferment spaltet beide Substrate in gleicher Weise. Das Gleiche gilt für das Ferment aus *Penicillium glaucum*. — Bei längerem Wachstum der Pilze wird das Mycel reicher an *Inulinase*; vom 22. Tage ab verminderte sich der Gehalt an *Inulinase* wieder. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 138—46. Berlin, Univ.)  
HESSE.

**C. D. Ingersoll**, *Die Hydrolyse von Saccharose durch Saccharase in sehr konzentrierten Lösungen*. I. u. II. I. Da die üblichen Bestimmungsmethoden in konz. Lsgg. große Fehler geben, wird eine besondere Methode ausgearbeitet. Die zu 200 ccm 12 bis 14% Saccharose enthaltende Pufferlsg. (Dinatriumcitrat, p<sub>H</sub> = 5,0) gegebene Saccharaselsg. wird mit einem Rührer gleichmäßig verteilt. Man bestimmt das spezif. Gewicht eines Teiles der Lsg. im Pyknometer. Die Unterbrechung der Enzymwrkg. erfolgt durch Eintragen von 25 ccm in 10 ccm 1/5-mol. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. — In den konz. Zuckerslsgg. beobachtet man eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, die in keinem Zusammenhang mit der Viscosität der Lsg. ist u. die entweder auf die geringe Konz. des W. oder auf eine hemmende Wrkg. des Rohrzuckers zurückzuführen ist.

II. Glucose u. Fructose hemmen. Die beobachteten Hemmungen sind mit der

Theorie von MICHAELIS u. MENTEN (Biochem. Ztschr. 49. 343; C. 1913. I. 1614), gut vereinbar. —  $\alpha$ -Methylglucosid hemmt in anderer Art. — In Ggw. des Glucosides ist die an sich verringerte Geschwindigkeit bei Änderung der Konz. an Saccharose von 5—35% prakt. konstant. — Das Optimum der Wrkg. liegt etwa bei  $pH = 5$ . (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 264—75. 276—87.) HESSE.

**Hans v. Euler und Sture E. Eriksson**, *Zur Kenntnis der enzymatischen Spaltung des Sinigrins*. Die Spaltung von *Sinigrin* in *Allylsenfö* + Glucose +  $K_2SO_4$  wurde durch Best. der entstehenden  $H_2SO_4$  als Benzidinsulfat verfolgt. Untersucht wurde ein aus dem wss. Extrakt der Senfsamen (*Sinapis alba*) mit A. erhaltenes Trockenpräparat. Das Optimum der Abspaltung von Sulfat liegt in der Nähe des Neutralpunktes. Es ist wahrscheinlich, daß die „*Sinigrase*“ sich aus einer Sulfoglucosidase u. einer Sulfatase zusammensetzt. (Fermentforschung 8. 518—23. Stockholm, Hochschule.) HESSE.

**Hans v. Euler und Karl Josephson**, *Einfluß der Hefenvorbehandlung auf die Affinitätskonstanten der Saccharase*. II. VIII. Mitt. über die Affinitätsverhältnisse der Saccharase. (VII. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 66; C. 1926. I. 3063.) Vorbehandelnde Gärung der Hefe mit Fructose bewirkt keine Änderung der Affinitätskonstanten der Saccharase-Glucosebindung; auch eine Steigerung der Affinität des Enzyms für Fructose wurde nicht beobachtet. — Vorbehandlung mit Galactose hat weder einen Einfluß auf den Gehalt der Hefe an Saccharase, noch auf die Affinitätsverhältnisse dieses Enzyms. Jedoch besitzt so vorbehandelte Hefe ein starkes Gärvermögen für Galactose. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 10—15. Stockholm, Hochschule.) HESSE.

**Ludwig Pincussen**, *Fermente und Licht*. IX. Diastase. (VIII. vgl. Biochem. Ztschr. 168. 457; C. 1926. I. 2709.) Diastase wird durch Licht geschädigt. Es wird nun an Malzdiastase puriss. (MERCK) gezeigt, daß Zugabe nicht belichteter Diastase zu durch Belichtung geschädigtem Enzym eine teilweise Reaktivierung bewirkt. Es scheint, daß die Lichtwrkg. besonders gegen den kolloiden Träger im Fermentkomplex gerichtet ist. (Biochem. Ztschr. 171. 1—6. Berlin, Städt. Krankenh. am Urban.) HE.

**Emil Aberhalden und Martin Behrens**, *Zur Kenntnis der Wirkung der Tyrosinase*. Bei der Oxydation von *Tyrosin* durch Tyrosinase aus Kartoffeln, Champignons u. *Russula emetica* ist weder *Tyramin*, noch *Homogentisinsäure* als Zwischenprod. anzusehen. — Durch Ausfällen mit A. kann aus dem Glycerinextrakt ein haltbares, aber nicht sehr wirksames Trockenpräparat erhalten werden. (Fermentforschung 8. 479—86. Halle, Univ.) HESSE.

**J. Zaykowsky**, *Die Einwirkung des Chymosins auf die Eiweißstoffe der Milch*. II. Mitt. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 146. 189; C. 1924. II. 673.) Zur Aufklärung der Unterschiede von *Casein* u. *Caseinogen* wurde die spezif. Drehung der Prodd. untersucht. Man findet deutliche Unterschiede zwischen den beiden Substanzen. Die Umwandlung von *Caseinogen* in *Casein* durch Labferment bedingt eine chem. Veränderung des *Caseinogens*. (Fermentforschung 8. 537—46.) HESSE.

**N. M. Pawlowsky und J. Zaykowsky**, *Die Einwirkung des Chymosins auf die Eiweißstoffe der Milch*. III. Mitt. Die Fermente bei den neugeborenen Kalbern. (II. vgl. vorst. Ref.) Das Lab (*Chymase*) wurde aus Fistelsaft aus dem Labmagen eines neugeborenen Kalbes gewonnen. Schon vor der ersten Nahrungsaufnahme findet man das Lab im Magen; die Menge der Chymase wächst mit der Aufnahme der Milch. (Fermentforschung 8. 547—52. Wologda, Milchwirtschafts-Inst.) HESSE.

**A. Blagowjeschtschenski und N. Ssossjedow**, *Spezifische Wirkungsbedingungen der Invertase von Pflanzenblättern*. Es wurde die Wasserstoffionenkonz. ermittelt, bei der der wss. Auszug aus Blättern der betreffenden Pflanze die höchst spaltende Wrkg. auf Saccharose ausübt. Das Optimum liegt zwischen  $pH = 4,5$  (*Glycyrrhiza glabra* u. *Platanus orientalis*) u.  $pH = 6,6$  (*Prangos pabularia*). (Bull. de l'Univ. de l'Asie centrale (Taschkent) 10. 35—37. 1925. Taschkent, Univ.) BIKERMAN.



Helen Miller Noyes, I. Lorberblatt und K. George Falk, *Studien über Enzymwirkung*. XXXIV. *Wirkung einiger esterhydrolysierender Enzyme bei verschiedenen Temperaturen*. (XXXIII. vgl. Journ. Gen. Physiol. 8. 75; C. 1926. I. 691.) Untersucht wurde die Spaltung einer Anzahl bereits früher untersuchter Ester (l. c.) durch Extrakte aus ganzen Aalen, Forellen, Forelleneiern u. Ricinusbohnen bei Temp. zwischen 5 u. 55°. Während bei den übrigen Enzymen die Optima bei höheren Temp. gefunden wurden, zeigten die Extrakte aus Aalen bei 15° größere Wrkg. als bei 37°. Die übrigen in zahlreichen Tabellen niedergelegten Ergebnisse müssen im Original nachgelesen werden. (Journ. Biol. Chem. 68. 135—50. New York, Roosevelt Hosp.) HESSE.

J. Smorodinzew und A. Adowa, *Die Puffer beim Studium der Proteasen*. 3. Mitt. *Einfluß der Puffer auf das p<sub>H</sub> während der Verdauung von Casein nach der Methode von Gross*. (2. vgl. Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 1068; C. 1926. I. 2009.) Bei der Methode von GROSS entspricht das p<sub>H</sub> (1,04) nicht dem Optimum der Pepsinwrkg. (p<sub>H</sub> = 1,4—2,2) u. nicht dem Optimum der Caseinverdauung (p<sub>H</sub> = 1,5). Mit u. ohne Ggw. von Puffern ändert sich während der Enzymwrkg. das einmal vorhandene p<sub>H</sub> nicht. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 1154—57. 1925.) HESSE.

von Strasser, *Untersuchungen über das diastatische Ferment im Blute*. Der Gehalt des Serums an diastat. Ferment ist bei Gesunden u. zahlreichen Kranken innerhalb einer geringen Breite konstant. Erhöhungen, meist starke, werden nur bei Erkrankungen des Pankreas gefunden. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 151. 110—117. Heidelberg, Med. Klinik.) MEIER.

Bernhard Arinstein, *Über eiweißspaltende Fermente der Placenta*. Zum Studium der Frage, ob die bei der Gravidität beobachteten Blutfemente aus zugrunde gegangenen Placentazellen stammen, wurde die bei Zerstörung dieser Zellen durch Autolyse auftretenden Enzyme in ihrer Wrkg. auf spezif. Placentapepton bzw. -Eiweiß u. auf unspezif. Wittepepton bzw. Casein geprüft. Placentapepton wird optimal bei p<sub>H</sub> = 7—8, Wittepepton optimal bei p<sub>H</sub> = 5—7 gespalten. Es scheint also eine spezif. auf Placentapepton eingestellte *Peptidase* vorhanden zu sein. Eine spezif. Tryptase konnte nicht nachgewiesen werden. Casein wird von Placenta gespalten. (Biochem. Ztschr. 171. 15—21. Berlin, Städt. Krankenh. am Urban.) HESSE.

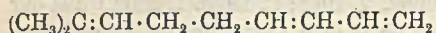
#### E<sub>2</sub>. Pflanzenchemie.

Albert Charles Chibnall, *Proteine des Blattcytoplasmas*. Es werden Bestst. der [H] des Inhalts von Blattzellen u. der isoelektr. Punkte der darin vorhandenen, fettfrei erhältlichen Eiweißstoffe wiedergegeben u. erörtert (vgl. Biochemical Journ. 20. 108; C. 1926. I. 2804). (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 728—32. London, Univ. Coll.) SP.

Susumu Hirai, *Über die Zucker in den Reisschalen*. Zuckergehalt der Reisschalen auf Saccharose berechnet: 1,03% u. 0,16% reduzierende Zucker. Außer Rohrzucker wurden *d-Glucose*, *d-Fructose* (nicht rein darstellbar) u. *Pentose* nachgewiesen. (Acta scholae med. Kioto 7. 463. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 491. Ref. ARNBECK.) OPP.

E. V. Lynn, Arnold Lehman und Russell Cain, *Das flüchtige Öl von Ledum groenlandicum*. Die frische ganze Pflanze gab mit Dampf von 275° dest. 0,013% Öl, die frischen Blätter 0,035%, entsprechend 0,1% vom Trockengewicht, während *Ledum palustre* 0,3—2% enthält. Der Geruch ist charakterist. u. citralähnlich, Farbe dunkelbernsteingelb, D.<sub>21,2</sub> 0,8998, n<sub>D</sub> = 1,4917, Kp. 166—310°, größte Fraktion 185—195°, Fraktion 295—305° ist blau (wohl azulenhaltig). Die bis 250° dest. Anteile hatten gemischt: D.<sub>21,4</sub> 0,8626, l. in W. 3,4%, Phenole 2,8%, Aldehyde 1,7%, [α]<sub>D</sub> = +1,21°. Gemischte Fraktionen 255—295°: D.<sub>21,4</sub> 0,8922, l. in W. 5%, Phenole 3,5%, Aldehyde 0,71%. Keine Fraktion gab feste Ausscheidung beim Abkühlen. Das Öl enthält wahrscheinlich Terpene u. Sesquiterpene u. wenig oder keine Diterpene. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 263—65. Univ. of Washington.) ROJAHN.

**Nenokichi Hirao**, *Über das Terpen und Sesquiterpen von Mitsubazeri*. (Vorl. Mitt.) *Mitsubazeri* ist die volkstümliche Bezeichnung für die zu den Umbelliferen gehörige u. als Küchenkraut benutzte Pflanze *Cryptotaenia japonica* Hassk. Das daraus gewonnene äth. Öl besteht aus einem niedriger sd. Terpen C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> u. einem höher sd. Sesquiterpen C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>. Ersteres nennt Vf. *Kryptolänen* (I), letzteres *Mitsubaen* (II). Beide, besonders II, besitzen den der Pflanze eigentümlichen Geruch. Sie liefern keine kristallisierten Bromide, Hydrochloride, Nitrosite oder Nitrosate. Nach der Mol.-Ref. u. der B. eines *Triozonids* enthält I drei Doppelbindungen, von denen zwei konjugiert sein müssen, da nur 2Br<sub>2</sub> (in Chlf.) addiert werden. Die Spaltung des Triozonids mit W. lieferte CO<sub>2</sub>, HCO<sub>2</sub>H, Aceton, Acetonperoxyd, Bernsteinsäure u. eine Carbonylverb. von bisher unbekannter Natur. Diese Befunde wären mit den drei nebenst.



Formeln vereinbar. Von diesen scheidet die letzte aus, da sie dem Myrcen zukommt, von dem I völlig verschieden ist. I muß also eine der beiden ersten Formeln besitzen. Das Fehlen der Oxal-

säure unter den Zers.-Prodd. des Ozonids ist wohl darauf zurückzuführen, daß sie von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> weiter oxydiert wird. — II enthält nach der Mol.-Ref. u. Br-Addition zwei Doppelbindungen. Beim Erhitzen mit S auf 180—220° (6 Stdn.) u. nachfolgender Vakuumdest. liefert es *Eudalin* (Pikrat, F. 90°), ist also ein Sesquiterpen vom Eudesmoltypus. Das Ozonid konnte wegen großer Zersetzlichkeit nicht zur Analyse gebracht werden, so daß die Anzahl der Doppelbindungen noch nicht definitiv feststeht. Bei der Zers. desselben mit W. wurden CO<sub>2</sub> u. HCO<sub>2</sub>H erhalten.

**Versuche.** Die lufttrockene Pflanze wurde mit Dampf dest., das Destillat ausgeäthert. Ausbeute an Rohöl 128 g aus 1125 kg frischer Pflanze: Mit dem Wachstum der Pflanze scheint der Gehalt an äth. Öl zuzunehmen. Dest. unter 12—15 mm ergab ca. 50% Fraktion 65—75° u. ca. 35% Fraktion 135—145°. — *Kryptolänen*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> (I), bewegliches Öl, Kp.<sub>15</sub> 67—68°, D.<sub>25</sub> 0,8128, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,47476. — *Triozonid*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>. Darst. in Chlf. mit ca. 5%ig. Ozon im CO<sub>2</sub>-Strom unter starker Kühlung. Fast farbloses, stechend riechendes Öl aus Essigester + PAc. — *Mitsubaen*, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> (II), gelbliches Öl, Kp.<sub>15</sub> 142—143°, D.<sub>25</sub> 0,9175, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,50381, [α]<sub>D</sub><sup>21,9</sup> = +8,31. — *Ozonid*, viscoses Öl aus Chlf. + PAc. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 74—79. Sendai, Univ.) LB.

**Susumu Hirai**, *Über die Purinbasen des Reiseimbryos*. Aus Reiseimbryonen lassen sich *Guanin*, *Adenin* u. *Hypoxanthin* in größerer, *Xanthin* in geringerer Menge darstellen. (Acta scholae med. Kioto 7. 459—62. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 491. Ref. ARNBECK.)

OPPENHEIMER.

**M. H. Carré**, *Chemische Studien zur Physiologie der Äpfel*. IV. *Untersuchungen über die Pektinbestandteile der Äpfel*. (III. vgl. ARCHBOLD, Ann. of botany 39. 109; C. 1925. II. 1768.) Vf. unterscheidet: 1. *Pektosen* (in W. unl. Verb. in den Zellwänden mit Cellulose vorkommend), 2. *Pektin* (in W. l., beim Zerfall von 1. entstehende Verb., die sich bei der Reife von Früchten bildet u. 8 Methylestergruppen enthalten soll), 3. *pektinige Säuren* (entstehen durch hydrolyt. Zerfall von 1 u. 2 in überreifen Früchten) u. 4. *Pektinsäure* (stabiles Spaltprod. von 1, 2 u. 3, enthält 8 freie Carboxylgruppen, die durch Abspaltung von Methylestergruppen entstehen. Quantitative Best.: Hydrolyse mit NaOH (1/100-n.), mit Essigsäure angesäuert, Fällung der Pektinsäure als unl. Ca-Salz mit CaCl<sub>2</sub>, Nd. abfiltriert, gewaschen u. bei 100° getrocknet. — Mit der Reife nehmen l-Pektine mehr u. mehr zu, bei Überreife setzt Spaltung ein u. entsprechende Abnahme. Bis zum Beginn der Überreife ist die Gesamtmenge der Pektinsubstanzen konstant, in weiteren Stadien nehmen sie ab, da Spaltprodd., wie Pentosen, Hexosen u. Galakturonsäure entstehen. Bei all diesen Umwandlungen spielen Enzyme eine große Rolle. (Ann. of botany 39. 811—39. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 491—92. London, Imp. coll. of Sc. a. Techn. Ref. WALTER.) OPP.

**Paul Picard**, *Über Violotosid, ein neues, aus Viola cornuta L. gewonnenes Glykosid des Salicylsäuremethylesters*. Vf. hat gefunden, daß *Viola gracilis* u. *Viola cornuta L.* ein Glykosid des *Salicylsäuremethylesters* enthalten, welches vom *Monotropitosid* (vgl. BRIDEL, Bull. de la soc. chim. biol. 5. 918; C. 1924. II. 1354) verschieden ist. Er nennt es daher *Violotosid*. Zu seiner Gewinnung wurde die zweitgenannte Pflanze mit sd. A. extrahiert, der Extrakt mit wss. Essigester ausgezogen, die wss. Lsg. mit  $\text{CaCO}_3$ , dann Bleiessig gereinigt, das Prod. schließlich aus Aceton + Ä. unkristallisiert. Erhalten nur 0,01 g aus 1 kg frischer Pflanze. Enthält 3,40%  $\text{H}_2\text{O}$ . F. 168,5° (bloc),  $[\alpha]_D = -35,18^\circ$  in W. ( $p = 0,1876$ ,  $v = 10$ ,  $l = 2$ ) oder  $-36,20^\circ$  für das wasserfreie Prod. Gibt mit Orcin-HCl die blauviolette Färbung der Pentosen. Spaltung mit sd. 3%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert 75,74% reduzierenden Zucker, also Red.-Index = 418. Der Salicylsäuregehalt wurde zu 31,14% gefunden. Zur fermentativen Spaltung wurden 0,5226 g in 100 ccm W. mit dem Ferment von *Cornus sanguinea L.* behandelt. Anfangsdrehung  $-0,378^\circ$ , Enddrehung  $+0,310^\circ$ . B. von 0,2140 g reduzierenden Zuckers (ausgedrückt in Glykose), also enzymolyt. Red.-Index 311. Das *Violotosid* besteht demnach wie das *Monotropitosid* aus je 1 Mol. Salicylsäuremethylester u. einer Hexopentose. Aber die Pentose ist nicht Xylose, sondern sehr wahrscheinlich *l-Arabinose*, u. diese scheint mit *Glykose* kombiniert zu sein. Der Zucker mußte also mit der *Vicianose* ident. sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1167—69.) LINDENBAUM.

**Zd. Klan**, *Über den variierenden Alkaloidgehalt von Hyoscyamus niger L.* Der Gehalt an Alkaloiden ist bei verschiedenen Pflanzen sehr verschieden, man findet aber bei üppig gewachsenen Exemplaren durchaus nicht mehr Alkaloide (in %) als bei kleineren Pflanzen. Pflanzen, die im ersten Jahre einen höheren %-Gehalt an Alkaloiden aufweisen, werden im zweiten Jahre alkaloidärmer u. umgekehrt, bei anderen ist der Unterschied in beiden Jahren kaum bemerkbar. Es bleibt zu untersuchen, ob diese großen Schwankungen auf die Bodenbeschaffenheit, Klima oder andere Ursachen zurückzuführen sind. (Časopis Československého Lékařnictva 5. 16—19. 33—37.) STOJANOVA.

**Ryo Murachi**, *Weitere Studien über die Zusammensetzung der Schimmelpilze*. Vergleich der auf 1. eiweißhaltiger (Bouillon) u. 2. eiweißfreier Kultur gewachsenen Pilze. Pilze von 1. sind reicher an anorgan. Salzen, reicher vor allem an Cl u. an Ca. Mit fortschreitendem Alter steigt der in W. l. Aschenanteil, der in W. u. verd. Säure unl. Anteil sinkt. K- u. Na-Gehalt bleibt, S-Gehalt ist gering, nimmt aber mit dem Alter zu.  $\text{PO}_4$  bildet einen Hauptbestandteil der Asche. Ca u. Mg scheinen sich im Pilzorganismus vertreten zu können. (Acta scholae med. Kioto 7. 423—31. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 337.) OPPENHEIMER.

### E<sub>3</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**Ph. Joyet-Lavergne**, *Über die Unterschiede der Oxydations-Reduktionspotentiale in den Sporen eines Schachtelhalms: Equisetum arvense*. Werden die Sporen dieses Schachtelhalms mit organ. Farbstoffen oder deren Leukobasen angefärbt, so nehmen sie eine ganz verschiedene Färbung an, u. zwar wird ein Teil nur schwach, ein anderer intensiver angefärbt. Mit den Leukobasen behandelte Sporen zeigen das gleiche Verhalten. Die schwach gefärbten Sporen sind in der Überzahl vorhanden. Sie haben ein geringeres Oxydation-Reduktionsvermögen ( $r_H$ ) u. sind ♀, während die anderen ♂ sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 980—82.) ENSZLIN.

**Carl Neuberg und Günther Gorr**, *Über die Bildung von Milchsäure durch die Zellen grüner Pflanzen*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 166. 482; C. 1926. I. 1824.) Nach einem Überblick über die bisherigen Befunde bei den Unterss. von Pflanzenzellen auf Milchsäure teilen Vf. ihre eigenen Unterss. an Erbsensamen mit, die das *Methylglyoxal* angreifende Ferment in reichem Maße besitzen. Das Ferment wandelt unter Luft-

abschluß in höchstens einem Tage 1—2 prom. Lsgg. des Methylglyoxalhydrats quantitativ in Milchsäure um. Einfluß von Bakterien war ausgeschlossen. 70—80% der theoret. möglichen Milchsäuremenge sind nachgewiesen worden, u. zwar lag die Säure in der rac. Form vor. Vff. erblicken in der leichten u. reichlichen B. von Milchsäure einen Anhalt dafür, daß die im Effekt der alkoh. Gärung sich schon verratende Fähigkeit der grünen Pflanzen zur Glykolyse unter bestimmten Bedingungen auch mit einer Ansammlung von Milchsäure zutage tritt, d. h. mit der Stabilisierung des Intermediärprod. Methylglyoxalhydrat, das sich in der Norm nicht anhäuft oder umlagert, sondern der Restitution unterliegt. Damit ergibt sich eine wesentliche Übereinstimmung im Grundtypus der Kohlenhydratumwandlung für die Zellen der grünen Pflanzen, der Tiere u. der Mikroorganismen. Im Erbsensamen speziell bestehen die beiden glykolyt. Fermentsysteme, das der alkoh. Zuckerspaltung (vgl. NEUBERG u. GOTTSCHALK, Biochem. Ztschr. 160. 256; C. 1925. II. 1452) u. das der Milchsäurebildung, nebeneinander. (Naturwissenschaften 14. 437—39. Berlin-Dahlem.) JOSEPHY.

J. G. Wood, *Selective Aufnahmen von Chlorionen und Wasseraufnahme durch die Blätter in der Gattung Atriplex*. NaCl macht 12—31% der Blatttrockensubstanz aus. Darauf beruht die hohe W.-Aufnahmefähigkeit. Da die Kulturböden nur 0,02—0,87% NaCl enthielten, muß den Wurzelhaaren u. Gewebszellen der genannten Arten eine selektive Permeabilität für Chloride zugeschrieben werden. (Austral. Journ. of exp. biol. a. med. 2. 45—56. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 493. Ref. HÖFLER.) OPP.

R. Combes, *Untersuchung über die herbstliche Wanderung der Stickstoffsubstanzen bei der Eiche, durch Analyse der ganzen Pflanzen*. Es werden die Blätter, Stiele, Zweige u. Äste der Eiche zu verschiedenen Zeiten auf ihren Gehalt an N<sub>2</sub>-Stoffen geprüft u. gefunden, daß die Blätter im Verlauf des herbstlichen Welkens über die Hälfte ihres Gehalts an N<sub>2</sub> verlieren. Die Stickstoffsubstanzen wandern in die lebenden Baumteile (Zweige, Äste) u. reichern sich dort an. Der Gesamtgehalt der Pflanze verändert sich während dieser Zeit nicht wesentlich, d. h. der prozentuale Gehalt an N<sub>2</sub> ist in den Pflanzen immer derselbe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 984 bis 987.) ENSZLIN.

Julius Stoklasa und J. Penkava, *Über den Chemismus des Zuckerabbaues in der lebenden Pflanzenzelle und den Einfluß der Radioaktivität auf die anaerobe Atmung der Pflanzenorganismen*. Unter Mitwirkung von J. Bareš, V. Černý, J. Eger, Felix M. Štrupl u. V. Vrbensky. (Vgl. STOKLASA, Dtsch. med. Wehschr. 51. 1057; C. 1925. II. 1065.) Nach Anführung u. Erörterung der eigenen u. sonstigen Forschungen auf diesem Gebiete wird über neue Verss. mit sorgfältig ausgearbeiteter u. in allen Einzelheiten geschilderter Methodik berichtet. Sie begründen im ganzen die Ansicht, daß bei dem anoxybiot. Kohlenhydratabbau als erstes intermediäres Prod. Milchsäure entsteht. Aus dieser bilden sich weiter A. u. CO<sub>2</sub>, aus dem A. Acetaldehyd u. aus diesem Essigsäure, deren B. hier zum ersten Male festgestellt wird. Diese Prozesse gehen bei 26° schon in 24 Stdn. vor sich. Der Abbau der Milchsäure zu A. u. CO<sub>2</sub> erfolgt durch von den Vff. isolierte glucolyt. Enzyme, ebenso durch die vom Ra produzierten β- u. γ-Strahlen. Der Prozeß spielt sich also ähnlich ab wie die von EULER, LINDBERG u. DALSTRÖM beschriebene Zers. der Glucose durch ultraviolette Strahlen. Die B. von A. aus CH<sub>3</sub>·CHO durch Dismutation wird nicht von der Hand gewiesen, spielt aber eine untergeordnete Rolle. Die B. von CH<sub>3</sub>·CHO aus A. u. von CH<sub>3</sub>·COOH aus jenem geht unter Einw. von paramagnet. Fe vor sich. Während des ganzen anoxybiot. Kohlenhydratumsatzes in der Zelle spielen sich reduktive u. oxydative Phasen ab, so daß man mit NEUBERG u. MEYERHOF Teile der Gärungsprozesse als Oxydoredd. bezeichnen kann.

Das Studium des Einflusses von α-, β- u. γ-Strahlen auf den anaeroben Stoffwechsel der höheren Pflanzen u. seine Beziehung zur alkoh. Gärung zeigte, daß die einzelnen

Strahlungen des Ra spezif. Rkk. u. Wrkgg. hervorrufen.  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen unterstützen den anaeroben Stoffwechsel ungemein u. steigern die Produktion von A.,  $\alpha$ -Strahlen vermindern diese wesentlich, steigern aber die Menge des CO<sub>2</sub>, sie bewirken eine oxydative Phase bei dem enzymat. Abbau der Hexosen. Schon außerordentlich kleine Ra-Mengen können in der chlorophyllfreien Zelle höherer Pflanzen reduktive u. oxydative Phasen durch  $\beta$ - bzw.  $\alpha$ -Strahlen hervorrufen. Im Zusammenhange damit wird die Bedeutung des K u. des Fe für das Pflanzenwachstum erörtert. (Chemie d. Zelle u. Gewebe 12. 362—433. Prag, Staatl. Radiolog. Inst.) SPIEGEL.

**Hugo Kaho**, *Orientierende Versuche über die stimulierende Wirkung einiger Salze auf das Wachstum der Getreidepflanzen*. Vf. versucht, durch systemat. Verss. die unklaren Vorstellungen, die bisher über die Wachstumsstimulation bestehen, zu beseitigen. Er benutzt Weizenkörner, die er mit einer großen Anzahl von Neutralsalzen beizte. In der Hauptsache verwendete er Kaliumsalze, deren die Quellung fördernde Wrkg. bekannt ist, ferner auch Schwermetallsalze u. Salze der alkal. Erden. Als Kontrolle diente reines W., das in den meisten Fällen die bei weitem günstigste Wrkg. ausübte. Nächst dem W. kommen alle Kalisalze, die Art der Anionen scheint keine ausschlaggebende Rolle zu spielen. Die Erdalkalisalze, wie die Schwermetallsalze übten mit Ausnahme von Mangansalzen prakt. keine wachstumsstimulierende Wrkg. aus. Werden Kalisalze im Gemisch mit anderen Salzen angewandt, so konnte man fast stets eine die Quellung hemmende Wrkg. beobachten. (Acta et Comment. Univ. Dorpatensis 8. A VIII. 7. 17 Seiten. 1925. Tartu, Univ., Pflanzenphysiolog. Labor.) HAASE.

**E. Hiltner**, *Störungen gesunden Pflanzenwachstums durch unausgeglichene Ernährung*. CO<sub>2</sub>-Assimilation u. Nährstoffaufnahme müssen im Einklang stehen. („Kohlensäure-Mineralstoffgesetz“.) Durch Zusatz von C läßt sich die schädliche Wrkg. einer Überdüngung ausgleichen. Verss. mit Erlen u. Sojabohnen machen sehr wahrscheinlich, daß die Knöllchenbakterien auch einen Schutz gegen unausgeglichene Nährstoffaufnahme darstellen. (Fortschr. d. Landwirtschaft 1. 329—37. München, Bayr. Land-Anst. f. Pflz.) TRÉNEL.

**Kurt Noack**, *Photochemische Wirkungen des Chlorophylls*. Die Fluorescenz des Chlorophylls, die auch in den protoplasm. Chloroplasten besteht, erscheint dem Vf. als Ausgangspunkt für eine chem. Behandlung der Assimilation. Durch das folgende wird gezeigt, daß das Chlorophyll sowohl in vitro als auch in der lebenden Zelle bei Belichtung sauerstoffaktivierende Eigenschaften besitzt, die mit seiner Fluorescenz zusammenhängen. Nachdem an Modellverss. das Verh. von Benzidin als Sauerstoff-acceptor gegen belichtete, fluoreszierende organ. Farbstoffe, als solcher wurde Eosin-natrium gewählt, untersucht worden war (vgl. weiter unten), wurde die photooxydative Wrkg. des Chlorophylls, das teils in chem. reinen Präparaten, teils als Rohprod. verwandt wurde, untersucht. Sämtliche fluoreszierenden Chlorophyllfarbstoffe, auch das künstlich hergestellte Methyl- u. Äthylchlorophyllid, bewirkten in Mengen von 1:500 000 die Photooxydation des in Methylalkohol gel. Benzidins zur höheren Oxydationsstufe, so daß die Lsgg. nach halbst. Belichtung stark braunrot gefärbt waren. Zusatz von Fe(II)-Salzen beschleunigte die Rk. Mit dem in organ. Lösungsm. nicht fluoreszierenden Kupferchlorophyll wurde auch keine Photooxydation des Benzidins erhalten, ebenso wenig mit gewöhnlichem Chlorophyll in wss. Lsg., in der es kolloidal gel. ist u. nicht fluoresciert. Somit ist die photooxydative Wrkg. der Chlorophyllfarbstoffe mit ihrer Fluorescenz zwangsläufig verbunden. Vf. zeigt weiter, daß dem Chlorophyll auch im Chloroplasten photooxydative Wirksamkeit zukommt, wenigstens soweit es sich um tote oder durch die Behandlung mit dem nicht unschädlichen Benzidin alterierte Chloroplasten handelt. Im Zusammenhang damit steht das Ausbleichen des Chlorophylls in organ. Lösungsm., in denen es fluoresciert, u. in toten Blättern bei Belichtung, während die grüne Farbe bei Ggw. von neutralem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> auch bei Belichtung er-

halten bleibt. Auch hier handelt es sich um eine Photooxydation, bei der das Chlorophyll selbst als Acceptor dient, u. zwar so, daß seine photooxydative Energie auf  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  unter Erhaltung des Farbstoffs abgelenkt werden kann, wie das auch bei der Chloroplastenbelichtung in Ggw. von Benzidin der Fall ist. Quantitativ wurde dieser Vorgang an dem durch Abbrühen abgetöteten Wassermos *Fontinalis*, das fast ausschließlich aus grünen Blättern besteht, untersucht. Dabei ergab sich, daß die Ausbleichung des Chlorophylls keine vollständige Oxydation zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , W. u.  $\text{MgO}$  darstellen kann. — Der nächste Schritt der Unters. erstreckt sich auf lebende Blätter. Hier ergab sich aus Verss., in denen die Assimilation entweder durch Kohlensäureentzug oder durch *Phenylurethan* oder *schweflige Säure* gehemmt wurde, daß unabhängig von der Art der Assimilationssistierung die von ihrem n. Endacceptor, der Kohlensäure, abgelenkte photochem. Energie des Chlorophylls eine photooxydative Wrkg. auf das Protoplasma u. die Chloroplastenfarbstoffe selbst ausübt. Ferner ist dadurch die gegenüber belichteten grünen Pflanzen besonders hohe Giftigkeit der schwefligen Säure in dem Sinne erklärt, daß die Ursache des Absterbens u. Ausbleichens keine direkte Wrkg. der schwefligen Säure, sondern eine Folgeerscheinung der durch diese bewirkten Assimulationshemmung darstellt. Diese Befunde weisen auf die Beteiligung von Schwermetallsalzen an der Assimilation hin, erstens weil in den Verss. in vitro eine starke Beschleunigung der Photooxydation mit dem auch in den Chloroplasten nachgewiesenen Eisen wie auch mit Mangan erzielt wurde, zweitens weil die Assimulationshemmung durch  $\text{SO}_2$  auf Hemmung einer Schwermetallkatalyse zurückzuführen sein wird. Für die letzte Annahme spricht die Tatsache, daß die beschleunigende Wrkg. von  $\frac{1}{20000}$  Mol. Ferroammoniumsulfat auf die Benzidinoxidation mittels belichteten Eosins durch  $\frac{1}{800}$  Mol.  $\text{NaHSO}_3$  vollständig, durch  $\frac{1}{1600}$  bis  $\frac{1}{12800}$  Mol. teilweise gehemmt werden kann. — Weiter zeigte sich bei Belichtungsverss. in vitro, daß die Carotinoide als Acceptor für die photooxydative Energie des Chlorophylls dienen können. Man kann daher vermuten, daß auch unter den natürlichen Verhältnissen in der Carotinoiden Oxydationspuffer gegeben sind, denen die Abfangung der photochem. Energie des Chlorophylls bei Störung des n. Gleichgewichts der Außenfaktoren, d. h. bei etwaigem Lichtüberfluß gegenüber der verfügbaren  $\text{CO}_2$ , zufällt.

Verh. von Benzidin als Acceptor gegenüber belichtetem Eosinatrium. Wird eine gesätt. wss. Benzidinlsg. in Ggw. einer Eosinmenge von 1 : 30000 stark belichtet, so bräunt sich die Lsg. allmählich; bei Zusatz von z. B.  $0,03\%$   $\text{MnCl}_2$  oder  $\text{MnSO}_4$  tritt in wenigen Min. eine dunkelviolette Braunfärbung mit darauffolgender Ausfällung violetter Flocken auf. Mn-Salze allein sind ohne Wrkg., ebensowenig findet im Dunkeln eine Rk. statt. Die bei der photooxydativen Einw. von Eosin auf Benzidin gebildeten Prodd. gehen über die Oxydationsstufe des Benzidinblaus hinaus, wahrscheinlich entstehen Stoffe nach Art des Diphenochinondiimins (vgl. MADELUNG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 626 [1911]). Durch Zusatz eines beliebigen Halogensalzes läßt sich die beschleunigte Photooxydation auch genau zur Benzidinblaustufe führen. Nach weiterer Belichtung geht das Benzidinblau in das genannte violette Oxydationsprod. über. — An Stelle von Mn(II)-Salzen bewirken auch Fe(II)- u. Cu-Salze eine Beschleunigung der Photooxydation. Während jedoch bei den Mn-Salzen ungefähr Proportionalität zwischen katalyt. Wrkg. u. Salzmenge (mit einer unteren Grenzdosis) in Ggw. von  $6-8\%$   $\text{MgCl}_2$  besteht, bewirken bei den Fe-Salzen nur ganz geringe Mengen in Ggw. von  $\text{MgCl}_2$  starke Benzidinblaubildung; größere Fe-Mengen wirken sogar hemmend.  $\text{CuSO}_4$  gab in Ggw. von  $\text{MgCl}_2$  ohne weiteres Benzidinblaubildung als Dunkelrk. u. zwar herab bis zu einer Cu-Menge von  $\frac{1}{400000}$  Mol. Cu pro l. Kleinere Mengen gaben keine Dunkelrk., jedoch ließ sich mit ihnen nach Eosinzusatz u. Belichtung Benzidinblaubildung bis herab zu  $\frac{1}{400000000}$  Mol. Cu pro l erzielen. Ähnliche Unterschiede wurden von TOMASCHEK (Ann. der Physik [4] 65. 189; C. 1921. III. 854) u. TIEDE u. REINICKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 666;

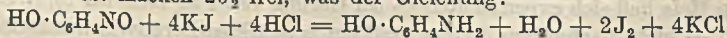
C. 1923. I. 1306) bei der Aktivierung der Phosphoreszenz von Zinksulfid- u. Erdalkaliphosphoren durch Mn, Fe u. Cu gefunden. Demnach besteht eine Parallele zwischen Beschleunigung der Photooxydation fluoreszierender Farbstoffe u. Aktivierung der Phosphoreszenz von Phosphoren, auf die POHL u. GUDDEN den Vf. aufmerksam gemacht haben. (Naturwissenschaften 14. 383—89. Erlangen.) JOSEPHY.

R. H. Dastur, *Die Beziehung zwischen Wassergehalt und Photosynthese*. Zwischen W.-Gehalt u. CO<sub>2</sub>-Assimilation der Blätter verschiedener Pflanzenarten bestehen, wie aus Bestrahlungsvors. hervorgeht, gesetzmäßige Beziehungen. (Ann. of botany 39. 769—86; Ber. ges. Physiol. 34. 493. Ref. ARNBECK.) OPPENHEIMER.

Jaan Port, *Über die Wirkung der Neutralsalze auf das Durchdringen der OH<sup>-</sup>-Ionen durch das Pflanzenplasma*. II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 166. 105; C. 1926. I. 1822.) Die Verss. wurden an Kronblättern von Viola tricolor ausgeführt. Das Durchdringungsvermögen der OH-Ionen durch das Plasma war bei gleichem p<sub>H</sub>-Wert, bei NH<sub>4</sub>OH u. bei CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>OH ident. unter der Einw. der benutzten Neutralsalze. Die NH<sub>4</sub>-Salze fördern bei den genannten schwachen Basen das Eindringen in das Plasma nach der Anionenreihe: CNS, NO<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>4</sub>; trotzdem diese Salze den p<sub>H</sub>-Wert stark herabsetzen. Die Alkali- u. die Mg- wie Ca-Salze hemmen stark das Eindringen. Ferner konnte festgestellt werden, daß alle Salze einer Gruppe bei gleichem p<sub>H</sub>-Werte stets gleich wirkten. — Anders war die Wrkg. der Neutralsalze bei Verwendung von KOH. Nur Mg-Salze hemmen das Eindringen der OH-Ionen, alle anderen Salze fördern mehr oder weniger stark. (Biochem. Ztschr. 170. 377—85. Tartu (Dorpat), Pflanzenphysiolog. Labor.) HAASE.

Norma E. Pfeiffer, *Mikrochemische und morphologische Studien über den Einfluß des Lichtes auf die Pflanzen*. Die Verss. wurden an verschiedenen Tomatenarten durchgeführt. Untersucht wurden die Früchte, die Blätter u. die Stengel. Bei kurzer Belichtung ergab sich, daß nur wenig Kohlehydrat u. wenig Eiweiß gebildet worden war, ebenso war das Gesamtwachstum geringer. Bei längerer Belichtung nahmen die Kohlehydratreserven erheblich zu, aber die Eiweißproduktion wie die Gewebeproduktion nahm nicht im gleichen Ausmaße zu. Die stärkste Entwicklung war bei einer Belichtungsdauer von 12 Stunden erreicht, bei 17-std. Einw. waren bereits wesentliche Schädigungen zu bemerken. Bei fortdauernder Belichtung werden die Blätter dünner u. die Assimilationsfähigkeit derselben läßt merklich nach. Für die Wurzeln scheint in groben Zügen dasselbe zu gelten wie für die in der Luft befindlichen Teile. (Botanical Gazette 81. 173—95. Yonkers [N. Y.]) HAASE.

E. A. Cooper und G. E. Forstner, *Die baktericide Wirkung der Nitrosoverbindungen*. (Vgl. Biochemical Journ. 18. 941; C. 1925. I. 104.) Aromat. Nitrosoverb. greifen B. coli wesentlich leichter an, als B. fluorescens liquefaciens bzw. B. fluorescens non-liquefaciens, während die Phenole vorwiegend die letzteren angreifen. Nitrosoanilin reagiert chem. mit Globulin, WITTES Pepton, Gelatine u. Albumin, wobei sich die Rk. durch Titration mit Titantrichlorid verfolgen läßt. Nitrosophenol gibt mit einer Reihe von Proteinen, Aminosäuren u. Biuret Farbrkk. chem. Natur, von Nucleinsäuren wird die Verb. aus wss. Lsg. absorbiert. Das Nitrosophenol läßt sich wie folgt quantitativ bestimmen. Eine frisch bereitete Lsg. von 10 ccm 10% KJ u. 10 ccm konz. HCl wird zu 10 ccm der zu titrierenden alkoh. oder wss. Lsg. gegeben, 10 Min. aufbewahrt u. das freie Jod mit Thiosulfat u. Stärke titriert. Die Titration läßt sich in Lsgg. von 0,05—10% Nitrosophenol ausführen u. ist auf ca. 1% genau. 1 Mol. Nitrosoverb. machen 2 J<sub>2</sub> frei, was der Gleichung:



entsprechen würde. Die Verss. sprechen für eine chem. Grundlage der baktericiden Wrkg. der Nitrosoverb. im Gegensatz zu der phys.-chem. Wirkungsweise der phenol. Desinfektionsmittel. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 94—96. Birmingham, Univ.) TAU.

**Waldemar Gohs**, *Eine neue Theorie der Bakteriophagenwirkung und ihre Beziehung zu Immunität, Anaphylaxie und Verdauung*. IV. Mitt. *Theorie der Anaphylaxie*. (III. vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 45. 413; C. 1926. I. 1824.) (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I 47. 1—16. Wien.) SP.

**Melchiorre Declich**, *Zur Biochemie der Meningokokken*. Synthet. Nährböden gaben bei Züchtung der Meningokokken keine gleichmäßigen Resultate. Vf. bevorzugt einen vereinfachten KUTSCHER-Agar. Unter den für üppiges Wachstum wesentlichen Faktoren wird der Zusatz nativer Eiweißkörper, z. B. von Ascites, der aber vollkommen frei von Galle sein muß, hervorgehoben, ferner Feuchtigkeits- u. Alkalinitätsgrad des Nährbodens. Die gewöhnlich leichte Isolierung der Meningokokken aus Cerebrospinalfl. kann durch Mischinfektion kompliziert werden; man kann dann zur Differenzierung die Zuckernährböden von v. LINGELSHAIM oder die Blutagarplatten nach ZEISSLER u. GASSNER verwenden. Eine Konservierung der Meningokokken scheint mittels einer mit Bierhefeextrakt u. Ascitesfl. bereiteten weichen Gelatine zu gelingen, die zur Erhaltung von Anaerobiose mit Paraffinöl überschichtet wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. 98. 354—69. Florenz, Univ.) SP.

**I. Minkewitsch und I. Zuckermann**, *Zur Kenntnis des Haemotoxins von Bac. mesentericus vulgatus*. 5 ccm Bouillon wurden mit 0,25 ccm defibriniertem Kaninchenblut u. 0,25 ccm gewaschenen roten Blutkörperchen versetzt u. mit *Bac. mesentericus vulgatus* besät. Man bestimmte die Zeit bis zum Farbenschlag ins Olivengrün bezw. schätzte den Hämolysegrad zu verschiedenen Zeiten. Die Hämolyse verläuft rascher bei höheren (bis 45°) Temp. u. in festen Nährböden. Das hämolyt. Ferment ist thermostabil (30 Min. bei 100°), filtrierbar (durch Chamberland-Pasteurische Kerze), erzeugt im Kaninchen kein Antihämolyisin. — Die hämolyt. Wrkg. der Filtrate wird nicht durch ihre Alkalinität bedingt. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. 25. 261—66. 1925. St. Petersburg, Inst. f. exp. Med.)

BIKERMAN.

**Hans Fischer und Hans Hilmer**, *Über Koproporphyrinsynthese durch Hefe und ihre Beeinflussung*. IV. Mitt. (III. Mitt. vgl. H. FISCHER u. FINK, Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 243; C. 1926. I. 1826.) Mit Verss. von Lindner u. Pützer. Eine Hefekultur, die reichlich Koproporphyrin gebildet hatte, erzeugte nach Abdekantierung in porphyrinfreien Nährböden bei Ggw. von Fe-Salzen Häm in. Brauerei- u. Bäckerhefe verhielten sich ähnlich. Koprophäm in ließ sich nicht feststellen. In einem Pyridinextrakt frisch getrockneter Gerste läßt sich bei sofortiger Unters. das Hämochromogenspektrum feststellen. Destilliert man jedoch das Pyridin ab, so tritt ein brauner Farbstoff auf, der nicht mehr in enger Beziehung zum Hämochromogen steht. Bei der Behandlung des Hämochromogens mit  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ -Eg. konnte einmal das Koproporphyrinspektrum nachgewiesen werden. Auch bei der Extraktion von gekeimter Gerste mit Eg. ließ sich Porphyrin — Kämmerers oder Koproporphyrin — nachweisen. In der keimenden Gerste u. zwar hauptsächlich in den Wurzeln findet sich primär wahrscheinlich das Häm in. Vff. glauben, daß in n. Hefe neben dem Häm in Koproporphyrin in geringer Menge erzeugt wird, bei der künstlichen Fortzüchtung tritt dann die Häm in-synthese in den Hintergrund. Es erfolgt fast ausschließlich B. von Koproporphyrin. Es bestünden somit analoge Verhältnisse wie beim Porphyrinuriker. In Bestätigung früherer Verss. konnte aus autolyzierter Hefe Koproporphyrin als Ester krystallisiert werden. Die Isolierung gelang schon aus 1 kg Hefe. Der spektr. nachweisbare Koproporphyringehalt von frischer Hefe ist jedoch zu gering, um eine Isolierung zu gestatten. Die mögliche B. von Koproporphyrin aus Häm in der autolyzierten Hefe ließ sich experimentell — bei Gärung von 1 kg Hefe bei Ggw. von Blutfarbstoff — nicht nachweisen, indem wohl ein verstärktes Porphyrinspektrum auftrat, Koproporphyrin aber nicht krystallisiert werden konnte. Diese Tatsache deutet demnach auf das V. von den mit Koproporphyrin spektr. ähnlichen, mit ihm jedoch nicht ident. Porphyrinen, wie sie auch bei der alkal. Blutfäulnis vorkommen (H. FISCHER,



HILMER, LINDNER u. PÜTZER, *Ztschr. f. physiol. Ch.* 150. 44; C. 1926. I. 1429). Daß das Cytochrom KEILINS eine Vorstufe des bei der Hefeautolyse entstehenden Koproporphyrins ist, halten Vff. für möglich, jedoch nicht für erwiesen. In 1 l Bier läßt sich die Anwesenheit von Koproporphyrin feststellen, Protoporphyrin u. Hämin nicht regelmäßig. 500 g Weizenmehl lieferten ein auf Koproporphyrin stimmendes Spektrum. In autolytierten Regenwürmern fand sich kein Koproporphyrin, jedoch n. Blutfarbstoff. Tigerkot ergab Kämmerers u. Koproporphyrin, Blut von Ringelnattern gewöhnliches Hämin. Bei fleischloser Kost geht der Porphyringehalt des Harns stark herunter, ohne ganz zu verschwinden. Nach Einnahme von rohem Fleisch trat stets eine Zunahme ein, ebenso nach Einnahme von Blut. Das Koproporphyrin entstammt jedoch nicht dem Blutfarbstoff, sondern wahrscheinlich dem Serum, da auch dieses eine Zunahme des Koproporphyrins herbeiführt. Nach Eingabe von Koproporphyrin gelangt der Farbstoff vom 2. Tage an im Harn zur Ausscheidung. Nach Eingabe von 300 g Spinat ergab sich eine intensive Vermehrung des Porphyrins. Aus gefaulter menschlicher Lunge ließ sich kein Koproporphyrin krystallisieren, nur amorphes Porphyrin mit spektr. Werten des Hämato- bzw. Koproporphyrins. Bei perniciosen Anämien trat Koproporphyrin im Harn u. Kot meist vermehrt auf. (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 153. 167—214. München, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

Viktor Bermann und Emil Kulp, *Phosphorsäure im Gärungsprozeß*. Vorläufige Mitteilung. Im Anfang der Gärung entsteht aus Glucose u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> der Ester u. bleibt während der ganzen Zeit der Gärung vorhanden. Die Assimilation des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durch die Hefezelle verläuft nicht regelmäßig, wie aus einem Diagramm ersichtlich ist. (*Chemické Listy* 19. 79—82.) STOJANOVÁ.

Emil Aberhalden, *Weitere Studien über die durch Trockenhefe herbeigeführte alkoholische Gärung*. Die Verss. ergeben, daß bisher kein Beweis dafür vorliegt, daß Trockenhefe Zucker vergären kann, ohne daß lebensfähige Zellen vorhanden sind. (*Fermentforschung* 8. 574—78. Halle, Univ.) HESSE.

Herbert Davenport Kay, *Mitteilung über die Veränderung in den Endprodukten bakterieller Gärung als Folge vermehrten gebundenen Sauerstoffs im Substrat*. Es wurde festgestellt, daß auch die Oxydationsprodd. der Zucker, Gluconsäure, Glucuronsäure u. Zuckersäure durch viele Organismen der Coli-Typhusgruppe leicht vergoren werden. Dabei sind qualitativ die durch *B. coli communis* (I) u. *B. lactis aerogenes* (II) erzeugten Prodd. derselben Art wie bei Vergärung von Glucose oder Mannit, quantitativ zeigen sich aber erhebliche Unterschiede je nach der chem. Natur des Substrats. Mit wachsendem O-Gehalt desselben sinkt die Erzeugung von A. unter Zunahme von Essigsäure u. Bernsteinsäure. Vom ersten werden bei Fehlen einer —CH(OH)·CH<sub>2</sub>OH-Gruppe nur noch Spuren gefunden. Die B. von Milchsäure zeigt Unregelmäßigkeiten. Ihr Maximum trat bei I mit Glucose ein, bei II erst mit Gluconsäure. Acetylmethylcarbinol wurde durch II aus Zuckersäure nicht mehr gebildet. Intermediäre B. eines nicht reduzierenden Kohlenhydrats, die mit I bei Glucose auftritt, ließ sich bei Gluconsäure nicht feststellen. Ggw. von Pepton im Substrat modifiziert die Mengen der Endprodd. erheblich. (*Biochemical Journ.* 20. 321—29. London, LISTER Inst.) SPIEGEL.

Emil Aberhalden, *Über den Einfluß von Piperazinen und Piperazinderivaten auf die Vergärung von Traubenzucker durch Hefe*. Um die Frage zu prüfen, ob Piperazine als wirksames Prinzip der Vitamine in Frage kommen, wurde die Einw. dieser Körper auf die alkoh. Gärung studiert. Es ergab sich, daß die Gärung durch Piperazin, Dimethylpiperazin u. Leucylpiperazin gefördert wird. (*Fermentforschung* 8. 530—32. Halle, Univ.) HESSE.

L. Rosenow, *Einige physikalisch-chemische Versuche über die Wirkung organo-therapeutischer Präparate auf die alkoholische Gärung*. Die früher (*Biochemical Journ.* 160. 269; C. 1925. II. 1992) gemachte Beobachtung, daß der Einfluß des Thyreoidins auf die alkoh. Gärung durch den I. Teil des Präparates hervorgerufen wird, veranlaßte

zu einer Unters. des Elektrolytgehaltes der Präparate. Untersucht wurde die spezif. Leitfähigkeit der Wassereextrakte, aus der sich ergab, daß Thyreoidin-POHL, Thyrocoerin u. Thyreocodin-ARMOUR Elektrolyte enthalten u. daß die Förderung der Gärfähigkeit dem Gehalt an Elektrolyten parallel geht. (Fermentforschung 8. 533—36. Minsk, [Weißrußland] Staatsuniv.) HESSE.

**M. Rosenblatt und A. (J.) March**, *Über die Wirkung des Mangans auf die alkoholische Gärung*. Bei der Beobachtung des Einflusses von geringen Mengen Mn auf die Alkoholgärung in Anwesenheit von verschiedenen Heferassen (Bäckerei-, Wein-, Bier- u. Cidrehefen), sowie auch ohne lebendige Hefe (Mazerationsaft nach LEBDEW) stellte es sich heraus, daß das Mn im allgemeinen nicht stimulierend wirkte, sondern in vielen Fällen sogar hemmend. Das Mn wurde in Form von Nitrat u. Sulfat zu den sterilisierten Lsgg. hinzugegeben. Der Verlauf der Gärung wurde durch Wägung des entwichenen CO<sub>2</sub> bestimmt. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurde die Gärung unterbrochen, u. zwar in allen angesetzten Proben gleichzeitig, u. dann wurde der restliche Zucker bestimmt. Ferner wurde der Einfluß der Konz. von zuckerigem Substrat auf die Wrkg. des katalyt. Metalles untersucht u. gefunden, daß von einer aktivierenden Wrkg. des Mn bei höheren Zuckerkonz. wenig beobachtet werden konnte, eher eine hemmende Wrkg. Der Zucker scheint nach Ansichten der Vff. einen regulierenden Einfluß auf die Wrkkg. des katalysierenden Metalles auszuüben. Eine Deutung der Verss. im Anschluß an analoge Beobachtungen wird gegeben. (Biochem. Ztschr. 170. 344—54. Journ. Chimique de l'Ukraine 2. Techn. Teil. 50—64. Odessa, Technikum für angew. Chem.) HAASE.

**Fred Berry und Leo F. Ey**, *Untersuchungen über Milchzucker vergärende Bakterien*. Das Fehlen von Glicidern der Coligruppe, die gegen Methylrot positiv, bei der Rk. von VOGES-PROSKAUER positiv sich verhalten, in Grundwasser ist ein Zeichen für dessen gute Beschaffenheit, ihre Ggw. kann aber nicht als schlüssiger Beweis für fäkale Verunreinigung betrachtet werden. Diese Rkk. haben daher für die Beurteilung von Brunnenwässern nur sehr beschränkte Bedeutung. (Amer. Journ. Publ. Health 16. 494—99. Columbus [O.], Ohio State Dep. of Health.) SPIEGEL.

**Carlos A. Sagastume**, *Eigenschaften einer neuen Hefe*. Die als „*Saccharomyces Citrullicola*“ bezeichnete Bakterienart, deren Eigenschaften genauer beschrieben sind, zeichnet sich dadurch aus, daß sie gegen große Schwankungen des pH-Wertes (3,5—8,4) ihres Nährbodens unempfindlich ist. Sie entwickelt sich auf pepton-, glukose-, saccharoschaltigen Stoffen zwischen 7 u. 49°; Licht u. photodynam. Sensibilisatoren begünstigen die Entw. der Kulturen. Gegen Antiseptika ist *Sacch. Citrullicola* sehr widerstandsfähig, sie vergärt Glucose langsam, aber nicht Saccharose, Lactose, Lävulose oder andere Zucker. (Anales Asoc. Quim. Argentina 13. 440—43. 1925.) HANTKE.

#### E<sub>4</sub>. Tierchemie.

**Harold John Channon**, *Die biologische Bedeutung des unverseifbaren Bestandteiles von Ölen*. I. *Versuche mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff, Squalen (Spinacen)*. Squalen, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>, wird von Ratten aus der Nahrung teilweise resorbiert. Dadurch steigt die Menge unverseifbarer Substanz in der Leber bis zum 2,6-fachen der Norm, die Menge des Cholesterins darin um ca. 100%. Das Squalen kann in Form seines HCl-Anlagerungsprod. aus den Lebern isoliert werden. Seine Menge u. die des Cholesterins genügen aber nicht völlig, um die Vermehrung des Unverseifbaren zu erklären. Die physiol. Bedeutung dieser Beobachtungen wird erörtert. Üble Wrkkg. hatte die Verfütterung von Squalen bei der Ratte nicht. (Biochemical Journ. 20. 400—08.) SPIEGEL.

**Harold John Channon und Guy Frederic Marrian**, *Die biologische Bedeutung des unverseifbaren Bestandteiles von Ölen*. II. *Ein in der Säugetierleber vorhandener nicht identifizierter Kohlenwasserstoff*. (I. vgl. vorst. Ref.) Den Vff. gelang der Nachweis eines hoch ungesätt. KW-stoffs in der Leber von Mensch, Rind, Schaf, Pferd u. Schwein.

In reinem Zustande wurde er noch nicht erhalten, da er unter 2 mm Druck nicht unzers. dest. Es wurden ein krystallin. *Hydrochlorid* vom F. 128° mit ca. 31% Cl u. ein festes, in Ä. unl. *Bromid* mit ca. 68% Br erhalten. Vom Squalen erscheint der KW-stoff danach verschieden. (Biochemical Journ. 20. 409—18. London, Univ. Coll.) SPIEGEL

N. Troensegaard und B. Koudahl, *Die Acetylierung der Proteine des Blutes* VII. (VI. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 142. 35; C. 1925. I. 2008.) Die verschiedenen Proteine geben bei der Acetylierung sehr verschiedene Ausbeuten der vom Acetylprotein losgel. u. von den Vff. als „Acetylbasen“ bezeichneten Fraktion. Die größten Ausbeuten liefern die Proteine des Blutes, besonders *Globin* u. *Globulin*. Die Acetylierung erfolgt in 2 Stufen: 1. durch längeres Erwärmen mit Eg. +  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , 2. durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat. Zur Beschleunigung des 1. Vorganges wird HBr zugesetzt. Nach der 1. Acetylierung werden die in Ä. l. Basen extrahiert, da die gebildete HCl zerstörend einwirkt. Die Acetylbasen werden nach den Lösungsmm. als PAe.,  $\text{CS}_2$ -, Ä.-, Bzl.- u. Chlf.-Basen bezeichnet. Die in % des Gesamt-N ausgedrückten maximalen Ausbeuten an Acetylbasen verteilen sich bei den verschiedenen Proteinen wie folgt:

	PAe.	$\text{CS}_2$	Ä.	Bzl.	Chlf.
Globin . . . . .	4	23	9	13	51
Serum-Globuline . . . .	6,7	18	10	26	39,3
Serum-Albumin . . . . .	6	13	8	26	47
Gliadin . . . . .	0,2	6	3	24	67
Gelatine . . . . .	0,4	3	3	13	80,6

Der in Chlf. gel. Anteil ist das *Acetylprotein* u. als Differenz von der abgespaltenen Basenmenge berechnet. *Fibrin* gab eine ähnliche Verteilung wie Globuline. Einzelheiten über die Durchführung der Acetylierung u. die Extraktion vgl. Original. Die PAe.-,  $\text{CS}_2$ - u. Ä.-Fraktionen können durch Vakuumdest. gereinigt werden. Bis 25% des Gesamt-N der Proteine sind so destillierbar. Die PAe.-Fraktionen sind alle destillierbar. Die  $\text{CS}_2$ - u. Ä.-Fraktionen enthalten dagegen einen nicht destillierbaren Anteil. Von den bei verschiedenen Tempp. abgetrennten Fraktionen wurde der N-, C-, H- u. O-Gehalt, die Acetylzahl u. das Mol.-Gew. bestimmt. Hierüber, sowie über die errechneten Formeln vgl. die tabellar. Zusammenstellung im Original. Die *Acetylbasen* haben einen ungesätt. heterocycl. Charakter. Mit Alkali entstehen Basen von pfefferminzartigem Geruch.  $\text{KMnO}_4$  wird bei sodaalkal. Rk. sofort entfarbt. Mit  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{HCl}$  starko Farbrk. Mit Titansäure in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Phenolreagens) Rot- u. Braunfärbung. Ammoniakal. Ag-Lsg. wird reduziert. Alkal.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. liefert krystallin. in Ä. l. Ndd. Mit Ausnahme des niedrigst sd. Anteils geben alle Fraktionen Skatolrk. Die Ä.- u.  $\text{CS}_2$ -Fraktionen sind besonders N-reich u. enthalten 20—24% N. Die Bzl.-Fraktion der Acetylbasen der Blutproteine läßt sich im Vakuum nicht destillieren. Sie sind in Essigester l. Analyt. Daten vgl. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 93 bis 110.)

GUGGENHEIM.

N. Troensegaard und B. Koudahl, *Cholesterin als prosthetische Gruppe im Serum-Globulin*. VIII. (VII. vgl. vorst. Ref.) Mit den Globulinen des Serums werden weder Cholesterin noch Phosphatide gefällt, wenn sie vor dem Serum-Albumin abgeschieden werden. Sie fallen erst bei der Abscheidung des letzteren aus angesäuerter Lsg. aus. Die Serum-Albumine ergaben 3% rohe Cholesterinester u. 1% rohe Lecithine. Wird das Blut bei der Abscheidung des Fibrins stark geschlagen, so erhöht sich der Cholesterin- u. Phosphatidgehalt der Serum-Albumine, indem wahrscheinlich aus den Blutkörperchen Lipide frei werden. Auch die Globuline weisen dann Ä.-l. Bestandteile auf. Aus der PAe.-Fraktion der Acetylbasen der Serumglobuline ließen sich KW-stoffe isolieren, welche aus einem in den Globulinen vorhandenen Cholesterin-komplex stammen. Ausbeute etwa 2% des Globulins. Die in Ä. u. PAe. ll. KW-stoffe

wurden in 3 Fraktionen getrennt, unl. in A., wl. in k. A. u. ll. in A. u. im Vakuum fraktioniert. Über die Elementaranalysen der bei den verschiedenen Temp. aufgefängenen Destillate vgl. Original. Sie entsprechen im wesentlichen einem *KW-stoff*  $C_{16}H_{27}$ . Die Cholesterinkk. sind negativ. Br wird nicht addiert. Unter den Spaltprodd. des mit Acetylchlorid u. Essigsäureanhydrid behandelten Cholesterins wurde eine Fraktion mit der Formel  $C_{16}H_{28}[O(CH_2CO)]_{0,9}$  durch fraktionierte Dest. abgetrennt. Daraus wird geschlossen, daß die Serumglobuline einen festgebundenen Cholesterinkomplex enthalten, der mit dem Protein durch das die OH-Gruppe tragende C-Atom verknüpft sein soll, weil bei der Spaltung der Globuline KW-stoffe erhalten werden, während beim Acetylierungsabbau des Cholesterins die OH-Gruppe intakt bleibt. Vff. glauben, daß der Abbau des Cholesterins durch Acetylierung zur Aufklärung von dessen Konst. beitragen könne. Die Cholesterinkomponente läßt sich aus dem Serumglobulin weder mit methylalkoh. KOH, noch mit wss. HCl abspalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 111—18. Kopenhagen.) GUGGENHEIM.

**William Küster**, *Über den Blut-, Blatt- und Gallenfarbstoff*. Zusammenfassende Darst. der Forschungsergebnisse bzgl. der drei genannten Farbstoffe unter Erörterung ihrer Konst. Wiedergabe in kürzerer Form nicht möglich. (Chemie d. Zelle u. Gewebe 12. 323—47. Stuttgart, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

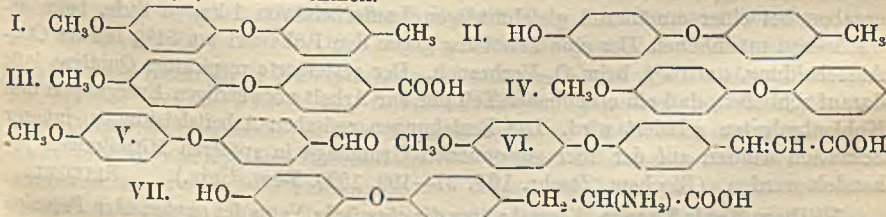
**H. Munro Fox**, *Über ein neues Porphyrin*. Obgleich das *Chlorocruorin* in seinem Verh. dem Hämoglobin sehr ähnelt, enthält es doch einen anderen Grundkern. Die beiden Hämatine aus Hämoglobin u. Chlorocruorin enthalten beide Fe, aber zwei verschiedene Porphyrine. Die Darst. der letzteren erfolgte nach der Methode von NENCKI zur Darst. von Hämatorporphyrin. Verd. Spirographisblut wurde mit Eg. (1 Teil) + Ä. (3 Teile) extrahiert, die Eg. mit W. ausgewaschen u. der zurückbleibende äth. Extrakt von *Chlorocruorohämatin* zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde (in Ggw. von etwas Na-Sulfit, um Oxydation des Porphyrins zu verhindern) in HBr-Eg. gel., das *Porphyrin* ausgeäthert u. schließlich mit HCl (1 Teil HCl + 3 Teile W.) aufgenommen. Hämatorporphyrin wurde zum Vergleich aus Häm in mit HBr-Eg. dargestellt. Das neue Porphyrin unterscheidet sich durch sein Spektrum (Tabellen im Original) deutlich von den schon bekannten Porphyrinen. Wegen seiner Löslichkeit in Chf. ist es der Gruppe II der Porphyrine (Einteilung nach FISCHER) einzureihen. (Nature 117. 49—50. Cambridge, Zoolog. Labor.) ZANDER.

**Charles Robert Harington**, *Die Chemie des Thyroxins*. I. *Isolierung des Thyroxins aus der Schilddrüse*. Da das Verf. KENDALLS zur Isolierung des Thyroxins, dessen von jenem aufgestellte Formel Vf. kritisiert, sehr mühsam u. zeitraubend ist, suchte Vf. Verbesserungen. Das von ihm ausgearbeitete Verf. hat folgende Grundzüge: Das Material wird zunächst der Hydrolyse mit 10%ig.  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ -Lsg. unterworfen. Die beim Stehen ausgeschiedene Fällung wird mit 2%ig. NaOH-Lsg. gekocht, mit Überschuß von  $Na_2SO_4$  versetzt, die filtrierte Lsg. mit HCl angesäuert u. der entstandene Nd. ebenso, wie der aus dem Filtrat von jener ersten Fällung durch HCl erhaltene in  $NH_3$ -Fl. gel., mit  $Ba(OH)_2$  versetzt u. nach Austreiben des  $NH_3$  18 Stdn. auf Dampfbad unter Rückfluß gekocht (Temp. nicht  $>100^\circ$ ). Der abfiltrierte Nd. wird in sd. verd. NaOH mit starker  $Na_2SO_4$ -Lsg. behandelt, die danach filtrierte Lsg. im Sieden mit 50%ig.  $H_2SO_4$  eben gegen Congo angesäuert u. einige Minuten gekocht, bis der anfangs flockige Nd. schwerer u. körnig wird. Er wird nach Abkühlen abfiltriert, in n. NaOH-Lsg. gel., A. bis zu einer Konz. von 80% zugefügt, die filtrierte Lsg. sd. mit 33%ig. Essigsäure angesäuert. Die Reinigung erfolgt über das wl. Na-Salz. — Die Ausbeute nach diesem Verf. beträgt 1,2—1,3 g Rohprod., etwas über 1 g ganz reinen Thyroxins aus 1 kg trockener Schilddrüse. — *Thyroxin* hat nicht die von KENDALL angegebene Zus., sondern  $C_{15}H_{11}O_4N_4$ , Dunkelfärbung  $220^\circ$ , F.  $231—233^\circ$  (Zers., Entw. von  $J_2$ ), unl. in W. u. den gewöhnlichen organ. Lösungsm., l. in k., nicht zu konz. Alkalien, in Ggw. von Alkalien oder Mineralsäuren, nicht aber von Essigsäure,

l. in 90%ig. A. Das Fehlen von opt. Aktivität ist wahrscheinlich auf Racemisation bei der Hydrolyse zurückzuführen. (Biochemical Journ. 20. 293—99.) SPIEGEL.

Charles Robert Harington, *Die Chemie des Thyroxins*. II. *Konstitution und Synthese von Desjodothyroxin*. (I. vgl. vorst. Ref.) Das Desjodothyroxin,  $C_{15}H_{15}O_4N$  in dem die 4 J-Atome des Thyroxins durch H ersetzt sind, wird am besten durch katalyt. Red. mittels des Pd-CaCO<sub>3</sub>-Katalysators von BUSCH u. STÖVE gewonnen, es gibt Millonsche u. Ninhydrinrk., entwickelt mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> den gesamten N, bildet Salze mit Säuren u. Alkalien, ist daher wahrscheinlich eine  $\alpha$ -Aminosäure mit mindestens 1 Phenolgruppe u. vermutlich 2 Benzolkernen. Schmelzen mit KOH bei 250° in offenem Gefäße ergab *p*-Oxybenzoesäure, eine Verb.  $C_{13}H_{12}O_2$  mit 1 phenol. OH (Monobenzoylderiv.) u. wenig Hydrochinon neben NH<sub>3</sub> u. Oxalsäure, bei 310° in H<sub>2</sub> *p*-Oxybenzoesäure u. Hydrochinon in guter Ausbeute wieder neben NH<sub>3</sub> u. Oxalsäure. Bei erschöpfender Methylierung verhielt sich Desjodothyroxin ähnlich wie Thyroxin; das völlig methylierte Prod. (Betain) verlor beim Kochen mit Alkali leicht (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N unter B. einer ungesätt. Säure  $C_{10}H_{14}O_4$  mit 1OCH<sub>3</sub>, die mit KMnO<sub>4</sub> neben Oxalsäure eine neutrale Verb.  $C_{14}H_{12}O_3$  lieferte, die Semicarbazon u. Phenylhydrazon bildet, nach dem Verh. ihres Oxims gegen PCl<sub>5</sub> (B. eines Nitrils von F. 107,5°) ein Aldehyd ist u. bei weiterer Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in die Säure  $C_{14}H_{12}O_4$  übergeht. Die Formel des Desjodothyroxins läßt sich danach auflösen in HO·C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O·CH<sub>2</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·CO<sub>2</sub>H. Unter der Annahme, daß in der Gruppe C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O 2 Phenylreste durch 1 O verknüpft seien, wurden synthet. Verss. unternommen.

Durch Kondensation von *p*-Bromanisol nach dem Verf. von ULLMANN u. STEIN mit dem K-Salz des *p*-Kresols in Ggw. von Kupferbronze resultierte 4-(4'-Methoxyphenoxy)-toluol (I.). Dieses gab beim Kochen mit HJ 4-(4'-Oxyphenoxy)-toluol (II.), ident. mit der in der KOH-Schmelze gewonnenen Verb.  $C_{13}H_{12}O_2$  (vgl. oben), beim Kochen mit KMnO<sub>4</sub> die 4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzoesäure (III.), ident. mit der bei endgültiger Oxydation des Spaltprod. aus methyliertem Desjodothyroxin erhaltenen Säure  $C_{14}H_{12}O_4$  (vgl. oben). Entsprechend wurde *p*-Bromanisol mit dem K-Salz des Phenols kondensiert zu 4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzol (IV.); der daraus nach GATTERMANN'S HCN-Methode erhaltene 4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzaldehyd (V.) (er geht bei Oxydation in III. über) war ident. mit dem beim Abbau des Desjodothyroxins erhaltenen Aldehyd  $C_{14}H_{12}O_3$  u. gab bei der Perkinschen Synthese die 4-(4'-Methoxyphenoxy)-zimtsäure (VI.), ident. mit der aus methyliertem Desjodothyroxin erhaltenen Säure  $C_{16}H_{14}O_4$ . Schließlich wurde aus dem Aldehyd V. das Desjodothyroxin selbst auf 2 Wegen synthetisiert: a) Nach der Methode von SASAKI durch Kondensation mit Glycinanhydrid in Ggw. von Essigsäureanhydrid u. NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> u. Kochen des Prod. mit HJ u. rotem P; b) Nach der Methode von WHEELER u. HOFFMANN durch Kondensation mit Hydantoin u. weitere Behandlung wie bei a). In beiden Fällen war die resultierende Aminosäure (VII.) ident. mit dem natürlichen Desjodothyroxin, dessen Kbnst. als  $\beta$ -[4-(4'-Oxyphenoxy)-phenyl]- $\alpha$ -aminopropionsäure (*p*-Oxyphenyläther des Thyrosins) damit erwiesen ist. Im Thyroxin scheinen nach den Ergebnissen noch unvollendeter Verss. die J-Atome die Stellen 3, 5, 3', 5' einzunehmen.



Versuchsteil. Desjodothyroxin,  $C_{15}H_{15}O_4N$  (VII.), Bündel von Nadeln oder Prismen (aus verd. Lsg.), F. bei raschem Erhitzen 253—254° (Zers.), swl. in W., A. u.

anderen organ. Lösungsmm. Die Salze, sowohl mit Säuren wie mit Alkalien, sind l. in A., die Säuresalze zwl. in W. *HCl-Salz*, dünne Tafeln (aus verd. HCl), F. 237—239° (Zers.). — *4-(4'-Methoxyphenoxy)-toluol*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (I.), Tafeln (aus verd. A.), F. 47—48°. — *4-(4'-Oxyphenoxy)-toluol*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (II.), Blättchen (aus Leichtpetroleum), F. 72—73°, beim Wiedererhitzen 56—57°, wl. in h. W., ll. in den meisten organ. Lösungsmm. *Benzoylderiv.*, Bündel von Nadeln u. Prismen (aus Leichtpetroleum), F. 75—77°. — *4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzoesäure*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (III.), Tafeln (aus verd. A.), F. 177°. — *4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzol*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (IV.), bewegliches Öl, Kp. 293—296°. — *4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzaldehyd*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (V.), Nadeln oder Prismen (aus Leichtpetroleum), F. 60,5°. *Oxim*, Blättchen (aus Leichtpetroleum), F. 74—75°. *Semicarbazon*, Tafeln, F. 210—211°. *Phenylhydrazon*, blaßgelbe Nadeln, F. 135—136°. — *4-(4'-Methoxyphenoxy)-zimtsäure* C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (VI.), Blättchen (aus verd. A.), F. 175,5°, swl. in W., etwas leichter l. in A. *Na-Salz* u. *K-Salz*, swl. in k. W. *Methylester*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Blättchen (aus CH<sub>3</sub>·OH, worin k. swl.), F. 128,5°. — *Kondensationsprod. von 4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzaldehyd mit Glycinanhydrid*, C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, gelbe rechtwinklige Tafeln (aus viel Eg.), F. 286—287°, swl. — *4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzaldiantoin*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, blaßgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 211°. — *4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzylhydantoin*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus dem vorigen in alkal. alkoh. Lsg. durch Na-Amalgam, rechtwinklige Tafeln (aus verd. A.), F. 177,5°. — *4-(4'-Oxyphenoxy)-benzylhydantoin*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, Würfel (aus verd. A.), F. 245—246°. — *β-[4-(4'-Methoxyphenoxy)-phenyl]-α-aminopropionsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, Nadelbüschel, Dunkel-färbung 210°, F. 220—221° (Zers.). (Biochemical Journ. 20. 300—313. London, Univ. Coll. Hosp.) SPIEGEL.

#### E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

**Leon Asher**, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 83. **V. Calvo-Criado**, *Nachweis der Entstehung von Kohlenhydraten aus Fett und Abhängigkeit derselben von der Leber*. (82. vgl. ASHER u. KICHIKAWA, Biochem. Ztschr. 163. 176; C. 1926. I. 708.) Die bei früheren Unterss. ausgearbeitete Methodik, Tiere prakt. kohlenhydratfrei zu machen (vgl. ASHER u. TAKAHASHI, Biochem. Ztschr. 154. 444; C. 1925. I. 1222), gibt die Möglichkeit zur Entscheidung der vorliegenden Frage. Nach dieser Methodik, nur noch wenig modifiziert, behandelte Ratten zeigten auf Zusatz von Fett zur Nahrung entweder an den Tagen dieses Zusatzes oder sofort darauf erhebliche Steigerung der Zuckerausscheidung im Harn. Die N-Ausscheidung blieb an den Tagen der Zuckermaxima entweder konstant oder zeigte sogar relative Minima; der Quotient  $D/N$  erreichte Maximalwerte. Es kann danach nur B. des Zuckers aus Fett in Frage kommen. Sie trat besonders deutlich hervor bei geringfügigem Zusatz von Rohrzucker; dieser versetzt die Leber in einen für die Umbildung hinreichend funktionstüchtigen Zustand. (Biochem. Ztschr. 164. 76—96. 1925.) SPIEGEL.

**Leon Asher**, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 84. **George M. Curtis**, *Untersuchungen über den respiratorischen Stoffwechsel bei Arbeit in seiner Beziehung zu den Drüsen mit innerer Sekretion*. (83. vgl. vorst. Ref.) Unterss. an Ratten mittels eines neuen App., der den Gasstoffwechsel bei der Arbeit zu untersuchen gestattet, ergaben bei einer annähernd gleichmäßigen Laufarbeit von 1 km je Stde. beim erwachsenen männlichen Tier eine Erhöhung gegen den Ruhewert um 81% bei der CO<sub>2</sub>-Ausscheidung, um 64% beim O<sub>2</sub>-Verbrauch. Der gesteigerte respirator. Quotient läßt darauf schließen, daß ein erheblicher Teil der zur Arbeit notwendigen Energie von den Kohlenhydraten geliefert wird. Die Beziehungen zwischen Arbeitsleistung u. innerer Sekretion werden auf der hier gewonnenen Grundlage in späteren Mitteilungen behandelt werden. (Biochem. Ztschr. 164. 97—109. 1925. Bern, Univ.) SPIEGEL.

**William Veale Thorpe**, *Versuche über die chemische Natur des oxytocischen Prinzips der Pituitaria*. Es wird der Nachweis geführt, daß die Zerstörung des oxytoc. Prinzips des Hypophysenhinterlappens durch Trypsinpräparate in der Tat auf deren Trypsin

u. nicht auf der darin enthaltenen Lipase beruht, da sie auch durch lipasefreie Präparate eintritt. Dadurch wird die Annahme einer Peptidbindung im wirksamen Prinzip gestützt. — *Lipasefreies Trypsin* wurde aus frischem Schweinepankreas gewonnen, indem das Trockenpulver 5 Tage mit 0,1%<sub>0</sub> Essigsäure bei Zimmertemp. digeriert, der abzentrifugierte Auszug in die 10-fache Menge 95%<sub>0</sub>ig. A. gegossen, die Fällung noch mit Aceton behandelt wurde. (Biochemical Journ. 20. 374—78. Mt. Vernon [Hampstead], Nat. Inst. f. med. res.)

SPIEGEL.

**Ernst Laqueur, P. C. Hart und S. E. de Jongh**, *Fernere Mitteilungen über Menformon, das Hormon des Ovarialsystems. (Reaktivierender Einfluß auf senile Mäuse, antimaskuline Wirkung, Einfluß auf den Stoffwechsel.)* (Vgl. LAQUEUR, HART, DE JONGH u. WYSENBEEK, Koninkl. Akad. von Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 1270; C. 1926. I. 2715.) 1. Bei einigen senilen weiblichen Mäusen, die seit Wochen keine spontane Brunst mehr gezeigt hatten, ließ sich solche durch 3 innerhalb eines Tages gegebene Injektionen von Menformon hervorrufen: — 2. Bei 3 männlichen Ratten wurde das Wachstum der Geschlechtsorgane durch Einspritzungen von Menformon im Vergleich mit Brudertieren, denen Leberextrakt eingespritzt wurde, gehemmt. Bei diesen Tieren war die Thymus verkleinert, die Nebenniere vergrößert. — 3. Bei kastrierten weiblichen Ratten zeigte sich nach Einspritzung von Menformon deutliche Steigerung des Stoffwechsels, ohne Behandlung oder nach solcher mit Leberextrakt keine oder viel geringere. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 329—35. Amsterdam, Univ.) SP.

**Ottfried Fellner**, *Über die Ursache der Ungerinnbarkeit des Menstrualblutes.* Eine aus Corpus luteum gewonnene, in Säuren, A. u. W. l. Substanz verhindert, dem Blut zugesetzt, die Gerinnung. Die gleiche Substanz ist in der Placenta, der Uterusmucosa u. im Menstrualblut vorhanden. Vermutung, daß es sich um ein vom Corpus luteum produziertes, durch den Uterus zur Ausscheidung kommendes Hormon (kein Lipoid) handelt, das auch ins Blut kommt u. dieses ungerinnbar macht. (Zbl. f. Gyn. 48. 2745—47. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 814. 1925. Wien, Inst. f. allg. u. exp. Path. Ref. BORGER.)

OPPENHEIMER.

**George R. Love**, *Der Mechanismus des primären Sinkens des Blutdrucks nach Adrenalininjektion.* Die primäre Blutdrucksenkung bei Adrenalin-Injektion ist am Herzen selbst bedingt, u. zwar hauptsächlich durch zentrale, ferner aber auch durch periphere Vagusübererregung. (Journ. of lab. a. clin. med. 11. 24—34. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 432. Urbana, Univ. of Illinois. Ref. FROMHERZ.)

OPPENHEIMER.

**Folke Nord**, *Die Bedeutung des Glykokolls und Peptons für die Wirkung des Adrenalins und Insulins auf die Glykämie beim Kaninchen.* Weder Glykokoll noch Pepton, die an isolierten Organen, wie am ganzen Tier die Adrenalingefäßwrkg. verstärken, haben auf die Adrenalinblutzuckerwrkg. Einfluß. Möglicherweise, das soll noch entschieden werden, verlängern sie die Adrenalinhyperglykämie. Dagegen wirken beide Substanzen deutlich antagonist. (bei subcutaner Injektion) auf Insulin. Auf welche Weise, kann nur vermutet werden. Vielleicht durch die Zuckermobilisation, die sie an sich schon bewirken, vielleicht durch Beeinflussung des Nebennierenmarks. (C. r. soc. de biologie 93. 1185—88. 1925. Upsala, Pharmak. Inst.)

OPPENHEIMER.

**Gunnar Ahlgren**, *Mikrorespirometrische Untersuchungen über die Hormonwirkung.* I. *Insulin.* Insulin fördert die Gewebsoxydation, gemessen mit Methylenblau- oder Dinisobenzolmethode. Mittels Mikrorespirometer findet man das gleiche, aber nicht mit WARBURGS Gewebsschnitten. — Froschmuskulatur zerkleinert u. kurz ausgewaschen wurde 2—3 Stdn. nach der Tötung des Tieres im Mikrorespirometer 30 Min. beobachtet. Weder Insulin allein noch Glucose allein steigern den Gasaustausch, dagegen *Insulin* u.  $\alpha,\beta$ -Glucose. (Skand. Arch. f. Physiol. 47. 271—74. Lund.)

MÜLLER.

**Gunnar Ahlgren**, *Mikrorespirometrische Untersuchungen über die Hormonwirkungen*. II. *Adrenalin*. (I. vgl. vorst. Ref.) O<sub>2</sub>-Verbrauch u. CO<sub>2</sub>-B. zerkleinerter Froschmuskulatur werden durch 10<sup>-7</sup>—10<sup>-11</sup> Adrenalinverdd. deutlich gesteigert, durch höhere Konz. erniedrigt. (Skand. Arch. f. Physiol. **47**. 275—80. Lund.) MÜLLER.

**Gunnar Blix**, *Zur Frage der Spezifität der Insulinwirkung*. Bestätigung von AHLGREN (vgl. vorst. Ref.), daß Insulin bei Zusatz von  $\alpha$ , $\beta$ -Glucose die Atmung der Froschmuskulatur steigert. Von 21 untersuchten Kohlehydraten wirkt nur *Mannose* ebenso wie Glucose. (Skand. Arch. f. Physiol. **47**. 292—301. Upsala, Lund.) MÜLLER.

**Kurt Karger**, *Untersuchungen zur Frage der Einwirkung des Insulins auf den Kohlehydratstoffwechsel*. Der beim zuckerkranken Menschen einsetzende 2. Anstieg des Blutzuckers, auf eine 2. Gabe Dextrose, der beim n. Menschen ausbleibt, wird auch durch Insulininjektionen nicht verhindert. (Verh. d. dtsch. Ges. f. inn. Med. **1925**. 339—43; Ber. ges. Physiol. **34**. 505. Ref. HILDEBRANDT.) OPPENHEIMER.

**Ivo Mačela**, *Trypsinwirkung auf Insulin*. Unter Trypsineinw. wird Insulin optimal bei pH 8,6 inaktiviert; reaktiviert wird es durch Veränderung der pH-Werte (2,8). Injektion des reaktivierten Insulins führt nie zu Krämpfen u. zu keiner Blutzucker-senkung unter 45 mg. (Časopis lékařů českých **64**. 1515—18. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 417. Toronto, Prag. Ref. BABÁK.) OPPENHEIMER.

**I. L. Chaikoff, J. J. R. Macleod, J. Markowitz und W. W. Simpson**, *Die Zeitbeziehung der Veränderungen, die als Resultat der Insulininjektion auf pankreas-exstirpierte Tiere im Blute auftreten*. Der Inhalt deckt sich mit dem eines früheren Ref. (Amer. Journ. Physiol. **74**. 36; C. **1926**. I. 426). (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 63—69. 1925. Univ. of Toronto.) SPIEGEL.

**J. Markowitz und W. W. Simpson**, *Der Zuckerstoffwechsel eines diabetischen (pankreasexstirpierten) Hundes während der Trächtigkeit und nach der Insulinbehandlung*. (Vgl. MARKOWITZ, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **18**. Sect. V. 141; C. **1925**. I. 1506. Vgl. auch vorst. Ref.) Während der Trächtigkeit nahm die N-Ausscheidung ab, offenbar infolge Retention durch die Föten. Die Zuckerausscheidung blieb während der ganzen Trächtigkeitsperiode konstant. Die geringe Menge Insulin, die durch die Föten ausgeschieden werden konnte, kommt sonach auf die Glucosebilanz, die durch die große Menge injizierten Insulins beeinflusst wird, nicht zur Geltung. Nach der Geburt trat Hypoglykämie auf, die sich durch die Annahme einer Entziehung von Zucker für die Milchbildung erklären läßt. Schließlich stellte sich der Zustand vor der Trächtigkeit wieder her. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 71—77. 1925. Univ. of Toronto.) SPIEGEL.

**J. Markowitz**, *Eine Mitteilung zur Wirkung des Insulins auf den Blutzucker des Geflügels*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Hühnern wird durch Injektion von Insulin der Blutzucker erniedrigt, aber weniger als bei Säugetieren. Andererseits treten bei jenen die Symptome der Hypoglykämie bei wesentlich höherem Blutzuckerspiegel — über 0,15% — auf. Mit der höheren Körpertemp. der Vögel scheint die geringere Wrkg. des Insulins nicht zusammenzuhängen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 79—81. 1925. Univ. of Toronto.) SPIEGEL.

**I. L. Chaikoff**, *Insulin und Glykogenolyse*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei erstickten Kaninchen war der Blutzucker erhöht, das Glykogen der Leber, nicht aber das der Muskeln vermindert. Wurde vor der Erstickung Insulin gegeben, so wurde außer in Fällen, wo Krämpfe auftreten, das Leberglykogen nicht vermindert u. blieb der Blutzucker auf n. oder geringerer Höhe. In den Krampffällen ergab sich Verminderung des Leberglykogens fast bis zum Verschwinden. In den Muskeln braucht das Glykogen auch bei Insulinkrämpfen nicht völlig zu verschwinden; dies ist nur dann zumeist der Fall, wenn die Tiere an den Krämpfen sterben, wonach sich dann in der Leber noch merkliche Mengen fanden. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 83—90. 1925. Univ. of Toronto.) SPIEGEL.



**E. F. Müller und H. B. Corbitt**, *Ein Vergleich intradermaler und subcutaner Insulininjektionen bei Gegenwart von Suprarenin*. Werden Insulin u. Suprarenin an verschiedenen Stellen injiziert, so erweist sich die intracutane Anwendung der subcutanen überlegen, bei Verwendung gemeinsamer Lsg. die subcutane, soweit nicht gegenseitige Neutralisation eintritt. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 21—24. 1925. New York.) SPIEGEL.

**Sophie Kolodziejska und Casimir Funk**, *Die Rolle des Insulins beim Phosphorstoffwechsel*. Die Veränderungen in der Verteilung des P im Blute unter dem Einflusse des Insulins geben kein richtiges Bild seiner Einw. auf den Gesamt-P-Stoffwechsel. Eine solche scheint kaum zu bestehen. Denn bei Verss. über die Verteilung des P auf Harn u. Fäces unter P-haltiger u. P-freier Kost mit u. ohne Insulin ergaben sich keine merklichen Unterschiede, ebensowenig, wenn die ganzen Tiere nach P-freier Kost analysiert wurden. (Biochemical Journ. **20**. 392—94. Warschau [Polen], Staatl. Schule f. Hygiene.) SPIEGEL.

**Lucien Cornil und L. Jochum**, *Wirkung eines spermabildenden Extrakts auf die diabetische Glykosurie und Polyurie*. Unter dem Einfluß von injizierten Hodenextrakten geht die Zucker- u. W.-Ausscheidung von Diabetikern zurück. Der Mechanismus der Wrkg. wird nicht diskutiert, aber an die Tatsache erinnert, daß KOREN-CHEVSKY u. CAN insulinähnliche Substanzen aus Hoden erhalten haben. (C. r. soc. de biologie **94**. 671—72. Nancy, Clin. méd. du Prof. ETIENNE.) OPPENHEIMER

**Maurice B. Visscher**, *Eine kritische Studie über das Vorkommen eines Isomeren der d-Glucose im Blut*. Vf. wiederholt zunächst die Verss. von WINTER u. SMITH (Journ. Phys. **57**. 100; C. **1923**. I. 709). 100 ccm Blut werden zur Entfernung der Eiweißstoffe mit 100 ccm 10%ig. Na-Wolframatlg. u. 100 ccm  $\frac{2}{3}$ -n.  $H_2SO_4$  versetzt, filtriert, im Vakuum bei 40° auf ca. 5 ccm eingengt, mit 150 ccm A. die Wolframsäure entfernt u. wiederum auf ca. 10 ccm im Vakuum eingengt (Verf. I.). Diese Fl. dient zu den opt. Messungen. — In einer II. Versuchsreihe wurde statt  $\frac{2}{3}$ -n.  $H_2SO_4$ ,  $\frac{1}{2}$ -n.  $H_2SO_4$  verwendet. — In einer III. Versuchsreihe wurden die Eiweißstoffe mit Uranchlorid gefällt. — Zu den Verss. diente in der Hauptsache Rinderblut, ferner Oxalatblut von Mensch, Kaninchen u. Hund. Die Resultate stimmen im wesentlichen bei diesen Blutarten überein. Die Glucose wurde nach den Verff. von FOLIN-WU sowie von SHAFFER-HARTMANN, die [H] colorimetr. u. elektrometr. bestimmt.

Berechnet man auf Grund des der Glucose zugeschriebenen Red.-Vermögens der Fl. die spez. Drehung der opt. akt. Substanz, so ergibt sich für die nach dem I. Verf. gewonnenen Lsgg. folgender Verlauf der Drehungsänderung. Die Anfangsdrehung liegt in allen Fällen wesentlich tiefer als die der d-Glucose u. war einmal sogar negativ, steigt dann mehr oder weniger stark an, um in manchen Fällen wieder allmählich abzusinken. Arbeitet man nach Verf. II, so erhält man ganz andere, aber untereinander viel besser übereinstimmende Ergebnisse. Die Anfangsdrehungen liegen viel höher, sogar höher als die für d-Glucose berechneten, u. ändern sich nicht mehr erheblich. — Das gleiche Bild erhält man aus den Beobachtungen, die an den nach dem III. Verf. bereiteten Lsgg. gemacht wurden.

Vf. zieht daraus den Schluß, daß das opt. Verh. der nach dem I. Verf. hergestellten Lsgg. nicht allein durch die Glucose bedingt wird, sondern noch durch andere Substanzen (Eiweißstoffe oder deren Abbauprod.), die dabei nicht vollständig gefällt worden sind. Die Annahme einer instabilen  $\gamma$ -Glucose im Blut hält Vf. daher für unbegründet. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 59—68.) OHLE.

**Alberto Aggazzotti**, *Das Chlornatrium des Blutes bei der Ermüdung*. Nach Anstrengungen sinkt der Cl-Wert, u. zwar leicht gegenüber den Höheruhewerten, stark gegenüber Tieferuhewerten. Der niedrigste Wert (bei 2 besonders unternehmenden Touristen) wurde mit 0,43% notiert. (Arch. di fisiol. **22**. 465—72. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 369. Monte Rosa. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

**Hans Goffart**, *Beitrag zur Kenntnis der Oxyhämoglobinkristalle placentaler Säugtiere*. Oxyhämoglobin kann in allen Systemen, das triklone ausgenommen, kristallisieren. (Zool. Jbohn., Abt. f. allg. Zool. u. Physiol. d. Tiere 42. 193—242. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 296. Münster, Zool. Inst. Ref. KÜRTEŒ.) OPPENHEIMER.

**Alfred Gigon**, *Über die chemische Zusammensetzung des Blutes unter verschiedenen Stoffwechselbedingungen*. Bei hungernden Kaninchen steigt (3.—5. Tag) N u. C im Gesamtblut nach einem Abfall wieder an. Nach Dextrose-Zufuhr an einem nüchternen Organismus C-Anstieg, N- u. W.-Abfall. Verhältnis C/N steigt, p<sub>H</sub>-Veränderung nach der sauren Seite. Dextrose am 3.—5. Hungertag gegeben, bewirkt C-Anstieg wie beim Nüchternorganismus, aber Blut-N steigt ebenfalls u. p<sub>H</sub> bleibt konstant. C/N kann sinken. Daraus folgert Vf., daß Zucker vom nüchternen Tiere anders als vom hungernden verarbeitet wird. Der Diabetiker verhält sich wie der Hungernde. Während der nüchterne Organismus nur Zucker ohne N verbraucht, benötigt Hungertier u. Zuckerkranker N zur Zuckerverwertung (Steigerung des Blut-N u. Verhältnis C/N). *Insulin* läßt beim Nüchterntier C u. N sinken, beim Hungertier nur C, während N ansteigt. Genau so verhält es sich beim Diabetiker. *Adrenalin* erwies sich nicht als uneingeschränkter Insulinantagonist, weil es beim Nüchterntier genau wie *Insulin* N zum Steigen bringt. (Verh. d. dtsh. Ges. f. inn. Med. 1925. 308—11; Ber. ges. Physiol. 34. 367. Basel, Univ. Ref. KÜRTEŒ.) OPPENHEIMER.

**B. Stuber** und **E. Proebsting**, *Weitere Untersuchungen über die gefäßaktive Substanz des Blutes*. Fortsetzung der Studien (vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 41. 263; C. 1924. II. 502). Nach Enteiweißung mit Oxalsäure wurden mit Pikrinsäure u. Pt kristallisierende Salze dargestellt, die mit der gefäßverengernden bezw. -erweiternden Substanz auf Grund der pharmakolog. Eigenschaften Beziehungen zu haben scheinen. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Pyrrolderiv. (Verh. d. dtsh. Ges. f. inn. Med. 1925. 416—17; Ber. ges. Physiol. 34. 384. Ref. SCHÖN.) OPPENHEIMER.

**Charles Spencer Williamson** und **Harold N. Ets**, *Der Wert des Eisens bei der Anämie. Eine experimentelle Untersuchung*. Kein Einfluß der Zufuhr anorgan. Fe auf die Hämoglobinbildung (Reihenverss. an Ratten). (Arch. of internal med. 36. 333—54. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 578. Chicago. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

**Ferenc Sternberg**, *Die Verteilung der Gesamthämoglobinmenge zwischen den einzelnen Fraktionen der roten Blutkörperchen*. Durch fraktionierte Lsg. der Blutkörperchen durch steigende NaCl-Konz. u. Best. des Hämoglobingehalts der abzentrifugierten Lsg. wird festgestellt, daß die Blutkörperchen normalerweise sehr verschiedene Resistenz haben u. der Gehalt der verschiedenen resistenten Körperchen verschieden groß ist. Der Farbeindex der weniger empfindlichen Zellen ist größer, der weniger resistenten kleiner als die Einheit. (Orvosképzés 15. 154—58. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 517. Ref. KARZAG.) OPPENHEIMER.

**Eric Ponder** und **Walter Phillips Kennedy**, *Der hemmende Einfluß von Zuckern auf die Saponinhämolyse*. (Vgl. KENNEDY, Biochemical Journ. 19. 318; C. 1925. II. 1059.) Quantitative Unterss. über die Hemmung der Saponinhämolyse durch *Glucose* zeigten, daß sie nach einem schon für *Saccharose*, gewisse Alkalien u. Aminosäuren beschriebenen Typus verläuft. Hemmung verschiedenen Grades erfolgt bei menschlichen Zellen als Testobjekt auch durch *Mannose*, *Lactose*, *Saccharose*, *Trehalose*, *Maltose*, *Raffinose*, *Arabinose*, *Xylose*, *Rhamnose*, bei Hammelblutkörperchen durch *Xylose* u. *Arabinose* nicht. Bei keinem Zucker wurde beschleunigende Wrkg. ohne Ggw. von Säure gefunden. (Biochemical Journ. 20. 237—42. Edinburgh, Univ.) SPIE.

**Walter Phillips Kennedy**, *Die Wirkung von Neutralsalzen auf Hämolyse*. (Vgl. vorst. Ref.) In einem hämolyt. System aus Zelle, *Saponin* u. NaCl wirkt Hypotonismus hemmend. Vergleich von Systemen, die Salze verschiedener Kationen (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba) enthielten, ergab Gleichungen, die mit den allgemeinen Gleichungen für Hemmung u. Beschleunigung übereinstimmen im Gegensatz zu den Befunden

von HÖBER (vgl. HÖBER u. NAST, Biochem. Ztschr. 60. 131; C. 1914. I. 1354). (Biochemical Journ. 20. 243—46. Edinburgh, Univ.) SPIEGEL.

József Csapó und Sámuel Henszelmann, *Die Alkalibindung des Blutserums*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 167. 38; C. 1926. I. 2716.) Bei gesunden Kindern bindet 100 ccm Serum 730—910 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Lauge, wovon auf 1% Eiweiß durchschnittlich 100 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Lauge entfallen. Die Alkalibindung steht mit dem Eiweißgehalt in Zusammenhang. Trotz der beträchtlichen Mengen Lauge, die die Alkaliproteine des Serums bis zur Erreichung des Sättigungsmaximums binden können, ist das Laugenbindungsvermögen geringer als das Säurebindungsvermögen (1% Eiweiß in 100 ccm Serum: 160—170 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Säure gegen 95—100  $\frac{1}{100}$ -n. Lauge). Bei Pleuritis, Lues u. Tuberkulose niedrigere Quotienten. (Magyar orvosi arch. 26. 330—34. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 368—69. Ref. KARZAG.) OPPENHEIMER.

A. Leblanc und A. Grigaut, *Jodzahl und Lipojodkapazität des Blutserums*. Die J-Zahl der aus dem Serum durch A.-Ä.-Extraktion u. nach Reinigung mit W.-freiem Ä. gewonnenen Fette ist n. etwa 45. Bei schweren Lebererkrankungen sinkt sie bis auf 3—29. Ebenso sinkt der Wert, der als Lipojodkapazität bezeichnet wird u. nicht die durch 100 g Fett fixierte Jodmenge angibt, sondern die J-Menge, die durch das in 1000 ccm Serum enthaltene Fett fixiert wird. (C. r. soc. de biologie 94. 645—46. Paris, Labor. du Pr. Achard hóp. Beaujon.) OPPENHEIMER.

E. A. Hafner, *Über die spezifische Rotationsdispersion der Serumeiweißfraktionen*. Die durch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Aussalzung aus Rinderserum gewonnenen u. weitgehend gereinigten Albumine u. Globuline unterscheiden sich in ihrer spezif. Rotation. Ihre Dispersionsisotherme zeigt auch eine große Verschiedenheit in der Rotationsdispersion, woraus sich ergibt, daß die durch obiges Verf. gewonnenen Albumine u. Globuline strukturechem. verschiedene Körper sind. (Biochem. Ztschr. 166. 424—30. 1925. Basel, Physiolog. Chem. Anstalt.) HÜCKEL.

St. Reiner, F. Pluhaf und B. Hányš, *Studium der Eiweißkörperkoagulation in Tropfen*. VIII. Mitt. *Unterschiede in der Koagulation des reinen und Hb-Serums des Pferdes, Rindes, Schweines und Hundes*. Fallende Wrkg. von  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{KAlSO}_4$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_7\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , Tannin,  $\text{HOC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{HOHCOOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COH}$ ,  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{AgNO}_3$  wird untersucht. (Biochem. Ztschr. 171. 156—68. Brno, Tierärztliche Hochschule.) MEIER.

H. v. Weiss und M. Dörle, *Über Fettspaltvermögen und Cholesteringehalt im Blutserum bei Luetikern*. Das Fettspaltvermögen ist bei seronegativer u. seropositiver Lues in 90—95% der Fälle stark vermindert bezw. aufgehoben, der Cholesteringehalt in ca. 75% der Fälle stark erhöht (230—240 mg-%). (Biochem. Ztschr. 171. 225—30. Freiburg i. Br., Med. Klinik.) MEIER.

Ludwig Nelken und Hermann Steinitz, *Über den Gehalt des Blutserums an Calcium und Kalium bei Nierenkrankheiten*. Der Ca-Gehalt ist bei den meisten schweren Nierenkrankheiten vermindert, nicht parallel zu den Veränderungen des Hämoglobins u. der Erythrocyten sowie des Bluteiweißes, also nicht als Folge einer Blutverdünnung. Im allgemeinen fallen niedrige Ca-Werte mit hohem Rest-N zusammen. Mäßige Erhöhungen des Rest-N sind aber bisweilen mit n. Ca-Werten vergesellschaftet. Der K-Gehalt verhält sich zumeist umgekehrt wie der Ca-Spiegel. (Ztschr. f. klin. Med. 103. 317—41. Berlin, Krankenh. d. jüd. Gemeinde.) WOLFF.

Julia Makarowa und Heinz Zeiss, *Kolloidchemische Bindungsreaktionen von Germanin an Eiweißkomplexe*. I. *Bayer 205 im Toxin-Antitoxin- und Anaphylaxieversuch*. Germanin ist imstande, mit Eiweißkomplexen kolloidchem. Bindungsreakk. einzugehen. Auf verschiedenen Wegen wird der Nachweis geführt, daß jenes sich mit Cholera- u. Diphtherieantitoxin verankert, so daß deren Wrkg. stark gehemmt oder aufgehoben wird. Der anaphylakt. Shock bei mit Serum behandelten Meerschweinchen

kann so gut wie völlig verhindert werden, wenn dem neu zugeführten Serum 2% Germanin zugesetzt wurden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I 47. 110—15. Moskau, PASTEUR-Inst.; Chemopharmazeut. Forschungsinst.) SPIEGEL.

**J. Kolda**, *Der Übergang von Arzneimitteln in die Milch*. Solche Mittel werden eingeteilt in anorgan. u. organ. Arzneimittel, u. es wird ihr Verhalten im Körper bei Verabreichung in wechschlenden Mengen u. besonders ihr Übergang in die Milch an der Hand des darüber vorliegenden Schrifttums zusammenfassend besprochen.

1. **Anorgan. Arzneimittel**. Von den Leichtmetallen sind Li, Na u. K n. Bestandteile der Milch, u. es kann ihre Menge durch Verabreichung ihrer Salze mit dem Futter nicht vermehrt werden. Dies gilt für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  u.  $\text{NaCl}$ ; eine einzige Ausnahme scheint  $\text{KNO}_3$  zu bilden, mit dem verschiedene Untersuchungsanstalten zu einander widersprechenden Ergebnissen gelangt sind; positive Ergebnisse sind hier allerdings nur nach Verabreichung wiederholter, sehr hoher Gaben davon erhalten worden u. diese Ergebnisse sind außerdem unsicher u. unregelmäßig u. lassen höchstens auf den Übergang von Spuren  $\text{KNO}_3$  in die Milch schließen. Von den Erdalkalien kommen Ca u. Mg n. in Milch vor, u. es scheint, als ob der Gehalt an Ca künstlich vermehrt werden könne, allerdings nur in sehr engen Grenzen. Von den Halogenen findet sich Cl n. in Milch als  $\text{NaCl}$  u.  $\text{KCl}$  vor, u. es kann der Gehalt daran künstlich durch Verabreichung nicht vermehrt werden. Br geht in sehr geringer Menge aus dem Körper in die Milch über u. Jod geht mit Sicherheit in Frauenmilch über nach Verabreichung therapeut. Mengen von KJ. — 2. **Organ. Arzneimittel**. Die meisten dieser Mittel gehen in die Milch über, aber immer nur in sehr kleinen Mengen, selbst nach längere Zeit fortgesetzter Verabreichung sehr erhöhter Gaben. (Le Lait 6. 12—24. 180—94. 269—87. Brno.) RÜHLE.

**Rudolf Stern**, *Über die klinische Bedeutung des Cholesterins in der Galle und im Bluteserum*. Herst. eines Cholesterinsols: 10 g reinstes (mehrfach umkrystallisiertes) Cholesterin werden in 250 ccm A. absolutus auf dem Wasserbad gelöst. In 1000 ccm sd. Leitfähigkeitswasser wird die Lsg. portionsweise zugegeben. Es entsteht ein milchiges Sol, aus dem A. auf dem Wasserbad abgedunstet wird. Filtrieren durch Glaswolle. Durch weitere Einengung auf dem Wasserbad während mehrerer Tage kann eine Konz. von 1% u. darüber erreicht werden. Die Haltbarkeit ist groß. Die Teilchen haben eine mittlere Größe von  $50 \mu\mu$ . — Zur Entscheidung der Frage nach der Entstehung von Gallensteinen, speziell zu den Meinungsverschiedenheiten bzgl. der Möglichkeit der Ausfällung des Cholesterins in der Gallenblase werden eine Reihe von Verss. angestellt. Intravenöse Injektionen des Cholesterinsols führen zu einer Überladung des Bluts, aber zu keiner Ausfällung des Cholesterins in der Gallenblase. Nähere Betrachtungen der Koagulationsbedingungen bestätigen die geringe Fällungswrkg. der Alkalimetalle, die stärkere der Erdalkalimetalle u. die stärkste Wrkg. der dreiwertigen  $\text{Fe}^{+++}$  u.  $\text{Al}^{+++}$ . Aber die Größenordnung der Fällungskonz. liegt über der im Organismus vorkommenden. Der Grenzwert der Säurefällung liegt, wie in Verss. mit Pufferlsgg. erkannt wurde, bei  $\text{pH} = 5,0$ . Die Galle zeigte in diesen Säurefällungsverss. weitgehende Analogien zu dem Cholesterinsol. Letzteres ist etwas empfindlicher, was, wie ebenfalls experimentell gezeigt werden kann, auf eine Schutzwrg. von taurochol- u. glykocholsaurem Na zurückzuführen ist. Auch die Ndd. in der Galle ließen sich als Cholesterin identifizieren. Schon sehr kleine Eiweißmengen genügen aber, um den ausflockenden  $\text{pH}$ -Wert dicht an den Neutralpunkt zu verschieben. (Über die Art des Vorgangs u. die Rolle der Eiweißkörper vgl. Klin. Wchschr. 4. 1650; C. 1926. I. 324.) — Im Blut findet sich Cholesterin in kolloidaler Verteilung (nicht dialysabel). In *in-vitro*-Verss. kann die Resistenz erhöhende Wrkg. des Cholesterins gegen die durch osmot. Einflüsse bedingte Hämolyse gezeigt werden. Im Tiervers. war aber eine Schutzwrg. des Cholesterins gegen den Einfluß hämolysierender Sera oder von Phenylhydrazin wenig ausgesprochen. Auch bei 3 Fällen von per-

niziöser Anämie, denen Cholesterinsol eingespritzt wurde, war kein Erfolg zu konstatieren. Zur Erkennung der Bedeutung des Cholesterins bei Infektionskrankheiten Best. des Bluteholesterins in einer größeren Anzahl von Fällen, wobei sich eine Hypocholesterinämie bei Anämien u. akuten Infektionskrankheiten ergab, die in der Rekonvaleszenz, besonders beim Typhus, in Hypercholesterinämien überging. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 112. 129—75. Breslau, Med. Klin. d. Univ.) Opp.

**Yoshijiro Ikegami**, *Studien über die baktericide Wirkung der Cerebrospinalflüssigkeit*. Die Cerebrospinalfl. des Menschen u. des Kaninchens übt eine baktericide Wrkg. auf verschiedene Bakterienarten aus, die, zum Unterschied von dem im Blutserum enthaltenen Alexin, thermostabil ist. Diese baktericide Eigenschaft scheint auch sonst mit Alexin oder Leukocytenstoff nichts zu tun zu haben. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I 46. 522—46. Tohoku-Universität zu Sendai, medicin. Klinik.) HÜCKEL.

**J. F. Mc Clendon**, *Über das Gleichgewicht zwischen dem Zahnmilch und dem Speichel*. In Hinsicht auf das Problem des Zerfalls der Zähne stellt Vf. an Verss. mit Calcit- u. Fluorapatitkrystallen in künstlichem Speichel fest, daß die Reinheit der Krystalle eine große Rolle bei der Schnelligkeit der Einstellung des Gleichgewichts zwischen Zahnmilch u. Speichel spielt, indem bei reinen Calcitkrystallen schon in einigen Std. das zur genauen pH-Best. erforderliche Gleichgewicht sich eingestellt hatte, während bei Muscheln-, Korallen- oder Kalksteinpulver dazu 3—4 Tage noch nicht genügten. (Science 63. 430—41. Univ. of Minnesota.) BEHRLE.

**Hans v. Euler und Margareta Rydholm**, *Zur Kenntnis der Wachstumsfaktoren*. VII. (VI. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 149. 195; C. 1926. I. 1227.) Bei der früher (l. c.) verwendeten Normalkost zeigten weiße Ratten bei täglicher Zulage von 0,2 ccm defibriniertem Blut von Ratten bzw. 0,25 ccm Rinder- oder 0,30 ccm Meerschweinchenblut ein n. Wachstum. Nach Bestrahlung mit der Quarzlampe verringerte sich diese Dosis u. zwar am wenigsten beim Ratten-, am stärksten beim Meerschweinchenblut. Dieses Blut enthält also die zum Wachstum nötigen Vitaminfaktoren 1 D u. A<sub>1</sub>. *Oxyhämoglobin*, *Hämatin* u. *Hämatoporphyrin* bewirkten weder im belichteten noch unbelichteten Zustand eine Wachstumsförderung. Stroma aus Rinderblut war wirksam, jedoch weniger als das Blut selbst. Die zum n. Wachstum benötigte Menge betrug 0,3 g Trockensubstanz. Die starke Wachstumswrkg. des Blutes scheint daher nicht allein an die lipoidl. Substanzen, sondern auch an den wasserl. Faktor 1 D, die in W. l. C<sub>D</sub>-Enzyme u. Hormone geknüpft zu sein. Ein Stamm von weißen Ratten bedurfte anfangs bei der üblichen Grundkost eine Zulage von 3 mg Lebertran zur Erzielung eines n. Wachstums. Nach 2-jähriger Inzucht dieses Stammes erhöht sich jedoch die erforderliche Dosis auf etwa 20 mg, nach der Ansicht der Vff. infolge von Degeneration des Stammes. (Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 283—90. Stockholm, Techn. Hochsch.) GÜ.

**Frederick S. Hammett**, *Studien über die Schilddrüse*. XXIX. *Die Rolle der Schilddrüse beim Wachstum*. (XXVI. vgl. Amer. Journ. Physiol. 69. 510; C. 1924. II. 1948.) Seit 6 Jahren an Albinoratten durchgeführte Wachstumsstudien sind abgeschlossen. Es werden hier nur die Resultate des Fehlens oder der verminderten Funktion der Schilddrüse auf das Körpergewicht mitgeteilt. Bei 23 oder 30 Tage alten Tieren wurden 20 Stück beiderlei Geschlechts zur Feststellung der mittleren Organgewichte benutzt. Das Körpergewicht wurde jede Woche bestimmt. Es wurden mit operierten Kontrolltieren Tiere ohne Beischilddrüse u. solche ohne Schilddrüse u. Beischilddrüsen verglichen. Nur Tiere, die 150 Tage alt wurden, sind berücksichtigt. Ein Teil war am 23., ein anderer am 30. Tage operiert worden. — Ausnahmslos war die Körpergewichtszunahme bei Tieren ohne Beischilddrüsen oder ohne Schilddrüse u. Beischilddrüsen geringer. Zur Zeit der Geschlechtsreife (65—75 Tage) ist eine leichte Unterbrechung der Abweichung von der Norm zu konstatieren. Bei den Tieren ohne Beischilddrüsen, aber mit Schilddrüse ist die Wachs-

tumsstörung in der ersten Woche nach der Operation größer als bei denen ohne beide Organe. — Die Schilddrüse reguliert die Stoffwechselprozesse, liefert also die Bausteine zum Zellwachstum. Die Intensität hängt aber vom Vorhandensein von Katalysatoren ab. Die Beischilddrüsen beeinflussen insofern das Wachstum, als sie hemmende Giftstoffe entfernen. Fehlen die Beischilddrüsen, so sind die Verdauungsorgane gestört, das sympath. System reagiert auf die Gifte. Die Intensität des Zellwachstums bleibt unverändert unter ungünstigen Bedingungen, da der Organismus sich ihnen anpaßt. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 69—91. Philadelphia.) MÜLLER.

**Ella Woods**, *Einige Beobachtungen über die Rolle des Cystins und gewisser Mineralstoffe bei der Ernährung*. Tiere, die infolge Cystinmangels in der Nahrung im Wachstum zurückgeblieben waren, zeigen gutes Wachstum u. Ansatz bei Verfütterung von Trockenmilch u. Weizenschrot; hierbei spielen auch die Mineralstoffe eine gewisse Rolle. (Journ. Biol. Chem. **66**. 57—61. 1925. New York, Columbia Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**G. Davis Buckner, J. Holmes Martin und A. M. Peter**, *Calcium- und Phosphorgehalt kräftiger und schwacher Hühnchen von Hennen, die mit und ohne Calciumcarbonat ernährt waren*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. **72**. 458; C. 1925. II. 1691.) Durch Beigabe von CaCO<sub>3</sub> zum Futter der Hennen nimmt Gewicht der Eier, der Schale, des Innern u. die Trockensubstanz der Hühnchen zu. — Der P-Gehalt kräftiger u. schwächerer Hühnchen war fast der gleiche, doch waren diese Ca-ärmer als jene. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 28—34. Kentucky Agric. Stat. Lexington.) MÜLLER.

**O. Alinikula, K. J. Lundmark und A. Melander**, *Zur Kenntnis des Nährwertes des „nüchternen“ Kalbes*. Das Schlachtfleisch von unter einem Monat alt geschlachteten Kälbern enthält im Durchschnitt pro kg 129 g Eiweiß, 20 g Fett, 3 g N-freie Extraktivstoffe. Nährwert 692 Kal. pro kg. (Skand. Arch. f. Physiol. **47**. 313—15. Helsingfors.) MÜLLER.

**L. Raybaud**, *Über den Ernährungswert gekeimten Hafers*. Verss. an 4 Pferden, deren Ernährungszustand, trotzdem die gewohnte Ration um 38% gekürzt war, unter gekeimtem Hafer sich besserte. (C. r. soc. de biologie **94**. 665—67. Nancy.) OPP.

**Jaroslav Křiženecký**, *Über eine wachstumssteigernde Wirkung der im Wasser gelösten Nährstoffe bei den Wassertieren*. Die im W. gel. Nährstoffe wirken im Sinne von Reizstoffen, wenn die Tiere (Kaulquappen) gleichzeitig gefüttert werden. Verss. mit *Bioklein* u. Saccharose. Schlußfolgerungen für die Fischzucht. (Biol. gen. **1**. 279—98. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 323. Brünn, Böhm. techn. Hochschule. Ref. CORI.) OPPENHEIMER.

**P. Henriksen**, *Celluläre Veränderungen als Folge von Vitaminhunger*. I. u. II. Mitt. Autopt. Feststellungen über die Veränderungen bei infolge von Avitaminose eingegangenen Tieren. Todesursache ist die Kerndegeneration der Zellen hauptsächlich der Nerven u. Muskeln.

II. *Leber, Milz, Nieren, Nebenniere*. Vieles deutet darauf hin, daß es sich bei den Zellveränderungen um eine Schädigung der gebundenen Fettkomponenten der Kerne handelt. (Norsk magaz. f. laegevidenskaben **86**. 265—72. 540—45. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 504. Ref. SCHOLZ.) OPPENHEIMER.

**José Carra**, *Das antiskorbutische Vitamin. Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung oraler und parenteraler Anwendung*. Citronensaft mit Ca behandelt; Dekantat mit gleichem Vol. A. 96% versetzt, zentrifugiert u. im Vakuum eingedampft. (Arbeiten unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre.) Die erhaltenen Präparate sind per os wie parenteral wirksam. Nur bei sehr weit vorgeschrittenen Avitaminosen half die parenterale Zufuhr allein. (Boll. d. soc. med.-chir. di Modena **24/25**. 76—86. 1924; Ber. ges. Physiol. **34**. 343. Modena.) OPPENHEIMER.

**R. Hock**, *Ist das Meerschweinchen ein geeignetes Versuchstier für den Nachweis des C-Vitamins in der Kuhmilch?* Verss. an Meerschweinchen mit roher u. gekochter Milch, sowie Milch aus Milchpulver führten zu Erkrankung aller Tiere an Skorbut,

wobei aber die mit gekochter Milch ernährten Tiere am längsten aushielten. Das Meer-schweinchen ist daher ein ungeeignetes Versuchstier für den *Nachweis des C-Vitamins in der Kuhmilch*. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 55. 65—67. Berlin, Tierärztl. Hoch-schule.)

GROSZFELD.

**D. J. Macht** und **W. Stepp**, *Über die Wirkung polarisierten Lichts bei experi-mentellen Avitaminosen*. Die Verss. MACHTS (vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 23. 47 [1925]) waren Veranlassung, die Erhöhung der Krampfbercitschaft durch polarisiertes Licht bei Avitaminosen zu prüfen. Hierbei wurde bemerkt, daß Be-strahlung mit polarisiertem Licht bei s c h w e r ernährungsgestörten Tieren einen deletären Einfluß hat u. die Tiere unter Krämpfen nach wenigen Stdn. eingehen. Im Beginn avitaminot. Störungen ist polarisiertes Licht dagegen als Stoffwechsel-stimulans anzusehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 112. 242—51. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Jena, Med. Klin.)

OPPENHEIMER.

**S. Lepkovsky**, **E. B. Hart**, **E. G. Hastings** und **W. C. Frazier**, *Die Wirkung der Gärung durch spezifische Mikroorganismen auf den Vitamin-C-Gehalt von Apfel-sinen und Tomatensaft*. Verss., die Ursache für das Verschwinden des Vitamins C aus gärendem Getreide u. gärendem Kohl zu finden, werden angestellt. Zu diesem Zwecke werden Fütterungsverss. an Skorbuttieren (Meerschweinchen) mit Apfelsinon bzw. Tomatensaft gemacht. Der steril entnommene Saft wird durch Baumwoll-stopfen, der den Luftsauerstoff durchläßt, oder nach einem neueren Verf. durch Vaselin-stopfen luftdicht abgeschlossen. Diesen Säften wurden gärungserregende Mikro-organismen zugesetzt. Durch vergleichende Fütterungsverss. zeigt sich, daß das Ver-schwinden des Vitamins C nicht durch diese Mikroorganismen, sondern durch den Sauerstoff, der sich in dem pflanzlichen Gewebe selbst befindet, verursacht wird. (Journ. Biol. Chem. 66. 49—56. 1925. Madison, Univ. Wisconsin.) HIRSCH-K.

**Alfred F. Hess**, **Mildred Weinstock** und **Elizabeth Sherman**, *Die antirachitische Wirksamkeit von bestrahltem Cholesterin und Phytosterin*. IV. *Über Faktoren, die seine biologische Aktivität beeinflussen*. (III. vgl. Journ. Biol. Chem. 64. 193; C. 1925. II. 1462.) *Bestrahltes vegetabilisches Öl* behält seine erworbene antirachit. Wrkg. wenigstens ein Jahr lang u. *Trockenmilch* wenigstens für drei Monate. *Aktiviertes Cholesterin* verliert diese Fähigkeit viel schneller, am schnellsten im getrockneten Zustand, weniger schnell in W. gel. u. nur langsam in öliger Suspension. Verlängerte intensive Bestrahlung macht diese Eigenschaften des aktivierten Cholesterins unwirksam. Cholesterin kann aktiviert werden in N-haltiger Atmosphäre. Umkrystallisieren von bestrahltem Cholesterin vermindert seine antirachit. Wirksamkeit. Durch Aceton, Chloroform u. Bzl. wird keine Änderung in der Wirkungsweise des aktivierten Cholesterins hervor-gerufen. — Cholesterinextrakt aus Eigelb oder Knochenmark hat keine antirachit. Wirksamkeit. (Journ. Biol. Chem. 66. 145—60. 1925. New York, Columbia Univ.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**G. Payling Wright**, *Über die Dialysierfähigkeit des das Wachstum beschleunigenden Prinzips in Extrakten von embryonalen Geweben*. Bekanntlich steigern Extrakte embryo-nalen Gewebes in Zellkulturen das Wachstum. Dieses Prod. passiert Kolloidum-membranen, die für Eiweiß impermeabel sind. Die Substanz ist also diffusibel. (Journ. Exp. Med. 43. 591—94. St. Louis.)

MÜLLER.

**O. Meyerhof** und **K. Lohmann**, *Über den Unterschied von links- und rechts-Milchsäure im Organismus*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 168. 128; C. 1926. I. 2491.) Vf. untersucht den Unterschied zwischen der bei den höheren Tieren allein vorkommenden *d-Milchsäure* u. ihrem opt. Antipoden u. findet, daß die Geschwindigkeit des Lactat-verbrauches u. der Zuckersynthese im intakten Froschmuskel mit *l-Lactat* etwa 4-mal langsamer als mit *d-Lactat* bzw. mit *rac. Lactat* ist. Ähnlich verhält sich die Atmungs-steigerung. Noch größer ist der Unterschied zwischen beiden Säuren bei verschiedenen Säugetiergeweben. Im Lebergewebe, wo *d-Milchsäure* Atmungssteigerung um 100%

bewirkt, bleibt eine Wrkg. von l-Milchsäure fast völlig aus. Ähnliches gilt von der grauen Substanz des Gehirns. Nur beim Nierengewebe fand sich eine geringe Steigerung der Atmung mit l-Milchsäure. Die allen Organen des Warmblüters zukommende Fähigkeit, Milchsäure oxydativ umzusetzen, ist demnach mindestens in ihrer Geschwindigkeit von der opt. Konfiguration abhängig. (Naturwissenschaften 14. 437. Berlin-Dahlem.) JOSEPHY.

**A. Alexejew**, *Zur Frage des Zerfalls des Traubenzuckers im tierischen Organismus*. Um das Vorhandensein der Reduktase u. Carboxylase in tier. Geweben zu beweisen, untersuchte Vf. die  $\text{CO}_2$ -Entw. aus mit Gewebeauszügen versetzten u. neutralisierten Milchsäurelösgg.:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CO}_2$ . Sie ist sehr gering, wenn der Auszug vorher gekocht wurde; durch Zusatz von Methylenblau zum ungekochten Auszug wird sie noch bedeutend gesteigert. Der wss. Auszug aus Rinderleber u. -muskeln ist bei  $p_{\text{H}} = 7,0$ , am wirksamsten. Sonst wurden wss. Extrakte aus Ochsenlungen u. -gehirn, aus Schafsleber, -muskeln, -lungen u. aus der frischen Menschenleber benutzt. — Da die Milchsäure bei dem Abbau der Glucose eine große Rolle spielt, so wird nach obigen Verss. auch die Bedeutung der Reduktase u. Carboxylase in den inneren Atmungsprozessen unverkennbar. (Bull. de l'Univ. de l'Asie centrale (Tschkent) 10. 39—49. 1925.) BIKERMAN.

**F. A. Cajori, C. Y. Crouter und Ralph Pemberton**, *Die Wirkung von Zirkulationsänderungen auf die Kohlehydratverwertung*. Unters. der verschiedenen Faktoren, die bei der niedrigen Zuckertoleranz der Arthritiker eine Rolle spielen können. Vff. kommen zu dem Ergebnis, daß nur mechan. Momente hierbei in Erwägung zu ziehen sind. (Journ. Biol. Chem. 66. 89—100. 1925. Philadelphia.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**Robert Meyer-Bisch und Willi Wohlenberg**, *Untersuchungen über den Mineralstoffwechsel bei Zuckerkranken*. III. Mitt. *Die Veränderung des Salz- und Kochsalzstoffwechsels im diabetischen Koma. Die Berechtigung der Alkalisierungstherapie*. (II. vgl. MEYER-BISCH u. GÜNTHER, Biochem. Ztschr. 152. 286; C. 1925. I. 696.) Beim Coma diabeticum besteht Gesamtbluteindickung u. Hypochlorurie, meist auch Hypochlorämie. Erstes Zeichen des drohenden Comas ist (vor der Entw. deutlicher klin. Symptome) das Absinken der renalen NaCl-Konz. Auf der Höhe des Comas ist *Insulin* allein häufig nicht imstande, die lebensbedrohlichen Symptome mit der nötigen Schnelligkeit zu beseitigen, da seine Beeinflussung des W.- u. Salzstoffwechsels sich nur langsam entwickelt. Dagegen vermag  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  die Gefahren der Austrocknungsintoxikation in kurzer Zeit zu beheben. Im Coma verhält sich der W.- u. Salzhaushalt gegenüber der Infusion einer hoch-%ig. NaCl-Lsg. durchaus anders als der n., infolge Hypofunktion des Pankreas. (Ztschr. f. klin. Med. 103. 260—71. Göttingen, Med. Klin.) WOLFF.

**László Kürti**, *Beitrag zu den Beziehungen zwischen Harnsäure- und N-Stoffwechsel*. Gesunde u. Nierenkranke wurden einer gleichmäßigen purinfreien Eiweißkost unterworfen u. die N- u. Harnsäureausscheidung im Harn wie der Harnsäuregehalt des Blutes ständig kontrolliert. Nach Zufuhr von 20 g Harnstoff war die Harnsäureausscheidung bei Gesunden vermehrt (14%), der Blutharnsäurespiegel aber unverändert. Bei den Nierenkranken blieb die Ausscheidungssteigerung aus u. der Harnsäuregehalt des Blutes stieg an. Bei Einnahme von 20 g nucleinsäurem Na war das Ergebnis entsprechend, also eine geringere Steigerung der Nichtpurin-N-Ausscheidung bei den Nierenkranken. Der Zusammenhang zwischen Eiweiß- u. Purinstoffwechsel ist doch stärker als angenommen wurde. (Orvosképzés 15. 289—96. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 511—12. Ref. HARI.) OPPENHEIMER.

**Richard Truszkowski**, *Untersuchungen über Purinstoffwechsel*. I. *Veränderungen im Nucleinplasmaverhältnis bei der ausgewachsenen Ratte*. II. *Synthese von Purinen durch den ausgewachsenen Säugtierorganismus*. I. Das Verhältnis von Kern zu Plasma in den Zellen weißer Ratten wurde unter wechselnden Bedingungen aus dem Purin-



u. Eiweiß-N bestimmt mit dem Ergebnis, daß es im Hunger etwas unter die Norm fällt, daß hierbei also ein stärkerer Verlust an Kern- als an Plasmamaterial eintritt, was zu einer Revision der Rubnerschen Eiweißreservetheorie nötig. Da Purinfütterung keine Zunahme des Verhältnisses bedingt, wird gefolgert, daß Purine vom Säugetierorganismus nicht assimiliert u. gespeichert werden. — II. Der Beweis für die Purinsynthese wurde in der Weise geführt, daß Ratten bis zu einem gewissen Grade ausgehungert, dann bis zu genügender Gewichtszunahme gefüttert wurden, worauf sie getötet u. der Puringehalt bestimmt wurden. Der Gewinn im Verhältnis Kern: Plasma gegenüber dem Hungertier entsprach den Erwartungen. (Biochemical Journ. 20. 437—46. Poznań [Polen], Univ.) SPIEGEL.

**William C. Rose und Gerald J. Cox, Weitere Versuche über die angebliche Austauschbarkeit von Arginin und Histidin im Stoffwechsel.** Gegenüber STEWART (Biochemical Journ. 19. 1101; C. 1926. I. 2810), dessen experimentelles Material in dieser Richtung sehr mangelhaft ist, halten Vff. das Ergebnis ihrer früheren Verss. (Journ. Biol. Chem. 61. 747; C. 1925. I. 247; vgl. auch ROSE u. COOK, Journ. Biol. Chem. 64. 325; C. 1925. II. 2002), nach denen Zusatz von Arginin zu einer an Histidin mangelhaften Nahrung ganz ohne Einfluß auf Wachstum u. Purinausscheidung ist, durchaus aufrecht. Es haben sich fernere Beweise dafür gelegentlich von zu anderem Zwecke vorgenommenen Unters. ergeben. Die von STEWART gegen die Berechtigung ihrer Schlüsse erhobenen Einwände werden widerlegt. (Journ. Biol. Chem. 68. 217 bis 223. Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

**Harold Levine und Arthur H. Smith, Eine Käfigvorrichtung zum Studium von Ketosis- und Stickstoffstoffwechsel bei kleinen Tieren.** Das wesentliche ist, daß der Harn, um den Verlust von leichtflüchtigen Bestandteilen wie Aceton zu verhindern, unter einer Schicht von Mineralöl gehalten wird. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 168—72. 1925. New Haven [Conn.], YALE Univ.) SPIEGEL.

**Joseph B. Muenzen, Leopold R. Cerecedo und Carl P. Sherwin, Vergleich des Stoffwechsels gewisser aromatischer Säuren. VIII. Acetylierung von Aminoverbindungen.** (VII. vgl. CERECEDO u. SHERWIN, Journ. Biol. Chem. 62. 217; C. 1925. I. 698.) *o*-Aminobenzoesäure wird nach Verfütterung an Menschen, Hunden u. Kaninchen im Harn unverändert ausgeschieden, ihr *Acetyl*deriv. von den letzten beiden gleichfalls, ohne daß Spaltung eintritt. *m*-Aminobenzoesäure wird von Hunden unverändert ausgeschieden, von Menschen u. Kaninchen aber acetyliert, während SALKOWSKI eine *Uraminobenzoesäure* u. etwas *m*-Aminohippursäure als Stoffwechselprod. angibt. Auch *p*-Aminobenzoesäure gegenüber zeigen die verschiedenen Arten das gleiche Verh. wie gegen die *m*-Verb. *p*-Hydrazinobenzoesäure wurde sowohl verfüttert wie auch injiziert. Sie ist so giftig, daß Injektion von 0,5 g einen Hund von 12 kg Gewicht in < 8 Stdn. tötete. Die Vergiftungserscheinungen waren diejenigen einer Hydrazinvergiftung; auch per os ist die Säure so giftig, daß ihr Verh. im Stoffwechsel nicht verfolgt werden konnte. — *p*-Aminohippursäure,  $C_9H_{10}O_3N_2$ , durch Red. der Nitroverb. mit  $NH_4$ -SH, Prismen (aus h. W.), F. 199°, l. in A., Bzl., Chf., Aceton, unl. in k. W., Ä. u.  $CCl_4$ . (Journ. Biol. Chem. 67. 469—76. New York, FORDHAM Univ.) SPIEGEL.

**N. Jean Novello, S. R. Miriam und Carl P. Sherwin, Vergleich des Stoffwechsels gewisser aromatischer Säuren. IX. Das Schicksal einiger Halogenderivate der Benzoesäure im tierischen Körper.** (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die *o*-, *m*- u. *p*-Chlor-, Brom- u. Jodbenzoesäuren wurden an Hunde u. Kaninchen verfüttert. Die Kaninchen zeigten geringere Neigung, diese Säuren mit Glykokoll zu kombinieren; nur die *o*- u. *p*-Brom- u. die *p*-Jodbenzoesäure wurden von ihnen zu den entsprechenden Hippursäuren verarbeitet, während Hunde diese Kombination bei allen Säuren außer *o*- u. *m*-Chlorbenzoesäure vollzogen. — Die verschiedenen in Betracht kommenden Hippursäuren wurden synthet. hergestellt. *o*-Chlorbenzoylchlorid, aus *o*-Chlorbenzoesäure durch  $SOCl_2$ , Kp., 87°. — *o*-Chlorhippursäure, aus dem vorigen u. Glykokoll nach SCHOTTEN-

BAUMANN, hellgelbe Blättchen (aus h. W.), F. 176°, ll. in h. W., A. u. Essigester, unl. in PAe., Bzl., Ä., Chlf. Ca- u. Ba-Salz unl., amorph. Cu-Salz, grüne Plättchen (aus h. W.). — *m-Chlorbenzoylchlorid*, aus der Säure durch  $\text{PCl}_5$ , Kp.<sub>15</sub> 110°. — *m-Chlorhippursäure*, Nadelbüschel (aus W.), F. 143—144°, ll. in h. W. u. A., fast unl. in k. W., Ä., PAe. u. Bzl. — *p-Chlorbenzoylchlorid*, Kp.<sub>16</sub> 210—212°. — *p-Chlorhippursäure*, unregelmäßige Blättchen (aus W.), F. 143°, wl. in k. W., Ä., PAe.,  $\text{CCl}_4$ , ll. in A., Essigester u. h. W. — *o-Brombenzoylchlorid*, Kp.<sub>10</sub> 118°. — *o-Bromhippursäure*, Nadeln (aus W.), F. 192—193°, unl. in k. W., Butylalkohol, Ä., PAe., sl. in h. W. u. Essigester. — *m-Brombenzoylchlorid*, Kp.<sub>14-15</sub> 122,5—123,5°. — *m-Bromhippursäure*, Nadelbüschel (aus W.), F. 146—147°, ll. in h. W.,  $\text{CH}_4\text{O}$ , A. u. Eg., wl. in Bzl., Toluol, k. W. Ag-Salz amorph. Äthylester, aus dem folgenden Cyanid in absol. A. durch HCl-Gas Öl, Kp. 110—118°. — *m-Bromhippuronitril*, aus Aminoacetonitrilsulfat u. *m-Brombenzoylchlorid* unter zeitweiligem Zusatz von sehr verd. NaOH-Lsg., F. 103,5—104,5°, sl. in  $\text{CH}_4\text{O}$ , A. u. Eg., mäßig l. in h. W. u. Ä., unl. in k. W., Bzl. u. Toluol. — *o-Jodbenzoylchlorid*, F. 40°. — *o-Jodhippursäure*, Nadeln (aus W.), F. 170°, l. in h. W., Ä., A., Essigester u. Chlf., swl. in k. W. u. Bzl. — *m-Jodhippursäure*, nur mühsam über das Ca-Salz erhältlich, Blättchen (aus h. W.), F. 167—169°, zwl. selbst in h. W., A. u. Ä., unl. in Aceton, Chlf.,  $\text{CCl}_4$ , Bzl. — *p-Jodbenzoylchlorid*, Kp.<sub>9</sub> 126°. — *p-Jodhippursäure*, schwachgelbe Blättchen (aus h. W.), F. 188—190°, wl. in h. W., ll. in A. u. Essigester, unl. in k. W., Aceton, Ä. u.  $\text{CCl}_4$ . (Journ. Biol. Chem. 67. 555—66. New York, FORDHAM UNIV.)

SPIEGEL.

Eugen Bacharach, *Untersuchungen über den sauren Geschmack*. Die Schwellenwerte für die  $[\text{H}^+]$ , die gerade sauren Geschmack auslösen, wurden bei einem Puffergemisch von Na-Phosphat bei  $\text{pH} = 6,4$ , von K-Na-Phosphat bei  $\text{pH} = 6,2$ , von Na-Acetat bei  $\text{pH} = 5,9$ , von K-Acetat bei  $\text{pH} = 5,6$  u. von Mg-Acetat bei  $\text{pH} = 5,3$  gefunden. Dabei wurde festgestellt, daß K u. Mg einen typ. bitteren Geschmack hinterlassen u. daß deshalb das Na-Ion, da es keinen Nebengeschmack verursacht, für Verss., die auf den sauren Geschmackscharakter gerichtet sind, die größte Eignung besitzt. Die Abhängigkeit von  $\text{pH}$  u. der Zeit bis zum Einsetzen des Geschmacks ergab sich in Gestalt einer Exponentialfunktion. Der Geschmack hängt aber nicht allein von der  $[\text{H}^+]$ , sondern sicher auch von der Konz. der Säurekomponente ab. (Ztschr. f. Biologie 84. 335—46. Bern, Physiol. Inst.)

OFFENHEIMER.

Louis M. Gompertz und Martin G. Vorhaus, *Untersuchungen über den Einfluß von Histamin auf die menschliche Magensekretion*. Subcutane Injektion von 1 cem 1%ig. Lsg. von Histaminhydrochlorid wird anscheinend ohne Schaden vertragen. Sie führt beim Menschen eine Anregung der Magensekretion herbei, kann zur Unterscheidung von wahrer u. Pseudo-Achylie, vielleicht auch zur Frühdiagnose von Pyloruscarcinom dienen u. bei verminderter Verdauungsfunktion therapeut. wirken. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 14—21. 1925. New Haven [Conn.], New York.)

SPIEGEL.

R. Krimberg und S. Komarow, *Weitere Untersuchungen über den Einfluß der sogenannten Carnosinfraktion des Fleischextraktes auf die Sekretion der Magendrüsen*. Aus frischem Fleisch dargestellte Carnosinfraktion enthielt zu 85%, aus Liebigs Fleischextrakt 44% Carnosin. Dementsprechend war die Wirksamkeit des ersten Extrakts in bezug der Magensekretionanregung ca. doppelt so groß. (Biochem. Ztschr. 171. 169—76. Riga, Physiol. Institut.)

MEIER.

E. Tschopp, *Zur Kenntnis des Cholesterins. Beitrag zur Funktion der Gallenblase*. Vergleichende analyt. Studien über Leber- (Hepaticus-) u. Gallenblasengalle. Es besteht zwischen den einzelnen Komponenten der verschiedenen Gallen kein einfaches Verhältnis, da der fehlenden Resorption der schwer diffusiblen Moll. zur Erhaltung des osmot. Druckes eine starke Resorption der leicht diffusibleren entspricht. Das Verhältnis Cholesterin:Lecithin bleibt wenigstens in n. Fällen gleich. (Zentrabl.

f. allg. Path. u. path. Anat. **36**. 123—24. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 302. Ref. ARNDT.) OPPENHEIMER.

**A. E. Barclay** und **F. M. Fellows**, *Behandlung des Hyperthyroidismus mit Röntgenstrahlen*. Vf. berichtet über Erfolge der Behandlung des Hyperthyroidismus mit Röntgenstrahlen. (Lancet **210**. 593—95.) HÜCKEL.

**C. I. Reed** und **W. R. Tweedy**, *Studien über die physiologische Wirkung des Lichts*. VII. *Blutcalcium bei direkter Bestrahlung des Blutes*. In vivo ist direkte Bestrahlung des Blutes mit Bogenlampenlicht ohne Einfluß auf den Ca-Gehalt des Blutes von narkotisierten Hunden. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 54—58. Hull Labb. Chicago.) M.

**Aldo Zamparo**, *Über die Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und dem Geschmack der Stoffe*. Zusammenstellung auf Grund der Literatur. Eigene Unterss. über das Thema sind im Gange. (Boll. Chim. Farm. **65**. 193—202.) SPIEGEL.

**R. Schnitzer**, *Chemotherapie*. Zusammenstellung der bisher bekannten Chemotherapeutica. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 242—43. 289—91.) HÜCKEL.

**S. Debenedetti**, *Die Diffusion von Quecksilbersalzen nach subkonjunktivaler Injektion (histochemische Untersuchung)*. HgCl<sub>2</sub> dringt nach subkonjunktivalen Injektionen nicht in den Augapfel. Prüfung an histolog. Schnitten. Nachweis durch SnCl<sub>2</sub>-Einw. (Arch. per le scienze med. **47**. 261—73. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 291. Sassari, Clin. oculist. univ. Ref. KAISER.) OPPENHEIMER.

**Mariannina Levi**, *Untersuchungen über die Wirkung des Chloroforms auf das isolierte Herz*. Spontankontraktionen von Kröten- u. Schildkrötenherzen treten unter Konz. von 7% Chlf. nicht auf, wohl aber auf elektr. Reizung nach Stillstand. Die Kontraktur, die durch Summation von Restkontrakturen entsteht, geht zurück, wenn Chlf. abgesetzt wird. Unter Chlf. weiter: Zunahme der Latenzzeit u. Überleitungszeit, Abnahme der refraktären Phase; Dauer der Systole bleibt unverändert. (Arch. di fisiol. **22**. 479—505. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 431—32. Turin. Ref. STROSS.) OPPENHEIMER.

**Antanas Gylys**, *Die Beeinflussung der geistigen Arbeit durch verschiedene Konzentrationen von Alkohol*. Für motor. Leistungen bedingt eine schwache A.-Konz., für „intellektuelle“ Leistungen eine stärkere Konz. größere Schädlichkeiten. (Psychol. Arb. **9**. 157—94. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 395. Ref. LIPMANN.) OPPENHEIMER.

**Ralph S. Lillie**, *Die Aktivierung von Sternfischeiern durch Säuren*. Nicht befruchtete Eier in isoton. ausbalancierten Salzlgg. werden durch verd. Lsgg. von Säuren aktiviert. Die Schnelligkeit der Aktivierung ist ungefähr proportional der Konz. u. abhängig von der Temp. (Buttersäure 0,00075—0,004 Mol.). Man kann einen mol. für jede Säure charakterist. Schnelligkeitswert aufstellen. — Im allgemeinen wächst er mit der Dissoziationskonstante u. Oberflächenaktivität. Ameisensäure ist 4-mal wirksamer als Essigsäure. Essigsäure = Propionsäure ≤ Buttersäure < Valeriansäure < Capronsäure. — CO<sub>2</sub> hat nur 1/14 des Essigsäurewertes. — HCl u. Milchsäure sind fast unwirksam. Sie dringen schwer in die Zellen ein. — 0,002—0,004-mol. Essigsäure wirkt stärker (um 10—20%) nach Zusatz von 0,002—0,016 NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. — Die Aktivierung scheint eine mol. keine ionale Funktion zu sein. Acetat- u. H-Ionen sind unwirksam. — Bei wenig wirksamer 0,001-mol. Essigsäure verlangsamt Na-Acetat noch mehr. — Nur undissoziierte Moll. dringen in die Zellen leicht ein. Die Schnelligkeit der Aktivierung hängt von p<sub>H</sub> in dem Ei ab. (Journ. Gen. Physiol. **8**. 339—67. Chicago.) MÜLLER.

**Y. Satake** und **S. Hirayama**, *Resorption von Lävulose durch die Pfortader*. Nach 2,5 g Fructose pro kg bei Hunden mit durchschnittenen hinteren Wurzeln steigt der Zuckergehalt des Portalvenen- u. Ohrvenenbluts an. (Journ. of biophysics **1**. 70. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 372. Sendai, Tohoku imp. univ. Ref. BLOCH.) OPP.

**H. de Waele** und **G. Bulcke**, *Die Gefäßwirkung des Guanidins*. Guanidininjektion macht das Blut ungerinnbar, läßt Plasma aus den Capillaren austreten u. steigert

den Grundstoffwechsel, führt zu Vasokonstriktion, durch die der Blutdruck eine deutliche Tendenz zum Anstieg erhält. (Arch. intern. de physiol. 25. 74. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 582. Ref. GYÖRGY.)

OPPENHEIMER.

**U. Hintzelmann, G. Joachimoglu und H. Ohle, Chemie und Pharmakologie einer neuen Benzylverbindung (Betilon).** Chemischer Teil (von **H. Ohle**). Benzylester der Oxysäuren eignen sich wegen der leichten Verseifbarkeit gut zu therapeut. Anwendung, sind aber wie die meisten bisher verwendeten Benzylpräparate in W. unl. Dieser Übelstand läßt sich beseitigen durch Überführung in ihre Schwefelsäurehalbester, wobei Säuren entstehen, die mit neutraler Rk. all., von Säuren u. Alkalien mit größter Leichtigkeit zerlegbare Alkalisalze liefern. Von vielen derartigen Salzen, die Vf. darstellte, ist aus chem. Gründen am besten das als „Betilon“ bezeichnete Na-Salz des Schwefelsäurehalfesters des Mandelsäurebenzylesters,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(O \cdot SO_3H) \cdot C_6H_5$ , geeignet. Krystallisiert aus 95%ig. A. bei Zusatz von Ä. in glasklaren Nadeln, aus Aceton durch Bzl.-Zusatz in feinen Nadelchen mit 1 Mol.  $H_2O$ , das im Vakuumexsiccator über  $CaCl_2$  abgegeben, aber an feuchter Luft wieder aufgenommen wird. Verd. HCl spaltet beim Kochen in Mandelsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$  u.  $H_2SO_4$ , verd. KOH schon in Kalte in Mandelschwefelsäure u.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Die zugrunde liegende Benzylmandelatschwefelsäure gibt schön krystallisiertes, wl. *Ba-Salz* mit 6  $H_2O$ , F.  $90^\circ$  (im Krystallw.), Zers. ca.  $160^\circ$ , swl. u. gut krystallisierende Salze mit *Brucin*, Nadelchen (aus A.), W.-frei, F. nach Sintern unscharf  $212^\circ$  (Zers.) u. *Strychnin*, Drüsen glänzender Krystalle (aus A., worin h. leichter l. als das vorige), W.-frei, Sintern von  $210^\circ$  an, F.  $212-214^\circ$ . Mit bas. Pb-Acetat entstehende, milchige Trübung, sich harzartig absetzend, in A. l., u. das in W. fast unl. *Cinchoninsalz* konnten nicht krystallisiert erhalten werden. — Das Betilon wird von der Auguste Viktoria-Apotheke, Berlin SW 11, hergestellt.

Pharmakologischer Teil (von **U. Hintzelmann u. G. Joachimoglu**). Verss. am Meerschweinchenuterus u. an der glatten Muskulatur des Blutegels, sowie über die Einw. auf den Blutdruck zeigen, daß Betilon pharmakolog. ebenso wie die von MAUCHT beschriebenen Benzylester zu bewerten ist. Verss. mit subcutaner Injektion der wss. Lsg. bei Kaninchen ergaben die Dosis letalis zu 3,56 g pro kg, intravenös viel geringer. Bei einem n. Menschen wurden nach Verabreichung der Lsg. von 0,2 g in 30 cm W. (die Lsg. schmeckt stark u. anhaltend bitter) keinerlei Symptome beobachtet. (Biochem. Ztschr. 164. 126—34. 1925. Berlin, Univ.)

SPIEGEL.

**Tamura Shizuaki, Über das Verhalten des Methylchinoliniumhydroxyds im Tierkörper.** *Methylchinoliniumhydroxyd*, das bei Fütterung von *Chinolin* bei Hunden u. Hühnern im Harn erscheint (vgl. Acta scholae med. Kyoto 6. 449; C. 1926. I. 2598) wird bei direkter Fütterung unverändert ausgeschieden u. kann im Harn als Platindoppelsalz nachgewiesen werden. (Acta scholae med. Kyoto 6. 459—60. 1924; Ber. ges. Physiol. 34. 588. Ref. KAPFFHAMMER.)

OPPENHEIMER.

**Lota Dehorne und F. Morvillez, Beitrag zum Studium der Wirkung der Alkaloide auf die Infusorien. Faktoren, die die Resistenzveränderungen bedingen.** Verss., aus denen die Artunterschiede im Verh. von Paramácien, Vorticellen, Colpidien u. a. m. gegen *Coffein*, *Brucin*, *Strychnin*, *Atropin*, *Hyoscyamin*, *Yohimbin*, *Emetin* hervorgehen. Individuelle Empfindlichkeiten, Verhältnis der Protozoenmenge zur Giftmenge, Temp.-Einfluß werden besprochen. (C. r. soc. de biologie 94. 704—06. Lille.)

**P. K. Mc Cowan, J. S. Harris und S. A. Mann, Hyoscin bei Encephalitis lethargica, mit besonderer Beachtung seines Einflusses auf den Kohlehydratstoffwechsel.** Die klin. Symptome des Parkinsonismus bessern sich erheblich nach Hyoscin. Die durch Zufuhr von Glucose hervorgerufene Hyperglykämie wird beim N. durch Hyoscin abgeschwächt, beim Encephalitiker, der eine außerordentlich starke Blutzuckererhöhung nach Glucose bekommt, wird diese auf n. Maß herabgesetzt. (Brit. Medical Journal 1926. I. 779—81. London, Mandsley Hospital.)

MEIER.

**George H. Boyd**, *Therapeutische Wirkung von Chininhydrochlorid und gewisser Chininderivate in künstlichen Infektionen mit Plasmodium praecox*. Chininhydrochlorid u. andere Chininderiv. wurden bei der Plasmodium-praecox-Erkrankung der Vögel angewandt. Die Wrkgg. waren verschieden. (Amer. Journ. Hygiene 6. 173—95. Baltimore, JOHN HOPKINS Universität.) HÜCKEL.

**Friedrich Pels Leusden**, *Über die Wirkung kleiner Konzentrationen einiger Chinabasen auf das freischlagende Froschherz*. In besonderer Versuchsordnung wird die Wrkg. von *Chinin*, *Chinidin* u. *Cinchonin* in Konz. von 1 : 10<sup>7</sup> bzw. 1 : 10<sup>6</sup> am isolierten Froschherzen festgestellt u. auf die von andern Autoren gelegnete Leistung steigernde Einw. hingewiesen. Diskussion der Pathogenese der Herzunregelmäßigkeiten u. deren Beeinflussung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 112. 225—41. Greifswald, Pharmak. Inst.) OPENHEIMER.

**James Davidson**, *Über Lebernekrose und Cirrhose experimentell hervorgerufen durch Steinkohlenteer*. Durch Aufpinseln von Teer oder subcutane Injektion äther. Lsgg. werden schwere Veränderungen an der Leber der Versuchstiere hervorgerufen, die dem Bilde der atroph. Cirrhose sehr ähneln. (Journ. of path. a bacter. 28. 621—28. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 509—10. Edinburgh, Dep. of pathol.) OPENHEIMER.

**F. Lickint**, *Über den Einfluß des Tabaks auf den Magen*. In vitro-Nachweis, daß Tabak (Zigarren etc., Raucherspeichel, Tabakextrakte) die Eiweißverdauung durch menschlichen Magensaft, sowie die Labgerinnung der Milch hemmt. (Arch. f. Verdauungskrrh. 35. 230—47. 1925; Ber. ges. Physiol. 33. 800. Dresden, Stadtkrh. Ref. BAUMECKER.) OPENHEIMER.

**Walter J. Dilling**, *Chlorocodon Whiteii: ihre Bestandteile und deren pharmakologische Wirkung*. In der Wurzel dieser Asklepiadacee findet sich 1,2% gelbes flüchtiges Öl mit Cumaringeruch, 2,8% bei 50° schmelzendes Öl, 20% Glucose, 0,7% Harz u. 0,045% Glucosid. Das flüchtige Öl zeigt Reizwrkg. an Haut u. Schleimhaut, das Glucosid bewirkt Lähmung der Atmung u. Reflexe, Herzunregelmäßigkeit u. Stillstand. Pharmakolog. Bedeutung gering. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 26. 397 bis 411. Liverpool Univ. Dep. of Pharmacology.) MEIER.

**D. E. Jackson und Louis A. Lurie**, *Experimentelle und klinische Beobachtungen über die Wirkung und therapeutische Anwendung der Äthylisopropylbarbitursäure*. Dieses Mittel hat sich bzgl. Sicherheit u. Wirksamkeit den älteren Schlafmitteln sowohl im Tiervers. als in klin. Anwendung überlegen gezeigt. Die Spanne zwischen therapeut. u. tödlicher Gabe ist sehr groß, ungünstige Wrkgg. auf Herz, Lunge oder Niere wurden nicht beobachtet. Der erreichte Schlaf ähnelt sehr dem natürlichen u. hinterläßt kein Gefühl der Mattigkeit oder Schwere. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 116—22. 1925. Cincinnati [Ohio], Univ. of Cincinnati; Jewish Hosp.) SPIEGEL.

**William R. Meeker**, *Die Potenzierung von Novocainlösungen*. Von den für Potenzierung der Novocainlsgg. vorgeschlagenen Stoffen sind  $MgSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaHCO_3$  u. *Gelatine* für sich ohne örtlich anästhesierende Wrkg.,  $CaCl_2$  u. *K-Salze* schwach wirksam, *Chloreton* u. *Chininarnstoffhydrochlorid* von ausgesprochener Wrkg. Für Oberflächenanästhesie gaben nur  $NaHCO_3$  oder  $KHCO_3$  wahre Potenzierung, so daß für Schleimhautanästhesie Novocainlsgg. den Cocainlsgg. nahezu gleichwertig gemacht werden können. Für Injektionsanästhesie scheint keine der vorgeschlagenen Substanzen genügend wirksam. Die Abhandlung enthält eine eingehende Kritik der zur Prüfung der Anästhetica gebräuchlichen Laboratoriumsmethoden. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 139—62. 1925. Chicago [Ill.], Univ. of Illinois Coll. of med.) SPIEGEL.

**T. Harrison Butler und R. U. Gillan**, *Die klinische Bedeutung des Borocains in der Augenheilkunde*. *Borocain* ist minderwertiger als *Cocain*: hinsichtlich des anästhet. Effekts sowie der Konstanz der Wrkg. (Brit. Medical Journal 1926. I. 83—84.) HÜ.

**A. J. Copeland**, *Beta-Eucainborat*.  $\beta$ -Eucainborat hat  $\frac{1}{10}$  der Toxizität des Cocainhydrochlorids. Es wirkt leicht reizend, ruft etwas Hyperämie hervor, besonders

in der Nase u. erregt in größeren Dosen das Zentralnervensystem. Die anästhet. Wrkg. an der Kaninchencornea ist 3-mal so stark wie die des Cocainhydrochlorids. (Brit. Medical Journal 1926. I. 82—83. Cambridge, Pharmakolog. Labor.) HÜCKEL.

**Ralph Coyte**, *Die klinische Anwendung des Borocainborats und des  $\beta$ -Eucainborats für die Urethralanästhesie.*  $\beta$ -Eucainborat in 0,5% Lsg. ist ein vollendetes Urethralanästheticum. In 0,25% Lsg. ist es von der Wrkg. einer 0,5% Cocainhydrochloridlsg. Borocainborat war in 2% Lsg. eine Verbesserung gegenüber einer 0,5% Cocainlsg. hinsichtlich Anästhesie u. Muskeler schlaffung. (Brit. Medical Journal 1926. I. 84—85. London, Queens Hospital for children.) HÜCKEL.

**Ernst Köhler**, *Versuche mit Tutokain als Lokalanästhetikum beim Pferde.* Tutokain war als Lokalanästhetikum beim Pferde gut verwendbar, tox. oder andere unangenehme Nebenerscheinungen waren nicht zu beobachten. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 34. 353. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) FRANK.

**H. Cardot und J. Régnier**, *Beitrag zum pharmakologischen Studium des Cocainchlorhydrats. Wirkung auf die Chronaxie des motorischen Nerven.* In Ringerscher Lsg. gel., so daß die Lsg.  $pH = 6,8$  hat, beseitigt das Salz schnell die Erregbarkeit des motor. Nerven bei Konz. von  $> 0,4\%$ . In kleineren Dosen modifiziert es sie in reversibler Weise unter Erhöhung der Rheobase u. Erniedrigung der Chronaxie, beide Veränderungen treten um so schneller ein, je stärker die Dosis ist, das Steigen der Rheobase setzt sich während der ganzen Einwirkungszeit fort, während das Sinken der Rheobase bald bei einem konstanten Niveau, für Dosen von 0,10—0,43% bei 40—75% stehen bleibt. Man könnte die erhaltenen Werte für die Titrierung von Cocainlsgg. verwenden, erhält aber nur durch eine größere Zahl von Verss. annähernd richtige Werte. (Bull. Sciences Pharmacol. 33. 10—16. 77—91. Paris, Fac. de méd.) SP.

**Oskar Hübner**, *Über die Verwendbarkeit des Coramins in der Chirurgie.* Das Coramin ist ein ausgezeichnetes u. durch seine prompte Wrkg. fast unentbehrliches Analepticum, das sich insbesondere bei Narkoseschädigungen des Atemzentrums in der Operationspraxis bewährt hat. (Wien. klin. Wchschr. 39. 425—26. Wien, Chirurg. Abtlg. des Wilhelminenspitals.) HÜCKEL.

**Hans Feriz**, *Über Erfahrungen mit neuen Analeptics in der Chirurgie.* Vf. prüfte Hexeton u. Cardiazol u. spricht sich zugunsten des letzten aus, das an spezif. Wrkg. u. Schnelligkeit derselben die Campherpräparate übertrifft, anscheinend auch eine vorbeugende Anregung der Herztätigkeit durch Gebrauch vor der Operation gestattet. (Nederl. Tijdschrift Geneeskunde 70. I. 1890—96. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

**Fritz Lange**, *Erfahrungen mit Cardiazol und Hexeton.* In 4 Fällen traten nach intravenöser Injektion von Hexeton schwerste Krampfstände auf. Die deshalb bevorzugte subcutane oder intramuskuläre Darreichung erschien in ihrer Wrkg. geringer als die des Cardiazols, bei dessen Anwendung niemals Erregungszustände beobachtet wurden. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 272—74, München, I. medicin. Universitätsklinik.) HÜCKEL.

**M. Jacobson**, *Acetylsalicylsäure in verträglicher Form.* Lösl. Acetylsalicylsäure, wie sie im Asparol enthalten ist, wird, im Gegensatz zu den unl. Salicylpräparaten, beschleunigt vom Körper aufgenommen u. zeigt daher prompte therapeut. Wrkg. ohne Belästigung von Magen u. Herz. Vf. berichtet über günstige Erfolge u. empfiehlt die Asparolmedikation bei allen Krankheiten, bei denen eine Salicylsäureanwendung gegeben erscheint. (Wien. med. Wchschr. 76. 475—76.) HÜCKEL.

**Oskar Nemetz**, *Zur therapeutischen Wirksamkeit der Salze der Acetylsalicylsäure.* Das Calciumsalz der Acetylsalicylsäure, von der Firma GEDEON RICHTER als Kalmopyrin dargestellt, wurde an Stelle von Aspirin, Hydropyrin oder anderer Salicylate fast stets mit gutem Erfolge verabreicht. Ein großer Vorzug ist das Ausbleiben einer störenden Wrkg. auf Herzaktion u. Kreislauf. (Wien. klin. Wchschr. 39. 422. Wien, II. medicin. Abtlg. des Krankenhauses der barmherz. Brüder.) HÜCKEL.

**Günther**, *Über Argochrombehandlung*. 2 Fälle von unklarem septischem Fieber wurden durch Argochrom in kurzer Zeit geheilt. (Münch. med. Wchschr. 73. 742—43. Hamburg, Tropenkrankenhaus.) MEIER.

**Ernst Falk**, *Über Arcanol*. Arcanol, ein Kombinationspräparat aus Acetylsalicylsäure u. Atophan (Herst. SCHERING, Berlin), bewährte sich bei Behandlung von Bronchitis u. Angina. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 795. Königsberg i. Pr., Hoefmannsche Klinik.) FRANK.

**C. G. Lambie**, *Novasurol und andere Diuretica bei cardialem Ödem*. Bericht über die Rk. einiger Fälle mit Herzinsuffizienz auf Novasurol u. anderer Diuretica. (Brit. Medical Journal 1926. I. 80—82. Edinburgh, Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

**Alexander Kaffler**, *Über Supersanbehandlung (Menthol-Eukalyptol) bei Erkrankungen der Lungen und Luftwege*. Bericht über günstige Erfolge mit Supersan, einem Kombinationspräparat aus Menthol, Eukalyptol, Antifebrin u. Antipyrin (Herst. Kronenapotheke, Breslau) bei Bronchitiden, Pneumonien u. anderen Erkrankungen der Atmungsorgane. Das Mittel wird intraglutal angewendet. (Therapie d. Gegenwart 67. 184—85. Breslau, Krankenh. Allerheiligen.) FRANK.

**Ralph Major**, *Über die mögliche Beziehung zwischen Guanidin und hohem Blutdruck*. (Vgl. Bull. Johns Hopkins Hosp. 36. 357. 1925; C. 1926. I. 428.) Auch im Tierexperiment läßt sich die Beziehung von Methylguanidin zu Blutdruckerhöhung demonstrieren. Im Blutserum von Hypertonikern ist Guanidin aber nicht vermehrt. Parathyroidextrakt verhindert die Guanidinwrkg.; ebenso Veratrin, Amylnitrit, CaCl<sub>2</sub>; verstärkt wird sie durch KCl. (Am. Journ. of the med. scienc. 170. 228—32. 1925; Ber. ges. Physiol. 33. 410. Kansas city, Dep. of intern. med. Ref. BÜTTNER.) OPP.

**P. Boyer und H. Cardot**, *Wirkung des Pelletierins auf das isolierte Herz der Weinbergschnecke*. Konz. von 0,015% an des Pelletierinsulfats führen je stärker sie sind desto rascher zu systol. Stillstand, Methylpelletierin ist schwächer wirksam. Das Semicarbazon des Pelletierin-HCl ist fast unwirksam. (C. r. soc. de biologie 94. 658—59. Paris, Labor. de physiol. Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

**Rudolf Rittmann und Otto Form**, *Elektrolytverschiebungen bei der Guanidinwirkung am Kaltblütermuskel*. Guanidin bewirkt am in Ringerlsg befindlichen Froschmuskel vermehrten Austritt von K, wechselnde Abgabe von PO<sub>4</sub>, in 0,7% NaCl-Lsg. Vermehrung der Ca-Abgabe. Durch Adrenalin werden die Guanidinzuckungen in Ringerlsg. aufgehoben, dagegen nicht in NaCl-Lsg. Adrenalin dürfte also durch Ca-Zuführung wirken. OH, KCl u. NaCl fördern die Guanidinwrkg. Das nach einiger Zeit eintretende Aufhören der Zuckungen (Guanidinlahmung) ist wahrscheinlich eine Ermüdung durch Anhäufung von Milchsäure, Durchleiten von O<sub>2</sub> durch die Lsg. — Oxydation u. Resynthese der Milchsäure zu Glykogen — läßt die Zuckungen neu auftreten u. lange Zeit fortbestehen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 191—203. 1925. Innsbruck, Inst. f. allg. u. exper. Pathologie.) MEIER.

**C. Gordon-Watson**, *Venesectio und Bluttransfusion bei Kohlenoxydvergiftung*. Vf. berichtet über gute Erfolge der Behandlung der Kohlenoxydvergiftung mittels Bluttransfusion in 6 Fällen. (Brit. Medical Journal 1925. II. 1049—50. London, Bartholomew Hospital.) HÜCKEL.

**A. Remond und H. Colombies**, *Vergiftung mit Allional, i-Propylpropenylbarbitursäurem Pyramidon*. Einnahme von 3,84 g Allional. 24 Stdn. komatöser Zustand, Fieber, Albuminurie, epileptiforme Anfälle. Im Serum: Harnstoff 0,41, Rest-N 0,183, Harnsäure 0,21, Chloride 0,57. Nach therapeut. Maßnahmen Wiederherstellung. (Ann. de méd. lég. 5. 338—41.; Ber. ges. Physiol. 32. 835. 1925. Paris, Soc. de méd. lég. de France. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

**H. W. Southgate und Godfrey Carter**, *Die Alkoholausscheidung im Urin als Zeichen der Alkoholvergiftung*. Die Alkoholkonz. im Blut ist das beste Maß für den

Grad der Alkoholvergiftung. Die Konz. des Alkohols im Urin ist der im Blute proportional. (Brit. Medical Journal 1926. I. 463—69. Sheffield, Univ.) HÜCKEL.

**Franz Suchanka**, *Vergiftung und Tod nach einer Wurmkur mit Oleum Chenopodii*. Bericht über einen Todesfall bei einem 20-jährigen, gesunden Mädchen nach *Oleum Chenopodii*, von dem die Patientin insgesamt etwa 12 g in Dosen von 3-mal täglich 10—15 Tropfen zu sich genommen hatte. Anführung ähnlicher Fälle aus der Literatur. (Wien. klin. Wehschr. 39. 160—62. Feldkirch.) FRANK.

**L. C. Scott, F. A. Loria und J. C. Tardo**, *Experimentelle Morphinvergiftung*. Bei Hunden wird eine chron. Morphinvergiftung erzeugt u. nach Pause mit den Injektionstagen festgestellt, daß nach 10 Tagen die letzte Dosis der Injektionsserie nicht mehr vertragen wird. Antikörper sind also nicht vorhanden. Morphin wird durch Blut nicht zerstört. Dagegen verändert Lebergewebe das Alkaloid derart, daß keine Vergiftungssymptome mehr hervorgerufen werden. (Arch. of internal med. 35. 472—81. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 589. New Orleans. Ref. SCHÜBEL.) OPPENHEIMER.

**Hiroshi Takahashi**, *Quantitative Studien über die Empfindlichkeit junger Kaninchen gegen Gifte*. An jungen u. ausgewachsenen Kaninchen wird die letale (zeitlich begrenzte) Dosis mehrerer Gifte bestimmt. Junge Tiere sind gegen *Atropin, Nicotin, Coffein* u. *Antipyrin* weniger empfindlich. Gegen *Veronal-Na, Aconitin* (amorph), *Morphin, Codein, Cocain, Pilocarpin* u. *Physostigmin* besteht eine etwas höhere Empfindlichkeit der jungen Tiere u. noch größer ist die Empfindlichkeit gegen *A., Chloralhydrat, Urethan, Chinin, Strychnin, Digitoxin* u. *Strophanthin*. (Tohoku Journ. of exp. med. 6. 72—74. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 591. Ref. FLURY.) OPPENHEIMER.

**Israel Hieger**, *Der Einfluß von Kupferverbindungen auf das Wachstum des Carcinoms bei der Ratte*. SUGIURA u. BENEDICT (Journ. Cancer Res. 7. 329 [1922]) haben unter zahlreichen Metallen Cu (in Form von  $\text{CuSO}_4$ ) am wirksamsten zur Hemmung der Entw. von Rattencarcinom gefunden. Vf. bestimmte mittels einer für diesen Zweck ausgearbeiteten elektrolyt. Methode den Cu-Gehalt in carcinomtragenden Ratten ohne u. nach Behandlung mit Cu-Verbb. ( $\text{CuSO}_4$ , Glycin-Cu, Cu-Zuckerverbb.). Unbehandelte Tiere zeigten, auf Trockensubstanz bezogen, 2—4-mal so viel Cu im Tumor als im Körperrest. Durch die mehrmonatliche Behandlung wurde der durchschnittliche Gehalt im Körper um mehr als 75% erhöht (erhebliche individuelle Schwankungen), im Tumor um ca. 66%, so daß das Verhältnis zwischen Tumor u. Körper nicht wesentlich verändert erscheint. Die Cu-Behandlung schien in einigen Reihen, aber nicht konstant das Wachstum des Carcinoms zu hemmen. (Biochemical Journ. 20. 232—36. London, Cancer Hosp. Res. Inst.) SPIEGEL.

**Helen Miller Noyes, Kanematsu Sugiura und K. George Falk**, *Vergleichende Studien über Lipasewirkung menschlicher Tumoren*. (Vgl. Ber. ges. Physiol. 31. 448; C. 1925. I. 2010.) Best. der Lipasetätigkeit einer Anzahl menschlicher Tumoren. (Journ. of cancer. research. 9. 105—34. 1925; Ber. ges. Physiol. 32. 818. New York, Harriman research labor. Ref. WERTHEIMER.) OPPENHEIMER.

**Frank Coke und J. B. Cook**, *Bemerkungen über die Anwendung kolloidalen Bleis bei der Krebsbehandlung*. Vff. injizierten eine stabile kolloidale Suspension von Pb u. Hg intravenös mit guter Wrkg. auf den Patienten. (Brit. Medical Journal 1926. I. 415—17.) HÜCKEL.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Em. Švagr**, *Wert des einheimischen Opiums*. Die Unterss. des böhm. Opiums ergaben einen höheren Gehalt an Morphin (17,38%) u. Codein (1,49%) sowohl als auch an fetten u. harzigen Substanzen, die die Verarbeitung nach gewöhnlichen Methoden unmöglich machen. Da Narkotin vollständig fehlt, kann es nicht als dem levantischen gleichwertig betrachtet werden. (Chemickó Listy 19. 68—73.) STOJANOVA.



**Maurice L. Tainter**, *p<sub>H</sub> und Wirksamkeit von Digitalisinfusen*. Vf. bestimmt von Digitalisinfusen u. Tinkturen p<sub>H</sub> u. findet, daß der Wert bei Abkochungen beim Stehen zunimmt, unabhängig davon, ob sie mit destilliertem oder gewöhnlichem W., oder nach Vorschrift der U. S. P. IX oder X angefertigt wurden u. unabhängig von Aufbewahrungstemp. u. Zusatz von Konservierungsmitteln. Ggw. von Mikroorganismen kann Richtung u. Größe des p<sub>H</sub>-Wechsels bestimmen. Der Verlust an physiolog. Wrkg., nach der offiziellen „1 Stdn. Frosmethode“ bestimmt, wird nicht verändert oder aufgehoben durch Zusatz von Konservierungsmitteln, wie 10% A., Chlf., Thymol oder Zimtöl. Wertverminderung verläuft ebensoschnell in sterilem als infiziertem Medium u. scheint von hydrolyt. Spaltung der Glucoside abhängig zu sein. Physiol. Wrkg. von frischem, abgestandenem u. zersetztem Infus ist unabhängig vom p<sub>H</sub>-Wert. Die Acidität von Digitalisinfusen ist ziemlich hoch u. entspricht etwa 0,001-n. HCl. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 255—59. San Francisco, Stanford Univ. School of Med.) ROJAHN.

**O. A. Beath**, *Extrakte von Aconitum Columbianum*. Vf. stellt den Alkaloidgehalt von Knollen u. Kraut obiger in den „Rockymountains“ weit verbreiteten Art fest. Mutter- u. Tochterknollen der blühenden Pflanze (I) enthalten bis 0,839%, der jungen Pflanze (II) bis 0,774%, Kraut von I bis 0,350, von II bis 0,758%. Extrakte von reifen Knollen u. Samen waren beim Meerschweinchen etwa dreimal so stark giftig als die übrigen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 265—66.) ROJAHN.

**A. Labat**, *Einige Beobachtungen über Jodotanninsirup*. Vf. stellte einen Jodotanninsirup im Gegensatz zur Vorschrift des französ. Codex durch Erhitzen von J u. Tannin mit W. im Rohre auf 115° u. verd. mit Zuckersirup her. Etwa  $\frac{2}{3}$  des J gingen in organ. Bindung u. waren daher nicht titrierbar. Vf. fordert, daß der Codex zur Best. des J-Gehaltes u. ferner auch zum Nachweis von A. u. Glycerin bestimmte Vorschriften gibt. (Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 64. 92—93.) ROJAHN.

**J. Golse**, *Die Arzneimittel ehemals und heute*. Längerer Vortrag. (Bull. soc. pharm. Bordeaux 64. 96—143.) ROJAHN.

**A. Lawrynowicz und P. Alisow**, *Über die Anwendung des Optochins bei der Zubereitung von Vaccinen*. Optochin in 1—2% Lsg. tötet die zu Impfzwecken zubereiteten Bakterienkulturen in 2—3 Stdn. ab ohne Beeinträchtigung der antigenen Eigenschaften. (Modycyzna doświadczalna i społeczna 4. 294—99. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 426. Ref. ANIGSTEIN.) OPPENHEIMER.

**Susie E. Frasier**, Seattle, Washington, V. St. A., *Außerliches Arzneimittel*, bestehend aus einer Lsg. von Phenol u. Myrrhentinktur. — Das Prod. findet bei Fußentzündungen, z. B. Leichdorn, therapeut. Verwendung. Die erkrankten Stellen werden gründlich gereinigt u. das Mittel wiederholt auf sie aufgetragen. (A. P. 1 581 798 vom 20/10. 1923, ausg. 20/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**The Bayer Co. Inc.**, Rensselaer, New York, übert. von: **John W. Forbing**, Albany, New York, V. St. A., *Herstellung in Wasser leicht löslicher Silberprotein-tabletten*. Ag-Proteinverb. werden mit Brausemischungen, wie festen Säuren oder sauren Salzen u. Carbonaten oder Dicarbonaten, sowie W. bindenden Stoffen gemischt u. zu Tabletten geformt. — Man mischt z. B. Citronensäure, Weinsäure oder NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, ferner NaHCO<sub>3</sub> u. wasserfreies Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder MgSO<sub>4</sub> oder Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> mit einer Ag-Proteinverb. u. formt zu Tabletten. Diese sind lange Zeit, auch in Berührung mit der Luft, haltbar, zerfallen beim Eintragen in W. leicht unter der mechan. Einw. der frei werdenden CO<sub>2</sub> u. klumpen oder kleben nicht an der Verpackung an. Die W. bindenden Stoffe verhindern ein Feuchtwerden der Brausemischung u. der Ag-Proteinverb. (hierzu vgl. auch Farbfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., JANSSEN, WESENBERG u. TAUB, D. R. P. 392038; C. 1924. I. 2450). (A. P. 1582742 vom 9/11. 1925, ausg. 27/4. 1926.) SCHOTTL.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, übert. von: **Edwin Stanton Faust**, Basel, Schweiz, *Injizierbare Lösungen wasserunlöslicher Arzneistoffe*. (A. P. 1 582 456 vom 15/6. 1923, ausg. 27/4. 1926. — C. 1924. II. 723.) SCHOTTLÄNDER.

**Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft)**, (Erfinder: **Wilhelm Ruppel**), Berlin, *Verfahren zur Trennung von Antigenen und spezifischen Impfstoffen aus dem Blutsrum sowie aus Exsudaten und Transsudaten von erkrankten Individuen oder von Rekonvaleszenten*, dad. gek., daß man die von erkrankten Individuen stammenden Fl. im Mittelraume eines Dreizellenapp. der Wrkg. des elektr. Gleichstroms aussetzt, den hierbei entstehenden Nd. durch Filtrieren oder Zentrifugieren sammelt, in alkal. W. löst u. die erhaltene Lsg. durch Kerzenfiltration von abgestorbenen oder lebenden Erregern trennt, während aus der von dem Nd. befreiten Lsg. das Pseudoglobulin durch Fällung mit neutralen Salzen abgeschieden, der erhaltene Nd. in W. gel. u. diese Lsg. auf elektroosmot. Wege gereinigt wird. — Z. B. wird in der Bauchhöhle von tuberkulösen Patienten befindliche *Ascitesfl.* gesammelt u. zur Entfernung fester Bestandteile durch Papier filtriert. Das Filtrat wird in den Mittelraum eines Dreizellenapp. gebracht u. der Einw. eines elektr. Stromes von anfänglich 20—30 Volt Spannung u. 10—12 Amp. Stromstärke unterworfen. Innerhalb von 2 Stdn. sinkt die Stromstärke auf 0,05—0,1 Amp., während die Spannung auf 200—220 Volt ansteigt. In der Fl. scheidet sich nun bei einer  $p_H$  von 6,4 ein flockiger Nd ab, der abzentrifugiert wird. Man löst ihn in alkal. NaCl-Lsg. zu einer trüben Fl. Diese enthält neben spezif. *Tuberkuloseantigen* von hoher Wrkg. häufig geringe Mengen unversehrter Tuberkelbazillen, die durch Kerzenfiltration entfernt werden. Die klare, bakterienfreie Fl. wird als Antigen zum Schutz gesunder Individuen oder auch zur Therapie erkrankter Personen verwendet. Die von dem obigen flockigen Nd. befreite, völlig klare Fl. wird mit krystallisiertem  $MgSO_4$  gesätt. oder mit so viel gesätt.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. versetzt, daß alle *Pseudoglobuline* abgeschieden werden. Der von der überstehenden Fl. getrennte Nd. wird in wenig W. gel., zur Beseitigung der überschüssigen  $H_2SO_4$  mit Ba-Acetat versetzt u. vom  $BaSO_4$  abfiltriert. Die klare Lsg. wird dann erneut im Dreizellenapp. der Elektrosmose unterworfen. Die völlig klare Fl. kann gegebenenfalls im Vakuum bei niedrigeren Temp. konz. oder zur Trockne eingedampft werden. Das trockene *Pseudoglobulin* ist zum Gebrauch als Heilmittel gegen *Tuberkulose* in physiol. NaCl-Lsg. aufzulösen. Die Durchschnittsausbeute aus 3 l *Ascitesfl.* beträgt 0,5 g *Euglobulin* (Antigen) u. 1 g trockenes *Pseudoglobulin*. (D. R. P. 423 822 Kl. 30h vom 2/7. 1924, ausg. 4/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Lucien Goldenberg**, Paris, Frankreich, *Herstellung von Impfstoffen*. Abgetötete Bakterien werden in einer Lsg. von Bakterien derselben Art u. Rasse emulgiert. — Zur Herst. eines *Impfstoffes gegen Gonorrhoe* werden z. B. frische Kulturen von *Gonokokken* verschiedener Arten zunächst sorgfältig durch mindestens 5-maliges Auswaschen vom Kulturmedium befreit u. dann in 4 Anteile gesondert. Der erste Teil der Mikroben wird in 3,30%ig. NaOH-Lsg. während 24 Stdn. bei 37° emulgiert, das Ganze genau mit HCl neutralisiert u. die Lsg. mit NaCl isoton. gemacht. Der zweite Teil wird durch Erhitzen auf 58° abgetötet, der dritte durch Belassen während 24 Stdn. im Gefrierschrank, während der vierte Teil in einer 0,130%ig.  $CH_2O$ -Lsg. emulgiert u. nach Stehenlassen auf Eis durch wiederholtes Auswaschen vom  $CH_2O$  befreit wird. Diese 3 Teile der in verschiedener Weise abgetöteten Bakterien werden dann in der isoton. Bakterienemulsion suspendiert. Um einen *polygenet. Impfstoff* zu erhalten, unterwirft man Reinkulturen des *Synococcus*, eines Begleiters des *Gonococcus* bei *Blennorrhoe*, dem obigen Verf. u. mischt den so erhaltenen Impfstoff mit dem polyvalenten *Gonokokkenimpfstoff*. Gegenüber den bisher bekannten Impfstoffen unterscheiden sich die neuen durch ihre höhere spezif. Wrkg. Sie finden in Form von subcutanen Injektionen Verwendung. (A. P. 1 581 340 vom 7/2. 1923, ausg. 20/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Paul Bommarito**, Detroit, Michigan, V. St. A., *Mittel zur Behandlung von Kropf*, bestehend aus J, KJ, Guajacol, dest. W. u. Glycerin. — Das Prod. dient zu intramuskulären Injektionen u. soll die Kropfschwellungen beseitigen u. die innere Sekretion der Schilddrüse wieder anregen. (A. P. 1 580 400 vom 4/5. 1925, ausg. 13/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**John Thomas Short**, Wagga Wagga, Neu Süd Wales, Australien, *Heilsalbe*, bestehend aus reinem Schweineschmalz, gereinigtem Stockholmt eer u. Paraffinwachs. — Der Teer wird auf 100° erhitzt u. von ausgeschiedenem W. abgetrennt, hierauf h. mit dem geschmolzenen Schweineschmalz u. Paraffinwachs gründlich gemischt. Die Salbe dient zur Behandlung von Ekzemen, Brandwunden u. anderen Hautschäden. (Aust. P. 17 705 vom 12/5. 1924, ausg. 19/2. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Leon Ingrassia**, Brooklyn, New York, V. St. A., *Haarwellmittel*, bestehend aus 80 Teilen  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 1 Teil weißem Vaselineöl u. 4 Teilen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — Das Gemisch der 3 Komponenten wird innig gemischt u. gegebenenfalls mit W. zu einer Paste angerührt. Das Prod. dient zum Behandeln von Kopfharen, insbesondere dünnen, brüchigen oder gefärbten, um sie gegen höhere Temp. oder Verbrennung beim Wellen zu schützen. (A. P. 1 581 577 vom 25/3. 1922, ausg. 20/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Paul Saxl**, Wien, und **Eduard Kriwatschek**, Baden b. Wien, *Herstellung stark keimtötender, indifferenten Suspensionen von Silber- und Quecksilbersalzen* durch Umsetzen von  $\text{AgNO}_3$  bzw.  $\text{HgNO}_3$  mit  $\text{NaCl}$  bei Ggw. von Gummi arabicum, dad. gek., daß man der Ag- bzw. Hg-Salzlsg. unter kurzem, scharfem Aufkochen u. nachfolgendem schnellen Abkühlen solche Mengen einer Lsg. von  $\text{NaCl}$  u. Gummi arabicum zusetzt, daß als Endprod. eine 1—5%ig. Suspension der Chloride entsteht. — Beispiele für die Herst. einer feinverteilten Suspension von  $\text{AgCl}$ , sowie einer solchen von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  sind angegeben. Die letztere kann ohne schädliche Nebenwrkkg. mit gutem Erfolge bei *Lueskranken* per os angewendet werden, während die  $\text{AgCl}$ -Suspension ebenfalls per os genommen werden kann u. bei *ulcus ventriculi et duodeni*, sowie bei *akutem u. chron. Gelenkrheumatismus* die Schmerzen sofort behebt u. die bzgl. Leiden günstig beeinflusst. (D. R. P. 423 666 Kl. 30h vom 21/10. 1922, ausg. 8/1. 1926. Oe. P. 101 025 vom 6/11. 1922, ausg. 25/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

## G. Analyse. Laboratorium.

**A. Benedetti-Pichler**, *Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924*. (Vgl. Mikrochemie 3. 117; C. 1926. I. 1849.) (Mikrochemie 4. 21—96. 109 bis 127. Graz, Techn. Hochsch.) BUSCH.

**W. Kinzel**, *Lockerung festgekitteter Glasstöpsel*. Festgekittete Glasstöpsel lassen sich ohne Erwärmung mit der Bredemannschen *Salzsäure-Chloralhydratlsg.* (10 Teile Chloralhydrat, 5 Teile Glycerin, 5 Teile W. u. 3 Teile  $\text{HCl}$  zu 25%) herauslösen. (Chem.-Ztg. 50. 383. München.) JUNG.

**J. J. Hopfield**, *Capillarventile für Gase*. Das Ventil besteht aus einer Glasnadel, die bei der Eintrittsstelle des Gases von einem weiteren in ein Capillarrohr verschieden tief in die Capillare eingeführt werden kann. An die Nadel ist ein Glasrohr mit einem Fe-Kern angeschmolzen, die Verschiebung erfolgt von außen durch einen Magneten. Mit der Einrichtung ist es möglich, den Gasstrom so fein zu regulieren, daß in 1 Stde. 0,1 ccm Luft von Atm.-Druck ins Vakuum fließt. — Ein anderes Ventil beruht darauf, daß durch Biegung eines Glasrohres ein in seiner Wand befindlicher Längssprung erweitert oder verengt werden kann. Das Rohr mit dem Sprung ist in ein weiteres eingeschmolzen, das vordere Ende des engeren Rohres wird mit der Wand des weiteren fest verschmolzen. Die Biegung der Anordnung wird durch einen Quetschhahn erzeugt. (Journ. Opt. Soc. America 12. 391—92.) KELLERMANN.

**Ferdinand Kryz**, *Über neuartige Kühlgefäße für heiße Probelösungen*. Zum schnellen Abkühlen h. dickflüssiger zum Spindeln bestimmter Fl. schlägt Vf. Probelgefäße aus Blech vor, in welche ein Kühlrohr eingelötet ist. (Österr. Chem.-Ztg. 29. 66.) HESSE.

**R. Strebinger**, *Ein neuer Mikrobrenner*. Es wird ein Mikrobrenner beschrieben, der sowohl als einflammiger Mikrobrenner, nach Art der Dackelbrenner, zu verwenden ist, wie auch durch eine einfache Drehung des Hahnes sofort als *Flammenkranzbrenner* benutzt werden kann. Zum Erhitzen der Mikro-Kjeldahl-Aufschlußkölbchen wird er mit Vorteil verwendet. Zu beziehen von KARL WEGRICHT, Wien VII, Kaiserstr. 100, Konstruktionswerkstätte für Optik, Mechanik u. Elektrotechnik. (Mikrochemie 4. 14. Wien.) BUSCH.

**Elliot Q. Adams**, *Eine allgemein anwendbare Ableselupe für Büretten und Thermometer*. Die durch Parallaxe entstehenden Ablesefehler werden durch einen horizontalen Okularschlitz vermieden, der sich im Abstand der Brennweite befindet. Um bei durchsichtigen Lsgg. den tiefsten Punkt des Meniskus genau ablesen zu können, verbindet Vf. die Linsenfassung mit einem Metallstreifen, der sich gleichzeitig auf der Rückseite der Bürette verschieben läßt u. einen zweckmäßigen Hintergrund erzeugt. (Journ. Opt. Soc. America 12. 375—77.) KELLERMANN.

**J. Marwedel**, *Thermometerhalter zum Messen der Temperatur beheizter Flächen*. Der im Original abgebildete *Thermometerhalter* für *Heizplatten* besteht aus einem kleinen eisernen, brünierten, in der Mitte ausgehöhlten Kern. Der Boden ist in der Mitte kaum 1 mm stark u. glatt geschliffen, um gute Wärmeübertragung zu bewirken. In die Vertiefung bringt man Quecksilber oder Metallspäne u. senkt das Thermometer hinein. Der Halter ist auch vorteilhaft für mit Gas beheizte Trockenschränke zu gebrauchen. Er wird in der Fabrik chem. App. C. GERHARDT, Bonn, in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. 50. 383.) JUNG.

**Ludvig Ramberg**, *Ein modifizierter Quecksilberthermoregulator*. Der vom Vf. (Svensk Kem. Tidskr. 36. 107; C. 1924. II. 1115) beschriebene *Thermoregulator* ist in einigen Teilen etwas vereinfacht worden. (Svensk Kem. Tidskr. 38. 94—95.) HANT.

**R. Zsigmondy**, *Über feinporige Filter und neue Ultrafilter*. (Biochem. Ztschr. 171. 198—203. Göttingen, Inst. f. anorg. Chemie. — C. 1926. I. 2938.) MEIER.

**R. M. Archer**, *Über die Verdampfungsverluste aus Gefäßen mit Vakuummanteln von Dewartyp*. Vf. gibt in sehr ausführlicher Darst. eine Diskussion der Verdampfungsverluste, wie sie in metall. Dewargefäßen auftreten. Die Verluste lassen sich durch experimentelle Beobachtungen auf Wärmeableitung durch den Hals der Gefäße u. Strahlungsverluste zurückführen. Vf. beschreibt eine Methode zur Prüfung von adsorbierenden Substanzen. Graph. u. tabellar. Material ergänzt die Abhandlung. (Proc. Physical Soc. London 38. 247—72. Oxygen Lab. of the Air Ministry.) FRBU.

**H. Fortner**, *Eine einfache Methode zur Färbung der Bakterien und der Kerne von Leukocyten und Epithelien in Sputumausstrichen*. Die vom Vf. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 134; C. 1926. I. 175) angegebenen Verf. zur Färbung von Kerndervv. mittels eines  $NH_3$ -Methylenblaugemisches finden ihre theoret. Grundlagen in der durch BOKORNY (Biol. Zentralbl. 35. 25 [1915]) nachgewiesenen durch  $NH_3$  im aktiven Eiweiß bewirkten Umlagerung der Gruppe  $NH_2 \cdot C \cdot HO$  in die Gruppe  $NH \cdot C \cdot H(OH)$  u. in der Additionsfähigkeit der Amine für Halogenalkyle unter Übergang des N (III) in N(V). (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 43. 111—12. Prag.) BÖTTGER.

**Fr. Hoffmann**, *Über die Spaltbreitenkorrektur bei Messungen mit dem Spektralphotometer nach König-Martens*. (Ztschr. f. Physik 37. 60—71. Charlottenburg.) JOS.

**B. Kurrelmeyer**, *Der Gebrauch von Bögen und anderen veränderlichen Lichtquellen in der photoelektrischen Photometrie*. (Vgl. KOCH, Ann. der Physik [4] 39. 705)

[1912.] Bögen u. flackernde Lichtquellen sind im allgemeinen bei der photoelektr. Photometrie unbrauchbar. Vf. beschreibt jedoch eine Versuchsanordnung, mit deren Hilfe es in den meisten Fällen gelingt, die opt. Wege zu den beiden photoelektr. Zellen durch Anwendung eines teilweise reflektierenden, ebenen Spiegels prakt. ident. zu machen. (Nature 117. 657—58. HARVARD Univ.) JOSEPHY.

**A. Hock**, *Eine neue Skala zur direkten  $p_H$ -Ablesung*. Beschreibung einer Papptafel mit Index, auf der die Umrechnung der Potentialdifferenz in  $p_H$  bei verschiedenen Temp. u. Vergleichselektroden ausgeführt ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 646—47.) TRÉ.

**A. Hock**, *Die elektrometrische Messung der Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe des Chinhydroneverfahrens und eine neue gebrauchsfertige Apparatur dazu*. Beschreibung der üblichen Laboratoriumseinrichtung zur elektrometr. Best. der  $[H^+]$  nach POGGENDORF, die auf einem Brett gebrauchsfertig montiert ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 647—51. Weihenstephan, Hochsch.) TRÉNEL.

**I. M. Kolthoff** und **F. Tekelenburg**, *Die potentiometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bei höheren Temperaturen*. (Vgl. KOLTHOFF, Chem. Weekblad 22. 332; C. 1925. II. 1474.) Vff. stellten sich die Aufgabe, den Temperaturkoeffizienten der  $H_2$ - u. Chinhydronelektrode zu bestimmen, da die Literatur hierüber wenig Daten bringt. Es wurden die Koeffizienten vorgenannter Elektroden u. der *n*-Kalomelektrode sowohl einzeln wie von Elementen aus verschiedenen Elektroden aufgebaut, bestimmt. In Zusammenfassung ergibt sich, daß die Kalomelektrode zum Gebrauch bei höheren Temp. nicht als Standardelektrode zu empfehlen ist. Der Gleichgewichtszustand wird bei Änderung der Temp. nur langsam erreicht, während Kalomel in suspendiertem Zustande Einfluß auf das Potential hat. Insbesondere stellt das Gleichgewicht sich äußerst langsam ein, wenn man eine Elektrode von einer höheren Temp. auf eine niedrigere bringt. Bei Serienmessungen ist die Chinhydronelektrode in einer Fl., die 0,01-n. an HCl u. 0,09-n. an KCl ist (Standard-HCl-Gemisch), als Vergleichselektrode zu empfehlen. Bei einer Temp. über 40° ändert sich das Potential jedoch ziemlich rasch mit der Zeit, so daß man bei höheren Temp. die Fl. jedesmal erneuern muß. Für die Messung bei höherer Temp. ist daher prinzipiell die  $H_2$ -Elektrode im Standardsäuregemisch vorzuziehen. — Der Temperaturkoeffizient der *n*-Kalomelektrode wurde gefunden zu +0,00059 (RICHARDS +0,00061); der Chinhydronelektrode im Standardsäuregemisch zu -0,00031; der  $H_2$ -Elektrode im gleichen Gemisch zu +0,00046. Aus letzterem Wert berechnet sich ein Temperaturkoeffizient der Normalwasserstoffelektrode zu +0,00087 (SÖRENSEN u. KOEFOED 0,00085). Von dem Element Chinhydronelektrode/ $H_2$ -Elektrode wurde ein Temperaturkoeffizient von -0,00076 gefunden. (BIJLMANN u. KRARUP -0,00074). (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 190—99. Utrecht, Univ.) K. WOLF.

**H. Lüers**, *Eine neue gebrauchsfertige Apparatur zur elektrometrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration*. In übersichtlicher Weise auf einer Grundplatte montierte Meßvorrichtung mit Meßdraht. (Biochem. Ztschr. 171. 119—25. München, Technische Hochschule, Lab. f. angew. Chemie.) MEIER.

**W. Böttger**, *Zur Ausführung maßanalytischer Bestimmungen mit Hilfe von Fixanallösungen*. (Vgl. Österr. Chem.-Ztg. 29. 4; C. 1926. I. 1857.) Kurze Hinweise u. Regeln zur Benutzung von „Fixanalsubstanzen“. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 66. 266 bis 267. Leipzig.) JUNG.

**O. Tomiček**, *Neue Indikatoren in der Argentometrie*. Argentometr. Bestst. von Chloriden, Bromiden u. Jodiden nach MOHR, VOLHARD u. in Ggw. von Fluorescein u. Eosin nach FAJANS u. WOLF werden verglichen. Die Methoden VOLHARD u. FAJANS geben prakt. gleiche Resultate; bei Titrationen von Bromiden u. hauptsächlich bei Jodiden erlaubt die Fajanssche Methode besseres Erkennen des Endpunktes der Rk. u. ist genauer als die Best. nach MOHR. Bei pharmazeut. wichtigen Bestst. der Alkali-

chloride, -bromide u. -jodide kann die Methode von FAJANS empfohlen werden. (Časopis Československého Lókarnictva 5. 1—3. 15—16.) STOJANOVÁ.

**H. W. van Urk**, *Die Farbe des Yatrens in wässriger Lösung bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen und eine mögliche Anwendung dieses Stoffes als Indicator.* Bei  $p_H = 4$  ist die Farbstärke des Yatrens am größten, bei  $p_H = 8$  noch sehr gering u. bei  $p_H = 1$  wieder gleich 0. Es kann als Indicator dienen, doch ist zu beachten, daß es sowohl in alkal., wie in saurer Lsg. farblos ist. (Pharm. Weekblad 63. 685—87.) GROSZ.

**K. Schröder**, *Zur Titerstellung der Thiosulfatlösung mit Kaliumpermanganat.* Vf. stellt fest, daß er die jodometr. Einstellung der  $KMnO_4$ -Lsg. nicht, wie POPOFF u. WHITMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2259; C. 1926. I. 444) fälschlich zitieren, bei 50°, sondern, wie in der in Betracht kommenden Arbeit (Ztschr. f. anal. Ch. 58. 218; C. 1910. II. 791) ausdrücklich gesagt ist, in der kühl gehaltenen Lsg. vorgenommen hat. (Ztschr. f. anal. Ch. 68. 233—34.) BÖTTGER.

**Eugen Schilow**, *Die Methode und Apparatur der Mikrovolumanalyse.* Mit Hilfe der hahnlosen Bürette (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 232; C. 1926. I. 2385) kann man leicht Volumina von etwa 0,001—0,0005 ccm ausfließen lassen, wenn man den Querschnitt proportional verkleinert ohne die Höhe der Bürette zu verändern. Mikroanalyt. Verss. haben bewiesen, daß die *Mikrovolumanalysenmethode* mit Hilfe des Niveaupp. der gewöhnlichen Maßanalyse an Genauigkeit, Einfachheit u. Geschwindigkeit nicht nachsteht bei einer 80—90%ig. Ersparnis an Reagenzien. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 582—83. Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 568—69. Iwanowo-Woznessensk.) JUNG.

**J. Pollak**, *Zur Trocknung kleiner Substanzmengen im Vakuum.* Zur Trocknung schwer zu trocknender organ. Substanzen für die Verbrennung im Vakuum wird ein Glasrohr von 15—20 cm Länge u. 6—8 mm äußerem Durchmesser an einem Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasen, in diese die Substanz (2—5 mg) eingeführt; in einer Entfernung von 40—50 mm von der Kugel läßt man das Glas sich verengen, legt hinter der Verengung ein Bäschchen Watte ein, darauf 50—60 mm  $CaCl_2$ , darauf wieder Watte u. zieht dahinter nochmals zu einer Verengung aus u. schließt das Ende des Glasrohres an eine Wasserstrahlpumpe an. Gegebenenfalls wird die Verengung zugeschmolzen u. so die Substanz im Vakuum unter Ausschluß von Feuchtigkeit aufbewahrt. (Mikrochemie 4. 19—20. Wien XVI, Chem. Labor. des Vereins Volksheim.) BUSCH.

**Walter P. White**, *Kupferdeckel für Calorimeterumhüllungen.* Vf. hat bei seinen Arbeiten die Erfahrung gemacht, daß für Calorimetergefäße Deckel aus Kupferblech, die in das das Calorimeter umgebende W. tauchen, viel geeigneter sind als wärmeisolierende Deckel. Sie ersparen das Arbeiten unter W., auch wenn eine Genauigkeit von 1‰ verlangt wird. Die Temp. der Kupferdeckel selbst läßt sich leicht kontrollieren, u. daher lassen sie sich gut bei allen adiab. Methoden anwenden. Nur in einer Hinsicht sind sie dem Arbeiten unter W. unterlegen, sie verhindern nicht die Wärmeleitung in den Thermometern, Drähten etc. von dem äußeren Raume direkt in das Calorimeter. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1149—54. Washington [D. C.], Carnegie Inst.) JOSEPHY.

**Walter P. White**, *Zwei schnelle und genaue Methoden in der Calorimetrie.* Es wird eine neue Methode zur Berechnung des Temperaturverlustes beim Calorimetrieren angegeben, welche einfacher u. schneller, aber ebenso genau wie die übliche Methode ist. — Durch Anwendung der Simpsonschen Regel (Encyclopedia Britannica 11th ed. 18. 143) auf die Beobachtungen des Temperaturanstiegs wird eine Methode gewonnen, die weniger Beobachtungen erfordert u. höhere Genauigkeit liefert als das gewöhnliche Verf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1146—49. Washington [D. C.], Carnegie Inst.) JOSEPHY.

**Ivan Roy McHaffie**, *Ein Apparat zur Analyse kleiner Dampfmenngen in indifferenten Gasen.* Vf. beschreibt einen App., der zur Messung sehr kleiner Wasser-

dampfmengen in Luft konstruiert worden ist, aber auch zur Best. anderer Dämpfe in anderen Gasen angewandt werden kann. Die mit dieser Vorr. erreichbare Genauigkeit ist 1 in 1000. Vgl. genaue Beschreibung u. Abb. im Original. Um den App. u. die Meßmethode zu prüfen, bestimmt Vf. den Dissoziationsdruck von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Philos. Magazine [7] 1. 561; C. 1926. I. 3305). (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1143—45. London, Univ.) JOSEPHY.

**Josef Švéda**, *Bestimmung brennbarer Gase durch Verbrennung mit Kupferoxyd* II. (Vgl. Chemické Listy 19. 41; C. 1925. II. 790.) Zur Beseitigung des störenden Einflusses der  $\text{CO}_2$ -Adsorption bei  $\text{CO}$ -Verbrennungen konstruiert Vf. eine besondere Verbrennungspipette. Die Verbrennung von H verläuft bei  $280$ — $290^\circ$  quantitativ, ebenso die Verbrennung von  $\text{CO}$ , wodurch bewiesen wird, daß Ggw. von  $\text{CO}_2$  die Verbrennung von  $\text{CO}$  nicht verzögert. Verbrennungen von  $\text{H-CO}$ -Gemischen ergaben vollkommene Verbrennung beider Gase, die Behauptung SCHERBS, daß die Verbrennung des  $\text{CO}$  dem Partialdruck des H proportional ist, also bei geringer  $[\text{H}]$  unvollkommen, ist unberechtigt. (Chemické Listy 19. 73—79.) STOJANOVÁ.

### Elemente und anorganische Verbindungen.

**R. Strebinger** und **J. Pollak**, *Über die Verwendbarkeit der Pyrophosphate als Wägungsform in der Mikroanalyse*. Durch Fallen mit Diammoniumphosphat u. Überführen der Metallammonphosphate in die entsprechenden Pyrophosphate können *Mn*, *Zn* u. *Co* bestimmt werden, wenn die Fällungsvorschrift u. ein gewisses Grenzintervall in der Konz. der zu bestimmenden Metallsalzlsg. eingehalten wird. — *Mn* kann in Mengen von 0,3 mg bis 1,5 mg bestimmt werden, wenn 1—2 ccm der mit  $\text{NH}_3$  eventuell vorher neutralisierten Probelsg. bei ca.  $80^\circ$  mit 2 ccm einer 5 $\frac{0}{10}$ ig. Diammonphosphatlg. versetzt, 10 Min. ein Luftstrom durchgeleitet, abgekühlt, mit Hilfe der automat. Filtriervorrichtung nach WINTERSTEINER (Mikrochemie 2. 15; C. 1924. II. 1245) filtriert, mit A. u. 1 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gewaschen u. der Nd. im Mikro-Neubauertiegel in einem größeren Quarztiegel im elektr. Ofen bei Rotglut in  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  übergeführt wird. — 3—4 ccm einer schwach  $\text{NH}_3$ -haltigen *Zn*-Salzlsg. werden mit 1—2 ccm 5 $\frac{0}{10}$ ig. Diammonphosphatlg., einem Tropfen sehr verd. neutraler Lackmuslg. u. unter einem schwachen Luftstrom mit  $\frac{1}{50}$ -n.  $\text{HCl}$  versetzt, bis Farbumschlag in Violett eintritt, dann im Wasserbad erhitzt, abgekühlt, filtriert, mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lsg. u. 5 $\frac{0}{10}$ ig. A. gewaschen u. geglüht. — 2—3 ccm neutrale *Co*-Salzlsg. werden mit h. 5 $\frac{0}{10}$ ig. Diammonphosphatlg. (1—2 ccm) im Luftstrom versetzt, abgekühlt, ausgewaschen; der Nd., der rot u. krystallin. sein muß, wird dann langsam erhitzt. Der Mindestgehalt an *Co*, der noch bestimmbar ist, liegt bei 0,15—0,2 mg. (Mikrochemie 4. 15—18. Wien, Techn. Hochsch.) BUSCH.

**N. Tananajew**, *Vollständiger systematischer Gang der qualitativen Analyse der Kationen mit Hilfe der Tüpfelmethode*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 320; C. 1925. I. 552.) Die Tüpfelmethode wird auf die mit  $\text{Na}_2\text{S}$  nicht fällbaren Kationen ausgedehnt u. der systemat. Analysengang geschildert. Die Tüpfelmethode spart Zeit, Präparate u. Apparate u. kann die gewöhnliche qualitative Analyse mit Vorteil ersetzen. (Journ. Chimique de l'Ukraine 2. Wissenschaftl. Teil. 27—42. Kiew, Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

**G. G. Longinescu** und **Gabriela Chaborski**, *Trennung der Metalle der dritten Analysengruppe*. Vff. besprechen die Mängel der Salzsäuremethode u. schlagen folgenden Trennungsgang vor. Der Nd. sämtlicher Sulfide u. Hydroxyde wird mit  $\text{KClO}_3$  u. konz.  $\text{HCl}$  gel. Nach Neutralisation mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u. Abfiltrieren des ausgeschiedenen S wird 20 $\frac{0}{10}$ ig.  $\text{NaOH}$  zugegeben. Nach Aufkochen wird der entstandene Nd. abfiltriert u. im Filtrat *Zn* u. *Al* in der üblichen Weise bestimmt. Der Nd. enthält die Hydroxyde von *Mn*, *Cr*, *Fe*, *Ni* u. *Co*. Hiervon lösen sich in 10 ccm 20 $\frac{0}{10}$ ig.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  beim Kochen *Ni*, *Co* u. ein Teil des *Cr*, der im folgenden nicht störend

wirkt. Nach Abrauchen des  $\text{NH}_3$  wird Ni als  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , Co als  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  nachgewiesen. Alleinige Anwesenheit von Ni ist durch blaue, alleinige Anwesenheit von Co durch violette Farbe der Lsg. zu erkennen. Mn u. Cr wird nach der Methode von CHABORSKI (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti 26. 1; C. 1924. I. 577) u. Fe als  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  oder  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  bestimmt. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti 27. 41—44. 1924. Bukarest, Univ., Labor. f. anorg. Chemie.) LESZYNSKI.

**Kin'ichi Someya**, Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse. IV.—VI. Mitt. (III. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 148. 58; C. 1926. I. 446.) IV. Über die reduzierende Wirkung von Wismutamalgam, die Reduktion von Uran und die Verwendung von Bichromattitration. Vf. findet, daß bei der Bichromattitration von  $\text{U}^{\text{III}}$ ,  $\text{U}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{III}}$  u. der salzsauren Lsg. von Ferroacetat sich Diphenylamin gut als innerer Indicator eignet (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 291; C. 1924. II. 2191). Bei der Titration von Ferroacetat ist eine Indicatorkorrektur von +0,32 ccm anzubringen. Die Red. von Titanisulfat oder -chlorid durch Bi-Amalgam gelingt schon glatt bei Zimmertemp., wenn die Säurekonz. verhältnismäßig groß ist. Auf Grund dieses Befundes arbeitet Vf. eine Differentialtitration von Fe-Ti-Gemischen aus. Chromsäure u. Chlorat können durch Rücktitration von überschüssigem Titanosalz mit Bichromat sehr gut bestimmt werden. Eine nähere Unters. der reduzierenden Wrkg. von Bi-Amalgam auf Vanadinsäure u. Molybdänsäure unter verschiedenen Bedingungen zeigte, daß man bei der Red. von Mo in salzsaurer Lsg. u. Anwesenheit von Luft in Ggw. von 1,73—2,63-n. HCl vollständige Red. zu  $\text{Mo}^{\text{V}}$  erreicht, während mit zunehmender Acidität bis 4,47-n. die Red. immer weiter geht; über 4,78-n. verläuft die Red. nahe von  $\text{Mo}^{\text{III}}$ . In einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre herrschen ähnliche Verhältnisse. Bei Verwendung einer schwefelsauren Lsg. geht die Red. an Luft oder unter  $\text{CO}_2$  nicht viel weiter als bis zu  $\text{Mo}^{\text{V}}$ . Im Falle des V führt die Bi-Amalgamred. in schwefelsaurer Lsg., bei nicht zu großer Acidität quantitativ zu  $\text{V}^{\text{IV}}$ . Bi-Amalgam ist in gleicher Weise wie Pb-Amalgam zur Phosphorsäurebest. (l. c. Mitt. III) nach der Molybdänmethode verwendbar. U wird von Bi-Amalgam in salz- oder schwefelsaurer Lsg. zu  $\text{U}^{\text{IV}}$ , von Zn-Amalgam zu  $\text{U}^{\text{III}}$  reduziert, was, wie Vf. zeigt, zu einer zuverlässigen Methode der U-Best. benutzt werden kann. Dank dieser Tatsache u. da  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  durch beide Amalgame zu  $\text{Ti}^{\text{III}}$  reduziert wird, läßt sich eine Differentialtitration von U-Ti-Gemischen ausführen.

V. Bestimmung von Phosphorsäure durch Uranylacetat. Nach der von Vf. ausgearbeiteten Methode zur Best. von Phosphorsäure wird die betreffende, mit 30%ig. Eg. versetzte Lsg. in der Siedehitze mit Uranylacetat unter Zugabe von Ammoniumacetatlsg. ausgefällt, verd. u. filtriert. Das krystallin. ausgefallene Uranylammophosphat wird mit HCl aufgenommen, im Amalgamreduktor mit Zn- (HCl-Konz. 2—6-n.) oder Bi- (HCl-Konz. 6—10-n.) Amalgam reduziert u. unter Anwendung von Diphenylamin als Indicator mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  titriert.

VI. Bestimmung von Chromsäure, Ferricyanid mittels Titanosulfat. Bei Benutzung von Diphenylamin als inneren Indicator erhielt Vf. gute Resultate bei der Best. von Chromsäure, einem Chromsäure-Ferrieisen-Gemisch u. von Ferricyanid mit Hilfe von Titanosulfat. Diphenylamin gibt auch einen scharfen Endpunkt beim Titrieren von Ferricyanid mit Stannochlorid. — Das angewandte Titanosulfat stellt Vf. wie folgt dar: Reinstes  $\text{TiO}_2$  wird mit  $\text{KHSO}_4$  im Porzellantiegel geschmolzen, mit 15%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgenommen, verd. u. in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre mit Zn-Amalgam reduziert. Der Titer wird mit Ferrieisen oder Chromsäure jedesmal neu bestimmt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 368—81. 382—85. 386—90.) ULMANN.

**Kin'ichi Someya**, Bestimmung von Vanadium in Gegenwart von Eisen. Berichtigung. (Vgl. vorst. Ref.) Wiederholungen der Best. von V mit  $\text{FeSO}_4$  in heißer Lsg., unter Anwendung von Diphenylamin als innerem Indicator (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 237; C. 1925. I. 134) zeigten, daß die Zers. des Diphenylaminindicators



in den meisten Fällen so erheblich ist, daß diese Methode der direkten Titration von V-Lsgg. sich als unbrauchbar erweist. Dagegen ergibt die indirekte Best. mit  $K_2Cr_2O_7$ -Überschuß in k. Lsg. zufriedenstellende Resultate (vgl. Science Rep. Tahoku Imperial Univ. 14. 577; C. 1926. I. 2725). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 391—92. Sendai [Japan], Univ.)

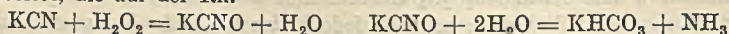
ULMANN.

**Hans Roth**, *Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung von Hydrosulfit*. Der Vf. hat ein Verf. zur titrimetr. *Hydrosulfitbest.* ausgearbeitet unter Verwendung einer genau  $\frac{1}{10}$ -*Ferriammoniumsulfatlsg.* bei Ggw. von Essigsäure, überschüssigem Na-Acetat u. Salicylsäure als Indicator in einer  $CO_2$ -Atmosphäre, die durch Dicarbonat erzeugt wird. Der Überschuß des Ferrisalzes wird mit alkal. Hydrosulfitlsg., das unter PAE. aufbewahrt wird, schnell zurücktitriert. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 645—46. Konstanz.) J.

**O. Dommer**, *Ein Beitrag zur automatischen Bestimmung von Schwefeldioxyd in Röstgasen*. Es wird ein App. zur registrierenden Best. des  $SO_2$  in *Röstgasen* beschrieben, bei dem das zu untersuchende Gas nicht in die eigentliche Apparatur kommt, sondern nur ein als Meßelement dienendes Bleirohr von 20 mm lichter Weite u. 4 m Länge durchstreicht. Das Meßprinzip beruht auf der Messung des Auftriebes des Gases. Der App. ist im Original abgebildet. (Chem.-Ztg. 50. 382—83.) JUNG.

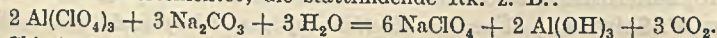
**G. Denigès**, *Silbernitrat als Reagens zum mikrochemischen Nachweis des Schwefelsäureions*.  $SO_4$ -Ion läßt sich bei Abwesenheit von Halogenen mittels  $3\%ig.$   $AgNO_3$ -Lsg. u. Mk. durch das entstehende typ. krystallisierende  $Ag_2SO_4$  leicht nachweisen. Am besten benutzt man trockene Substanz oder konz. Lsg., wobei Reihen mit Glasnadel Abscheidung beschleunigt. (Bull. soc. pharm. Bordeaux 64. 57—60.) ROJAHN.

**Alfred Bock**, *Eine einfache Methode zur Bestimmung von Chlor in technischen Cyanalkalien*. Der Vf. hat eine Methode zur *Trennung des Chlors von Cyan in Cyankali* ausgearbeitet, die auf der Rk.



beruht. Da bei dieser Rk. vorhandene Chloride unverändert bleiben, kann in der von Cyan befreiten Lsg. Cl als  $AgCl$  bestimmt werden. (Chem.-Ztg. 50. 391.) JUNG.

**D. Dobrosserdow**, *Vergleichende Untersuchung einiger Bestimmungsmethoden der Perchlorate*. Es wurden die Methoden von SJOLLEMA (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 42. 127; C. 1904. II. 1587), ROTIMUND (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 62. 108; C. 1909. I. 1831) u. LAMB u. MARDEN (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 812; C. 1912. II. 749) verglichen. Die erste [Red. von  $KClO_4$  durch  $Fe(OH)_2$ ] liefert zu geringe Werte. Die zweite [Red. durch  $Ti_2(SO_4)_3$ ], mit der geringen Abänderung, bestehend darin, daß man das Titan-(3)-sulfat aus  $Ti(SO_4)_2$  durch naszierenden Wasserstoff in größeren Mengen darstellte, lieferte auf 0,13—0,16% genaue (zu geringe) Werte. Die dritte [Red. durch Erhitzen] ist ebenso genau. Sie kann auch auf die Perchlorate der Metalle ausgedehnt werden, deren Chloride flüchtig sind, wenn man sie befeuchtet u. mit  $Na_2CO_3$  unter- u. überschichtet; die stattfindende Rk. z. B.:



(Journ. Chimique de l'Ukraine 2. Wissenschaftl. Teil. 1—13. Odessa, Univ.) BIKM.

**D. Dobrosserdow** und **W. Erdman**, *Eine neue Erhitzungsmethode zur quantitativen Bestimmung von Chlor in Perchloraten*. (Vgl. vorst. Ref.) Man erhitzt das Perchlorat in einem Pt-Tiegel statt eines schwerschmelzbaren Reagensgläschens. Der Tiegel wird mit einem Asbestdeckel, welcher noch mit  $Na_2CO_3$  gedichtet wird, verschlossen. Das Perchlorat wird befeuchtet u. mit Soda unter- u. überschichtet. Genauigkeit:  $\pm 0,1\%$  Cl. (Journ. Chimique de l'Ukraine 2. Wissenschaftl. Teil. 15—18. Odessa, Univ.)

BIKERMAN.

**L. W. Haase**, *Über quantitative, colorimetrische Nitratbestimmung*. Für die colorimetr. Nitratbest. empfiehlt der Vf. eine Lsg. von 5 g *Bruclin* in 100 cem reinen Chlf. Diese Lsg. ist schwach gelblich gefärbt u. wochenlang beständig. 0,2 cem dieser Lsg. werden zu 10 cem der zu untersuchenden Fl. hinzugegeben, darauf mit 20 cem konz.

$H_2SO_4$  vorsichtig versetzt. Durch die Erwärmung verdampft das Chlf. Nach dem Erkalten wird auf 30 ccm W. aufgefüllt u. im Keilapp. verglichen. Die mit dieser Methode erhaltenen Färbungen sind äußerst intensiv u. mehr als 24 Stdn. beständig. Die Empfindlichkeit der quantitativen Bestimmbarkeit reicht bis 0,5 mg/l  $N_2O_5$ . (Chem.-Ztg. 50. 372. Berlin-Dahlem.)

JUNG.

**K. Kürschner**, *Ist die Stickstoffbestimmung nach J. Kjeldahl bei organischen Körpern allgemein anwendbar?* Vf. ist der Ansicht, daß die Unbrauchbarkeit des Kjeldahlschen Verf. bei gewissen organ. N-Verbb. die Folge eines Oxydationsprozesses ist, der sich in der h.  $H_2SO_4$ -Lsg. abspielt u. durch die  $H_2SO_4$  hervorgerufen wird. Er bewirkt deshalb durch den Zusatz eines Gemenges von CuO u. Fe-Pulver zu der reagierenden Fl. in ihr eine langsam verlaufende Entw. von H, die jener Oxydation entgegenwirkt. Genauer beschrieben wird das Verf. beim *Phenylhydrasin*, welches in Form seines Hydrochlorids verwendet wurde. 0,15 g dieser Verb. ergaben bei 2—3-std. Aufschließen bei Anwendung des aus 1 g CuO u. 7 g Fe-Pulver bestehenden Gemenges im Mittel aus 4 Verss. 19,25% N, während der theoret. Gehalt 19,38% beträgt. Ähnliche, noch günstigere Ergebnisse wurden beim *Antipyrin*, *Brucein* u. *m-Dinitrobenzol* erhalten. (Ztschr. f. anal. Ch. 68. 209—16. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.)

BÖTTGER.

**Dionis Kőszegi**, *Titrimetrische Methode zur Bestimmung der unterphosphorigen Säure und der Hypophosphite*. Die Titration der  $H_3PO_2$  mit  $KMnO_4$  gibt genaue Resultate, wenn man sie nicht in saurer, sondern in neutraler Lsg. ausführt, wobei sich  $MnO_2$  abscheidet. Man kocht die stark verd. Lsg. des Hypophosphits 5 Min. lang mit einem gemessenen Vol. von 0,1-n.  $KMnO_4$ , filtriert vom ausgeschiedenen  $MnO_2$  ab u. titriert das unveränderte  $KMnO_4$  zurück, indem man zum Filtrat KJ fügt u. das ausgeschiedene J mit 0,1-n.  $Na_2S_2O_3$  titriert. Das ausgeschiedene  $MnO_2$  ist äußerst fein verteilt u. nicht filtrierbar; es wird jedoch durch gleichzeitig ausfallendes Calciumphosphat mit zu Boden gerissen. Deshalb versetzt man, wenn Alkalihypophosphite vorliegen, die ursprüngliche Lsg. mit überschüssigem Gipswasser. Wegen der genaueren Vorschriften muß auf die Abhandlung verwiesen werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 68. 216—20. Szeged, Ungar. Franz Josephs-Univ.)

BÖTTGER.

**L. Zivy**, *Über einige Bestimmungen nach der Oxydationsmethode mit Hilfe von Kaliumpermanganat. Phosphorige und unterphosphorige Säure und Calciumhypophosphit*. Die phosphorige u. unterphosphorige Säure, sowie deren Salze lassen sich mit  $KMnO_4$  titrieren, u. zwar können zu diesem Zweck Lsgg. von 0,05-n.  $KMnO_4$  u. stärkere verwendet werden. Vf. prüfte die Methode von GAILHAT (Bull. Soc. Chim. de France 25. 395 [1901]) u. konnte die Ergebnisse dieses Forschers bestätigen. Es muß nur darauf geachtet werden, daß die Säurekonz. hoch genug ist u. die Erhitzung etwa 30 Min. dauert. Der Überschuß an  $KMnO_4$  wird durch Oxalsäure zerstört, welche mit  $KMnO_4$  zurücktitriert wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 496—500.)

**Anna F. Shireman**, *Über die Bestimmung von Phosphorsäure und Natriumphosphaten*. Vf. prüft die verschiedenen bekannten Methoden der Titration von  $H_3PO_4$ ,  $NaH_2PO_4$  u.  $Na_2HPO_4$  mittels  $AgNO_3$  oder NaOH bei Ggw. einfacher u. gemischter Indicatoren nach u. findet, daß alle Unter- oder Überwerte geben. Die besten Resultate erhielt sie beim Titrieren der mit  $CaCl_2$ -Lsg. versetzten u. auf 55—70° erwärmten Lsg. mittels 0,1-n. NaOH u. Phenolphthalein als Indicator. Das Verhältnis Phosphat zu  $CaCl_2$  soll 1:2 bis 1:5 sein. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 267—76.)

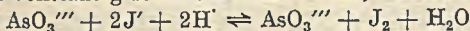
ROJAHN.

**Haufe**, *Beitrag zum metallographischen Nachweis des Phosphors*. Vf. prüft die verschiedenen Phosphorätzmittel u. empfiehlt für die Praxis die Lsg. von HEYN (100 Teile W. u. 12 Teile Kupferammoniumchlorid), jedoch in Fällen, wo der Cu-Nd. festhaftet, die Lsgg. von OBERHOFER oder FRY II, für mkr. Nachprüfung Fry-Lsg. I. (Kruppsche Monatshefte 7. 66—69.)

BRAUNS.

**L. Rosenthaler**, *Die jodometrische Bestimmung der Arsensäure*. Vf. bemerkt zu

der Arbeit von ORMONT (Ztschr. f. anal. Ch. 67. 417; C. 1926. I. 2607), daß bei seinem Verf. das  $\text{AsO}_3'''$ -Ion vollständig reduziert werden muß, obwohl der Vorgang



umkehrbar ist, weil  $\text{J}_2$  durch die Titration beständig entfernt wird; daß die indirekte jodometr. Methode von FLEURY derjenigen von ORMONT vorzuziehen ist; u. daß daher für ihn kein Grund vorliegt, das letztere Verf. an Stelle seines einfachen direkten Verf. anzuwenden. (Ztschr. f. anal. Ch. 68. 232. Bern, Univ.) BÖTTGER.

L. Barthe und R. Massy, *Über den Einfluß unlöslicher Stoffe in der Marshschen Apparatur auf die Bestimmung*. Vff. prüfen die Genauigkeit der Marshschen *As-Best.* durch Titration der zum Abfangen des  $\text{AsH}_3$  vorgelegten  $\frac{1}{50}$ -n.  $\text{AgNO}_3$  bei Ggw. größerer Mengen (0—1,36 g)  $\text{CaSO}_4$  im Entwickelungskolben nach u. finden erhebliche Unterwerte infolge Adsorption durch das das Zn einhüllende  $\text{CaSO}_4$ . (Bull. soc. pharm. Bordeaux 64. 66—70.) ROJAHN.

R. Meurice, *Bemerkungen über die maßanalytische Bestimmung des Kaliums als Ditartrat*. Das früher (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 7. 161; C. 1926. I. 447) angegebene Verf. ist verbessert worden u. wird jetzt wie folgt ausgeführt: Die Lsg., die etwa 1 g KCl enthält, wird mit einem Überschusse von Na-Ditartrat behandelt, so daß die Säure der Lsg. 0,45—0,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. entspricht; man gibt dann einen der wss. Lsg. gleichen Raumteil Methanol (MERCK) von 97° hinzu, kühlt 1 Stde. in W. von 12° ab, erwärmt dann auf 20°, filtriert u. wäscht mit einem Gemisch gleicher Teile W. u. Methanol von 97° solange aus, bis das verd. Methanol mit K-Acetat keinen Nd. mehr gibt. Man löst den Nd. in einem Überschusse von NaOH u. titriert den Überschuß in Ggw. von Phenolphthalein zurück. Die Genauigkeit des Verf. beträgt über 1% des vorhandenen  $\text{K}_2\text{O}$ . (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 8. 129—30. Gembloux [Belgien].) RÜHLE.

T. Gaspar y Arnal, *Ein Reagens von großer Empfindlichkeit für die Kalium- und Ammoniumionen*. Ferrocyanatrium u. Calciumchlorid werden in 50%ig. Äthylalkohol aufgelöst; gibt man zu dieser Lsg. einige Tropfen einer K- oder  $\text{NH}_4$ -Ionen enthaltenden Fl., so entsteht ein weißer Nd., dessen Zus. wahrscheinlich der Formel  $\text{CaMe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  entspricht, wo Me gleich K oder  $\text{NH}_4$  ist. Die Fällung verläuft nahezu quantitativ, so daß die Möglichkeit besteht, dieses Salz zur quantitativen Best. von K- oder  $\text{NH}_4$ -Salzen zu benutzen. Vf. hat einige derartige Bestst. so ausgeführt, daß er das ausgefallte Salz mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerlegte u. die Ferrocyanwasserstoffsäure mit Permanganat titrierte, wobei sich gute Resultate ergaben. Doch steht der Proportionalitätsfaktor noch nicht fest. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 24. 99—105. Madrid.) HA.

A. Lassieur, *Über das Mitreißen von Magnesium durch Aluminium*. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 8. 97—98. — C. 1926. I. 2608.) JUNG.

A. Franke und R. Dworzak, *Über die Bestimmung von Chrom in Chromeisenstein*. Die Ferrosulfat-Permanganatmethode u. die jodometr. Methode zur Best. von Cr in Chromeisenstein u. Ferrochrom wurde miteinander verglichen. Beide Methoden sind genügend genau (Fehler  $\pm 0,2\%$ ). Die Vff. geben aber der Ferrosulfat-Permanganatmethode den Vorzug, weil sie bedeutend rascher auszuführen ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 642—44. Wien, Univ.) JUNG.

Fritz Zetzsche und Marcel Nachmann, *Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen*. III. *Eine Eisenbestimmungsmethode*. I. (II. vgl. ZETZSCHE u. ZURBRÜGG, Helv. chim. Acta 9. 297; C. 1926. I. 3018.) Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten (vgl. ZETZSCHE u. LOOSLI, LIEBIGS Ann. 445. 283; C. 1926. I. 1209) stellte sich das Bedürfnis nach einem Verf. zur Überführung von  $\text{Fe}^{III}$  in eine in Säuren unl. Form heraus. Zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl organ. Phosphorsäuren untersucht, indem ihre Alkalisalze mit  $\text{FeCl}_3$  umgesetzt u. etwa gebildete Fe-Salze auf Zersetzlichkeit durch n. HCl geprüft wurden. Als hinreichend säurebeständig erwiesen sich nur die Salze der *p*-Chlorphenyl-, *p*-Bromphenyl-, Bis-*p*-chlorphenyl- u. Bis-*o*-chlorphenylphosphorsäure. Die frisch dargestellten, k. gefällt

Salze werden von 2%ig. in Ggw. von  $\text{NH}_4$ -Salzen erst von über 4%ig. HCl zers. Läßt man sie aber längere Zeit stehen oder erhitzt sie noch besser auf sd. Wasserbad, so werden sie in Ggw. von 2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erst von über 8%ig. HCl zers. Weiter ist es vorteilhafter, die Salze nicht durch doppelte Umsetzung herzustellen, sondern direkt aus saurer Lsg. auszufallen. Für dieses Verf. kommen nur noch die beiden letzten der obigen Säuren in Betracht. Vff. haben der Bis-p-chlorphenylphosphorsäure wegen ihres höheren F. den Vorzug gegeben. Die prakt. Ausführung des Verf. geht aus folgendem Beispiel hervor: Eine ca. 0,03 g Fe enthaltende  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. wird auf ca. 150 ccm verd., 3—4 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — die Konz. des Salzes soll nach der Fällung über 1% betragen — u. 25 ccm HCl (D. 1,19) zugesetzt. Nun läßt man aus einer Bürette eine  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von bis-p-chlorphenylphosphorsäurem Na oder  $\text{NH}_4$  zutropfen, bis die Lsg. über dem Nd. entfärbt ist, erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stde. auf sd. Wasserbad, gibt noch ca.  $\frac{1}{5}$  der verbrauchten Menge Reagens zu, erhitzt noch  $\frac{1}{2}$  Stde., kühlt in k. W. ab, filtriert auf 11 cm-Filter u. wäscht mit 100 ccm n. HCl, 50 ccm k. u. 100 ccm h. W. aus. Der Nd. wird in dasselbe Glas zurückgespült, auf 100 ccm verd., etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. bei 70° verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  zugegeben, 10 Min. erhitzt,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  durch dasselbe Filter filtriert, gewaschen, verascht u. gegluht. Bei größeren Fe-Mengen muß ein entsprechend größeres Fl.-Vol. genommen werden, da die Fällung sehr voluminös ist. Die Resultate sind recht befriedigend. Die Bis-p-chlorphenylphosphorsäure kann aus dem Filtrat durch starke HCl zurückgewonnen werden.

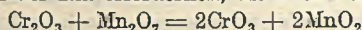
*p-Chlorphenyl- u. Bis-p-chlorphenylphosphorsäure.* 88 g p-Chlorphenol u. 93 g  $\text{POCl}_3$  8—11 Stdn. gelinde kochen, dann fraktionieren. Bei 142° (11 mm) geht p-Chlorphenylphosphorsäuredichlorid über. Dieses mit 10%ig. NaOH verseifen, Lsg. mit viel A. versetzen, Filtrat vom NaCl eindampfen, mit konz. HCl p-Chlorphenylphosphorsäure ausfällen (Ausbeute ca. 7%). Obigen Dest.-Rückstand mit 20%ig. NaOH erwärmen, beim Erkalten auskrystallisierendes Na-Salz aus W. umkrystallisieren. Ausbeute an Bis-p-chlorphenylphosphorsäure, F. 133—135° (korr.), ca. 76%. Gibt mit zahlreichen Aminen in Essigsäure wl. Salze, dagegen nicht mit Harnstoff. Fällt Gelatine u. Eiweiß. — *Ferribis-p-chlorphenylphosphat*,  $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_2\text{P})_2\text{Fe}$ . Durch Fällen überschüssiger salzsaure  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. mit Na-Salz, bei 100—110° trocknen. Schwach gelbliches, amorphes Pulver, ohne Krystallwasser, Zers. bei höherer Temp. Wird von h. Laugen,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Carbonaten, k. konz. HCl schnell, von  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  langsam zerlegt. Reagiert nicht mit Harnstoff,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Wird von viel W. unter Braunfärbung hydrolysiert, frisch gefällt von A. u. Ä. so fein verteilt, daß es durch ein Filter geht. — *Bis-o-chlorphenylphosphorsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_2\text{P}$ . Ebenso aus o-Chlorphenol. Da das Na-Salz ll. ist, trägt man seine Lsg. in überschüssige salzsaure  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. ein, zerlegt das Fe-Salz mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ , dampft das Filtrat wiederholt ein u. krystallisiert den Rückstand aus W. um. Das  *$\text{NH}_4$ -Salz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NCl}_2\text{P}$ , bildet Nadeln ohne Krystallwasser. Freie Säure, verfilzte Nadeln, F. 105—106° (korr.), der p-Säure ähnlich. — *p-Bromphenylphosphorsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{BrP}$ . Durch Bromieren der Phenylphosphorsäure oder ihres Dichlorids in sd. Chlf. (ca. 30 Stdn.). Nach Umfallen aus alkal. Lsg. Blättchen aus Chlf., Säulen aus A., F. 161°, ll. in sd. Ä., A., Chlf., wl. in W. Wird von sd. konz. HCl langsam verseift. — *Bis-p-bromphenylphosphorsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}_2\text{P}$ . Ebenso aus Diphenylphosphorsäure (3 Tage). Verfilzte Nadeln aus W. oder Chlf., F. 199—201°, etwas schwerer l. als das vorige. (Helv. chim. Acta 9. 420 bis 428. Bern, Univ.)

LINDENBAUM.

**Wilhelm Moldenhauer**, *Elektroanalytische Bestimmung von Nickel in Nickelstahl usw.* Verss. über die elektrolyt. Fe-Abscheidung in ammoniakal. Lsg. an einer Platindrahtnetzkatode zeigten, daß aus einem Ferrosalz enthaltenden Elektrolyten sich Eisen abscheidet. Ist aber Ferrihydroxyd in ammonsalzhaltigem Ammoniak suspendiert, so wird weder Eisen kathod. abgeschieden, noch Ferrisalzhydroxyd reduziert. Wenn aber die Pt-Kathode vorher einen Ni-Überzug erhalten hat, dann nimmt sie

bei längerer Elektrolysendauer kleine Fe-Mengen auf, ungleich mehr Eisen wird abgeschieden, wenn die Abscheidung des Nickels selbst in Ggw. von Ferrihydroxyd stattfindet. Es folgt daraus, daß nur der an Ni, nicht aber der an Pt sich entladende  $H_2$  die Fähigkeit besitzt, Ferrihydroxyd zu reduzieren. Es ist anzunehmen, daß der am Ni entladene  $H_2$  größere Aktivität besitzt. Es wurde festzustellen versucht, ob man bei vorsichtigem Fernhalten des Ferrihydroxydes von der Kathode das Nickel eisenfrei u. dabei quantitativ abscheiden könne. Aus einer Tabelle ergibt sich, daß man auf diese Weise *Nickel* quantitativ u. prakt. eisenfrei erhalten kann. Durch doppelte Fällung mittels Schnellektrolyse ist die Best. des Nickels neben Eisen in  $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$  Stdn. möglich. Weitere Tabellen zeigen die Resultate elektrolyt. Verss. der Trennung von Fe u. Ni in verschiedenen Zusammensetzungen u. weiterer Analysen von *Nickelstahl*. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 640—42. Darmstadt, Techn. Hochschule.) JUNG.

**B. Reinitzer und P. Conrath**, *Über die maßanalytische Bestimmung des Chroms und Mangans mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung*. I. Teil. Wie die Vff. festgestellt haben, werden Cr(III)-Salzlgg., die schwach essigsauer u. mit einem Überschuß von  $NaC_2H_3O_2$  versetzt sind, beim Kochen mit der Lsg. von  $KMnO_4$  sehr schnell zu Chromaten oxydiert, ohne daß dabei braunes Chromchromat entsteht. Der sich bildende Nd. besteht vielmehr aus reinem  $MnO_2$ , bis zu dem das  $KMnO_4$  abgebaut wird. Ein im Verhältnis zum Cr(III)-Salz großer Überschuß von  $NaC_2H_3O_2$  u. starko Verd. sind zum raschen Verlauf der Rk. erforderlich, die nach der Gleichung:



erfolgt, gemäß deren der Verbrauch von  $KMnO_4$  proportional der Menge der Cr(III)-Salzlg. ist. Auf diesen Tatsachen beruht das von den Vff. ausgearbeitete Titrationsverf., welches als für Lsgg. von Cr-Alaun u. von  $CrCl_3$  brauchbar erwiesen wurde. Die entstehende  $CrO_3$  wurde in beiden Fällen durch  $BaCl_2$ - oder  $Ba(NO_3)_2$ -Lsg., die beim Beginn der Titration zur Fl. gefügt war, gefällt. Die Vorteile des neuen Verf. gegenüber dem auf ähnlichen Vorgängen beruhenden Verf. von BOLLENBACH (Chem.-Ztg. 31. 760; C. 1907. II. 845) werden hervorgehoben. — Bei den Verss., das angegebene Verf. zur Best. des Cr neben Fe zu verwenden, wie es z. B. bei der Unters. von Cr-Stählen notwendig ist, ergab sich Folgendes. Bei Gehalten von 5% Cr an aufwärts kann die Best. von Cr auch neben Fe ohne wesentliche Verlängerung der Titrationsdauer u. ohne Beeinflussung der Genauigkeit stattfinden, bei Gehalten unter 5% bis zu 2% Cr mit starker Verlängerung der Titrationsdauer. Cr-Gehalte unter 1% können auf diese Weise überhaupt nicht mehr genau bestimmt werden. HCl darf neben größeren Mengen Fe nicht vorhanden sein, da sie ebenso wie bei der Mn-Titration einen Mehrverbrauch an  $KMnO_4$  bedingt. Das  $NaC_2H_3O_2$  bewirkt die Fällung des Fe als bas. Fe(III)-Acetat u. ermöglicht die Erkennung des Endpunktes in der klaren farblosen Fl. Gleichzeitig in geringer Menge mit fallendes  $Cr(OH)_3$  wird in der Siedehitze ebenfalls zu  $CrO_3$  oxydiert. Von den Verbb. des 2-wertigen Fe, Mn, Co u. Ni läßt sich das  $Cr_2O_3$  durch aufgeschlammtes  $BaCO_3$  mittels Hindurchleiten eines kräftigen  $CO_2$ -Stroms in einer Viertelstde. vollständig trennen. Durch Anwendung dieses Verf. ist es möglich, das Cr auch in Cr-armen Cr-Fe-Legierungen rasch u. genau maßanalyt. mit  $KMnO_4$  nach der Acetatmethode zu bestimmen. (Ztschr. f. anal. Ch. 68. 81—114. Graz, Techn. Hochsch.) BÖTTGER.

**B. S. Evans und S. G. Clarke**, *Ein genaues Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber in Lösung*. Es wurde beabsichtigt, ein schnelles u. genaues Verf. zur Best. von Hg als Mercuronitrat in Ggw. verhältnismäßig großer Mengen Cu- u. Zn-Nitrat zu finden. Der Zweck wurde erreicht durch Abscheidung des Hg auf Cu, durch Sublimation des Hg u. Wägung. Die Abscheidung des Hg erfolgt im Dauerperkolator von EVANS (vgl. nächstes Ref.), die Sublimation des Hg im App. von ESCHKA u. HOLLOWAY nach einigen Abänderungen. Die Ausführung des Verf. wird genau beschrieben u. die dabei einzuhaltenen Bedingungen werden erläutert. Vorhandene HCl muß

vorher entfernt werden; As, Sb u. Bi stören nicht. (Analyt 51. 224—29. Woolwich.) RÜHLE.

**B. S. Evans**, *Ein Apparat für ununterbrochenes Perkolieren und für Filtrieren in neutraler Atmosphäre.* Der App. wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben (vgl. vorst. Ref.). (Analyt 51. 229—35. Woolwich.) RÜH.

**R. Meurice**, *Über eine qualitative Reaktion der Cadmiumsalze, die Cadmium in Gegenwart von Kupfer nachzuweisen erlaubt.* Im Laufe der klass. Metallanalyse erhält man eine ammoniakal. Lsg., die Cu u. Cd enthalten kann; jenes gibt sich durch die Färbung der Lsg. zu erkennen, zur Prüfung auf dieses neutralisiert man mit  $H_2SO_4$ , gibt Brucinsulfat u. dann KBr hinzu; ein weißer Nd. gibt Cd, auch in Spuren, an. Mit dieser Rk. kann man auch Alkalibromide von Alkalichloriden unterscheiden, von denen diese die Rk. nicht geben; ersetzt man das Cd-Salz durch  $HgCl_2$ , so erhält man sowohl mit dem Chlorid als auch mit dem Bromid einen Nd. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 8. 130—31. Gembloux [Belgien].) RÜHLE.

**N. Tananajew und G. Pantschenko**, *Nachweis des Titans und Urans mit Hilfe der Trüpfelanalyse.* (Journ. Chimique de l'Ukraine 2. Wissenschaftl. Teil. 43—46. — C. 1926. I. 1862.) BIKERMAN.

#### Organische Substanzen.

**N. Bezssonoff**, *Über eine schnelle Darstellung der Monophosphormolybdänwolframsäure, des Reagens auf Polyphenole und Vitamine.* Nach der früher (Biochemical Journ. 17. 420; C. 1923. IV. 566) gegebenen Vorschrift scheidet sich das Reagens langsam u. mit geringer Ausbeute aus. Auf Grund der Beobachtung, daß die Löslichkeit des Reagens in Säuren mit steigender Konz. letzterer stark abnimmt (z. B. 45% in n., 2% in 6-n.  $H_2SO_4$ ), hat Vf. folgendes verbesserte Verf. ausgearbeitet: Zur 45° w. Lsg. von 74 g Na-Wolframat, 8 g Phosphormolybdänsäure u. 10 cem  $H_3PO_4$  (D. 1,75) in 250 cem W. (über  $KMnO_4$  dest.) gibt man tropfenweise 85 cem einer  $H_2SO_4$ , hergestellt durch Verdünnen von 125 cem konz.  $H_2SO_4$  auf 250 cem bei 15°. Die nach 3 Stdn. ausgefallenen Krystalle wäscht man mit 50 cem 15 Vol.-%ig.  $H_2SO_4$ , löst sie (ca. 60 g) in 100 cem W. von 45°, fällt sie mit 35 cem 50 Vol.-%ig.  $H_2SO_4$  wieder aus u. wäscht sie mit 15 Vol.-%ig.  $H_2SO_4$ . Das Reagens ist rein, wenn einige Tropfen der konz. wss. Lsg. mit 2—3 cem 1%ig. Pyrogallollsg. eine braungelbe, mindestens 2 Stdn. haltbare Färbung geben. Man kann es in gelber, gut verschlossener Flasche ca. 2 Monate aufbewahren. Zur Herst. des Reagens werden 15 g auf Filterpapier schnell getrocknet u. in 100 cem 5 Vol.-%ig.  $H_2SO_4$  gel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1223 bis 1224.) LINDENBAUM.

**Juan A. Sánchez**, *Über eine neue Farbreaktion der primären cyclischen Amine und ihre analytischen Anwendungen.* Als charakterist. Rk. für primäre cycl. Amine wird die intensive Färbung erkannt, die beim Zugeben von einigen Tropfen Furfurol in wss. Lsg. mit etwas Essigsäure zu den entsprechenden Aminen entsteht u. durch Zugabe von konz. HCl vertieft wird. Bei den freien Basen, wie *p*-Phenetidin, Benzinidin entsteht ohne weiteres eine eosinrote Färbung, bei acylierten (z. B. Antifebrin, Phenacetin, Lactophenin, Phenokoll u. Phenylurethan,  $C_6H_5NHCOOC_2H_5$ ) nach Zusatz von Alkali. Die Ggw. einer Phenolgruppe im Mol. des Amins äußert sich in einer Modifikation der Farbtonung, die in diesem Fall gelblicher als beim reinen Amin ausfällt. Auch die Metallverb., wie Atoxyl u. Arsenobenzole geben die Rk., desgleichen Diamine. Aliphat. u. sekundäre cycl. Amine reagieren nicht in dieser Weise mit Furfurol. (Anales Asoc. Quim. Argentina 13. 431—39. 1925. Buenos Aires, Facultad de Ciencias Médicas.) HANTKE.

**J. Tillmans und A. Alt**, *Über den Gehalt der wichtigsten Proteinarten der Lebensmittel an Tryptophan und ein neues Verfahren der Tryptophanbestimmung.* Statt der Voisenetschen Rk., der Violettfärbung, die in Ggw. einer Spur  $CH_2O$  mit schwach

nitrithaltiger konz. HCl eintritt u. von FÜRTH u. NOBEL zur colorimetr. Best. des Tryptophans benutzt wurde, verwenden Vff. die mit  $\text{CH}_2\text{O}$  in Ggw. von stark überschüssiger 66%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eintretende weingelbe Färbung, die sie als ganz neue Eiweißrk. beschreiben u. als spezif. für Tryptophan erkannten. Als Vergleichslsg. verwenden sie Lsg. von Tryptophan in 50%ig. A., die ohne Zusatz besonderer antisept. Mittel sich gut hält; eine mit der Zeit eintretende Gelbfärbung beeinträchtigt die Best. nicht u. geht nicht mit Änderung des colorimetr. Wertes einher. Bei einigen Proteinen, die in Begleitung von Stärke auftreten, erfolgte die Rk. schon durch die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ohne Zusatz von  $\text{CH}_2\text{O}$  u. ließ sich dann ebenso wie die mit solchem Zusatz durch Behandlung mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  in die Voisenetsche Rk. überführen; mit reiner Tryptophanlsg. gab  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ggw. von Zucker allmählich Gelbfärbung, aber niemals maximal u. auch nicht deutlich in die Voisenetsche Rk. überführbar. Die von FRITZMANN (Ztschr. f. öffentl. Ch. 3. 610; C. 98. I. 218) zum Nachweis von Nitrat in Milch angegebene Rk. beruht auf der Voisenetschen Rk., die hier durch die Oxydation infolge gleichzeitig durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  freigemachter  $\text{HNO}_3$  u. HCl ermöglicht wird. Die Methode von FÜRTH u. NOBEL ist wegen der Verschiedenheit der Färbungen in reiner Tryptophanlsg. u. in Eiweißlsgg. als quantitative Methode auszuschalten. Die nach ihr erhaltenen Tryptophanwerte sind viel zu hoch. Dagegen stimmen die Werte der Vff. mit einigen an denselben Eiweißstoffen nach den Methoden von MAY u. ROSE (Journ. Biol. Chem. 54. 213; C. 1923. I. 770) u. von FOLIN u. LOONEY (Journ. Biol. Chem. 51. 421; C. 1922. IV. 351) ermittelten befriedigend überein; vor beiden zeichnet sich das Verf. der Vff. aber durch größere Einfachheit aus, da sie keine vorherige Aufspaltung der Eiweißkörper erfordert.

Die an zahlreichen Eiweißstoffen so durchgeführten Bestst. des Tryptophan-gehaltes ergaben folgendes: Die Proteine der *Frauenmilch* sind reicher an Tryptophan als diejenigen von *Kuh-* u. *Ziegenmilch*, zwischen denen sich diesbezüglich kein Unterschied ergab. Durch den Reifungsprozeß im *Käse* wird das Tryptophan nicht verändert. Die *Myosine* von Fleisch verschiedener Tierarten, besonders auch von Pferd u. Rind, ließen keine erheblichen Unterschiede erkennen. *Weizenproteine* haben im allgemeinen höheren Gehalt als *Roggenproteine*, aber nicht so verschieden, daß auf diesem Wege eine Unterscheidung dieser Proteine möglich wäre. Das V. von je 4 verschiedenen Bestandteilen in diesen Proteinen wird bestätigt; Extraktionsverss. gaben Einblick in die Löslichkeit der einzelnen Bestandteile u. gestatten die Aufstellung von Richtlinien für ihre Isolierung. Da dem *Zein* Tryptophan fehlt, kann man eine Verfälschung von Weizenmehl durch Maismehl durch Best. des Tryptophan-gehaltes in dem in A. I. Protein feststellen; er darf nicht  $< 0,8\%$  betragen. Bei den übrigen Cerealiensamen ist der Gehalt der Proteine an Tryptophan von dem des Weizen- u. Roggenmehles im großen u. ganzen nicht verschieden, ebenso wenig bei den Proteinen der *Leguminosensamen*. (Biochem. Ztschr. 164. 135—62. 1925. Frankfurt a. M., Univ.)

SPIEGEL.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Ludwig Pincussen, *Analytische Mitteilungen*. IV. Georg Cronheim. *Mikrobestimmung von Ionen in Organen und ähnlichem Material*. (III. vgl. Biochem. Ztschr. 132. 242; C. 1923. II. 987.) Veraschung von Organen, u. besonders pflanzlichem Material mit  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Mikrobest. von Na (Kalium-Caesium-Wismut-Nitrit), K (Natriumkobaltnitrit), Ca (Oxalat), Mg (Ammoniumphosphat), P (Molybdän-strychnin), Halogene ( $\text{AgNO}_3$ ). (Biochem. Ztschr. 171. 7—14. Berlin, Krankenhaus am Urban.)

MEIER.

Josef Schumacher, *Zur Chemie der Zellfärbung*. VIII. Mitt. *Über den Nachweis der Lipoide in Zelle und Gewebe. (Zugleich ein Beitrag zum Problem der Vitalfärbung und dem chemischen Aufbau der Leukocyten)*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 166. 214; C. 1926.

I. 2020. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 97. 81; C. 1926. I. 2369.) Zur Färbung der Lipide u. Lipoidweißverbb. in Zellen u. Geweben benutzt Vf. hauptsächlich 3 Methoden: I. Methode der Säurehydrolyse. Durch Einw. von Mineralsäure werden alle sauren Zellinhaltsstoffe aus Zelle u. Gewebe entfernt mit Ausnahme von Lipoiden u. Lipoidweißverbb., die dann mit den Lipoidfärbern (Fuchsin, Viktoriablau) dargestellt werden können. — II. Methode der Nucleinsäureblockierung. Den Farbstoffen wird durch Behandlung mit nucleinsäurem Na die Fähigkeit zur Färbung der Zellkerne genommen, während die Fähigkeit zur Färbung der Lipide usw. bei geeigneten Farbstoffen bestehen bleibt. — III. Methode der Basenfärbung. Die Farbbasen der Lipoidfärbler sind prakt. in W. unl., aber stark lipoidlösliche Körper, die noch in außerordentlich hohen Verd. bis 1:1 000 000 mit lipoidhaltigen Zellinhaltsstoffen in Rk. treten können u. mit ihnen Farbsalze liefern. — Während also bei I. erst alle anderen sauren Zellinhaltsstoffe entfernt werden müssen, ist dies bei II. nicht erforderlich. Während Suspensionen der Farbbasen von Viktoriablau u. Neufuchsin Lipide u. Lipoidweißverbb. färben, werden nur die letzten gefärbt bei Verwendung einer Lsg. der Viktoriablause in Xylol oder Eucalyptol, wobei eine indirekte, durch Formalin vermittelte Färbung vorliegt. Diese indirekte Färbung von Lipoidweiß gelingt im formalinfixierten Material auch mit einer Lsg. des Viktoriablause in Chlf. Auch Doppelfärbung nicht lipoidhaltiger u. lipoidhaltiger saurer Zellinhaltsstoffe ist auf dieser Grundlage unter Verwendung von Carbolpyronin u. Viktoriarot möglich. — Unterscheidung der freien u. der an Eiweiß gebundenen Lipide erfolgt durch Vorbehandlung mit A. u. Ä. — Die Lipoidweißverbb. teilen sich ferner in gram- u. viktoriablausepositive u. -negative. — Fette nehmen die freie Farbbase der Lipoidfärbler auf u. färben sich in deren Farbton (mit Viktoriablause rot), während die sauren Lipide mit ihr Farbsalze bilden, sich daher mit Viktoriablause blau färben. — Schließlich wiederholt u. erweitert Vf. seine in früheren Mitteilungen gegebenen Erörterungen, daß die Zellfärbung als chem. Prozeß aufzufassen sei. (Chemie d. Zelle u. Gewebe 12. 433—72. 1 Tafel. Berlin.) SPIEGEL.

**E. Navarro**, *Die Alkalixanthogenate als Mittel zur Erkennung von Alkaloiden*. Verschiedene Xanthogenate geben mit einer großen Anzahl von Alkaloiden krystallin. Ausscheidungen, deren mkr. Unters., wenn man unter geeigneten Bedingungen arbeitet, nicht nur die Unterscheidung verschiedener Alkaloide, sondern auch, da bei einigen von ihnen (z. B. Strychnin, Brucin, Chinin) die Bilder je nach dem im Xanthogenat vorhandenen Alkyl verschieden ausfallen, zur Unterscheidung von Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isoamyl- u. Isobutylalkohol nach Überführung in ihre Xanthogenate dienen können. Die Rkk. werden am besten in wss.-alkoh. Lsgg. angestellt. K-Xanthogenate können als solche oder nach Zusatz der berechneten Menge verd.  $H_2SO_4$  oder  $CH_3 \cdot CO_2H$  verwendet werden. Die entstehenden Krystalle werden auf Grund der Analysen als wahre salzartige Verbb. aufgefaßt. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 24. 125—49. 16 Tafeln, Granada, Univ.) SPIEGEL.

**E. Kaufmann**, *Modifikation und Verfeinerung der Mikro-Blutzuckerbestimmung nach Becher und Herrmann*. Vf. verwendet als Vergleichsfl. lichtechte Farbstofflsgg., die die bei der Mikromethode zur Schätzung des Blutzuckers nach BECHER u. HERMANN erforderliche ständige Herst. von nicht haltbaren Vergleichsfl. überflüssig machen. (Münch. med. Wchschr. 73. 771—72. Köln, Univ.) FRANK.

**Paul Wiemer**, *Über die direkte und indirekte Diazoreaktion im Blutserum*. Bei Best. des Bilirubins im Serum mit Diazork. werden bei direkter Ausführung u. nach Fällung des Eiweißes mit A. verschiedene Werte erhalten, die durch Adsorption des Bilirubins am ausgefallten Eiweiß zu erklären sind. Diese adsorbierte Menge steht in keinem bestimmten Verhältnis zum absoluten Gehalt an Bilirubin. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 151. 154—71. München, Städt. Krankenhaus r. d. Isar.) MEIER.



**G. Piotrowski**, *Der Mechanismus der direkten und indirekten Diazoreaktion.* Direkte Diazork. gibt nur freies *Bilirubin*. Ist alles *Bilirubin* an Eiweiß gebunden, so ist nur die indirekte Rk. positiv. Durch Zusatz von Albumin zu Galle kann die direkte Rk. verschwinden. Im Serum Ikerischer mit direkter Rk. sind Globulin u. Fibrinogen vermindert. (Arch. des malad. de l'appar. dig. et de la nutrit. 15. 798—803. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 522—23. Ref. BLOCH.) OPPENHEIMER.

**A. Kowarski**, *Zur Vereinfachung der Reststickstoffbestimmung im Blute und der Gesamtstickstoffbestimmung im Harn.* Beschreibung einer vereinfachten Methode zur Best. des Rest-N im Blute u. des Gesamt-N im Harn colorimetr. mittels Nessler's Reagens. Die Verbrennung der Substanz erfolgt in 50 ccm fassenden Kjeldahlkolben, wobei durch eine einfache gebogene Glasröhre mit einer glockenartigen Erweiterung, die auf den Kolben gesetzt wird, die lästigen Dämpfe in Lauge geleitet u. absorbiert werden. Das Blut wird am besten nach HAGEDORN u. JENSEN mit  $ZnSO_4$  u. NaOH-Lsg. enteiweißt. Als Colorimeter wird ein dem Hämoglobinometer ähnlicher App. verwendet, wobei durch einen blauen Hintergrund eine genaue Einstellung der Farbengleichheit der gelben Fl. erreicht wird. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 790—91. Berlin, Institut f. mediz. Diagnostik.) FRANK.

**E. A. Hewitt**, *Eine Methode zur Klärung wolkigen Harns für die Phenolsulfonylphthaleinprobe.* Bei dem Vers., diese Prüfung der Nierenproduktion bei Rindern anzuwenden, ergaben sich wolkige Trübungen, die eine colorimetr. Best. ausschlossen, sobald der Harn mit NaOH behandelt u. verd. wurde. Durch Zusatz von 1 Teil 5%ig.  $Ba(OH)_2$ -Lsg. auf 5 Teile Harn u. Filtration gelang die Beseitigung der trübenden Bestandteile ohne Beeinträchtigung der Färbung. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 87—88. 1925. St. Paul [Minn.], Univ. of Minnesota.) SPIEGEL.

**Guido Tötterman**, *Über Harn-eiweißbestimmung mit Esbachs Albuminometer.* Eine Fehlerquelle bei der Eiweißbest. mit ESBACHS Albuminometer liegt in der verschiedenen Temp. Ferner — aber nur bei Benutzung der kon. Röhren, nicht der runden — in einer alkal. Rk., die den Eiweißbd. voluminöser gestaltet u. ein falsches Ergebnis vortäuscht. (Finska läkareällskapets handlingar 66. 722—30. 1924; Ber. ges. Physiol. 34. 531—32. Ref. HELLSTRÖM.) OPPENHEIMER.

**R. Girard und H. Blanc**, *Mikrobiologische Harnuntersuchung.* Ausführlicher Bericht. (Bull. soc. pharm. Bordeaux 64. 82—92.) ROJAHN.

**Maximilian Sternberg**, *Zum Nachweis des Bilirubins.* Zum Harn wird die gleiche Menge  $H_3PO_4$ ,  $H_2O_2$  u. 96% A. zugefügt u. erwärmt, bei Anwesenheit von *Bilirubin* grüne Farbe durch B. von Biliverdin. (Biochem. Ztschr. 171. 217. Wien, Krankenhaus Wieden.) MEIER.

**L. Barthe**, *Zur Toxikologie des Bariums. Nachweis des Giftes.* Der Nachweis des Ba in Vergiftungsfällen ist nicht leicht. Er gelingt nach einem Vorschlag von DENIGES mikrochemisch. Man versetzt eine Spur der am Pt-Draht ausgeglühten nach der Zerstörung der organ. Substanz erhaltenen Fällung von  $BaSO_4$  auf dem Objektträger mit 1 Tropfen 10%ig. HJ. Die zu Bündeln gruppierten nadelförmigen Prismen von  $BaJ_2$  unterscheiden sich typ. von eventuell gleichzeitig vorhandenen Ca- u. Sr-Salzen. (Bull. soc. pharm. Bordeaux. 64. 60—66) ROJAHN.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**W. Meinecke**, *Die Säureförderung durch stopfbüchslöse Kreiselpumpen.* Beschreibung der von der Firma Rheinütte G. m. b. H., Biebrich a. Rh. auf den Markt gebrachten stopfbüchslösen Kreiselpumpe. Die Pumpe ist absol. dicht u. eignet sich außer zur Förderung von Säuren auch für schlammige Fl. (Chem. Apparatur 8. 114—15.) JUNG.

—, *Über die Verwendung von Aluminium im Apparatebau.* Kurzer Bericht über Verss. betreffend die Angreifbarkeit von *Al-Blech* durch *Aktivin* (greift nicht an), *Methyl-u. Äthylalkohol* (geringste Einw. bei einer Konz. des Alkohol-W.-Gemischs von 20% Alkohol), *Äthyltribromid* (bei 20° keine Einw., beim Sieden der Fl. stürm. Zers. des Al), *Äthyltrichlorid* (weder Einw. in der Kälte, noch beim Sieden), *Ameisensäure* (geringe Einw.), *Amylacetat* (keine Einw.), *saures Bier* (prakt. keine Einw.), *Essigsäure* (wenig Einw. in der Kälte, starke beim Sieden), *KOH* (starke Einw.), *Phenol* (schwache, mit der Erhitzung steigende Einw.), *MgCl<sub>2</sub>* (geringe Einw.), *Moor- u. Stahlbäder* aus Bad Elster (keine Einw.), Lsgg. von *NaHCO<sub>3</sub>*, *NaCl* (geringe Einw.), von *Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* (starke Einw.), *Petroleum* (keine Einw.), *Salpetersäure* (wirkt am stärksten in einer Konz. von 70%, stärkste Einw. der 60—70° w. Säure wurde bei 60%ig. Säure festgestellt), *Schweflige Säure* (veränderlich mit der Konz. der Lsg.), *Teer* (keine Einw. durch k. Teer, in der Hitze greift das Teerphenol stark an), *CCl<sub>4</sub>*, *Zellstoffmasse* u. *Zwiebelsäfte* (keine Einw.). (Metallbörse 16. 873—74. 929—31. 986—87.) BEHRLE.

**A.-D. Luttringer**, *Die Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel.* (Vgl. Caoutchouc et Guttapercha 22. 12627—29; C. 1925. II. 588.) Beschreibung einer Anlage zur Wiedergewinnung von Bzl. u. Bzn. in einer Gummifabrik. (Caoutchouc et Guttapercha 22. 12858—60. 12702—03. 13080—86. 1925.) EVERS.

**W. J. Couvée**, *Die Kühlmaschine ohne Aufsicht und ohne Motor* (zum Gebrauch für Laboratorien und kleine Betriebe). Beschreibung der von den schwed. Ingenieuren von PLATEN u. MUNTERS konstruierten Maschine, die von der N. V. „Electrolux“ in Stockholm geliefert wird, u. ihres Arbeitsganges. (Chem. Weekblad 23. 252—54. Delft.) SPIEGEL.

**Hanns Eckart**, *Frostschutzmittel „Thermolyt“.* Das Mittel, dessen Zus. nicht angegeben wird, soll das Einfrieren der Kühlfl., Oxydbildung u. Ausscheidung von Kesselstein verhindern, Rost oder andere Ansätze lösen u. damit erhöhten Wirkungsgrad u. größere Wärmebeständigkeit ermöglichen. Verss. ergaben, daß es bis zu —24° nicht fest wird u. Metalle nur in geringem Maße angreift. (Auto-Technik 15. Nr. 9. 6.) B.

**Säureschutz-Gesellschaft m. b. H.**, Berlin-Altglienicke (Erfinder: **Johann Karl Wirth**, Berlin-Wilmersdorf), *Chemikalienbeständige Gefäße und andere Vorrichtungen und Verfahren zu ihrer Herstellung.* 1. Gefäße mit Überzügen von vulkanisiertem Kautschuk, dad. gek., daß sie aus Holz bestehen, das mit mehreren homogen verbundenen, dünnen, kaltvulkanisierten Kautschukschichten überzogen ist u. diese gegebenenfalls anorgan. oder organ. Füllstoffe oder engmaschige oder weitmaschige Gewebeeinlagen aus Faserstoffen, Metallen o. dgl. enthalten. — 2. Verf. zur Herst., dad. gek., daß auf die auszukleidende Holzfläche gegebenenfalls nach Ausfüllen der Fugen mit einem Kautschuk kitt mehrere dünne Lagen von unvulkanisiertem Kautschuk aufgebracht werden, die einzeln oder gruppenweise nacheinander auf k. Wege vulkanisiert werden. (D. R. P. 427 946 Kl. 12f vom 26/10. 1924, ausg. 22/4. 1926.) KAUSCH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung von Emulsionen.* Als Emulgierungsmittel für in W. unl. Stoffe, wie Öle, Fette, KW-stoffe usw. werden arom. oder hydroaromat. Sulfosäuren verwendet, welche Aryl- oder Aralkyl- u. aliph. Reste enthalten, wie z. B. Benzylbutylnaphthalinsulfosäure, Amylbutylbenzyl-naphthalinsulfosäure u. dgl. An Stelle der Säuren können auch ihre Salze verwendet werden. (E. P. 247 588 vom 11/2. 1926, Auszug veröff. 14/4. 1926. Prior. 11/2. 1925.) OELKER.

**Gustav Hall**, Berlin, *Vorrichtung zur Durchführung von Koch- und Schmelzprozessen* in der chem. u. Lackindustrie, dad. gek., daß das Dunstrohr des Reaktionsgefäßes (Koch- bzw. Schmelzkessel, Autoklav o. dgl.) mittels eines Hosenstückes

mit den Ein- u. Austrittsendstutzen eines Schlangenkühlers bezw. mit einer Sauganlage durch Einbau von Mehrweghähnen im Sattel des Hosenstückes oder in dessen Schenkeln verbunden wird, so daß ein in sich geschlossener App. entsteht, welcher lediglich durch Umstellung der Hähne zur Dest., Kondensation als Vakuumanlage oder als Autoklav Verwendung finden kann. (D. R. P. 428 177 Kl. 12g vom 17/6. 1924, ausg. 30/4. 1926.)

KAUSCH.

**Marcus Brutzkus**, Berlin-Lichterfelde, *Ausführung von chemischen Reaktionen zwischen Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten in Kompressoren*, dad. gek., daß man nach Einleitung der Rk. gleichzeitig u. kontinuierlich von außen her auf den Druck, auf die Temp. u. auf die Konz. oder nur auf zwei dieser Faktoren des Systems der reagierenden Stoffe einwirkt in Richtungen, die denen durch die gewünschte Rk. allein hervorgerufenen gerade entgegengesetzt sind. — Als Beispiele sind angeführt die Oxydation des  $\text{CH}_4$  durch  $\text{O}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{OH}$ , diejenige des  $\text{CH}_2\text{OH}$  durch  $\text{O}_2$  zu  $\text{CH}_2\text{O}$  u. die Hydrierung der ungesätt. Fette. (D. R. P. 428 305 Kl. 12g vom 22/4. 1923, ausg. 5/5. 1926. Zus. zu D. R. P. 389 294; C. 1924. I. 1429.)

KAUSCH.

**Hans Eicheler**, Wesseling, *Durchführung von Reaktionen und Mischungen von Gasen oder Fl. im Kreislaufe*, z. B. bei der Herst. von  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dad. gek., daß man die durch einen Strahlapp. angesaugten Gase oder Fl. in eine Rohrleitung drückt u. durch eine Pumpe oder einen Kompressor von neuem als treibendes Mittel in den Strahlapp. einführt. (D. R. P. 411 637 Kl. 12g vom 9/4. 1921, ausg. 29/4. 1926.)

KAUSCH.

**Kohlenveredlung G. m. b. H.**, Berlin (Erfinder: **Otto T. Post**, Schladern a. Sieg), *Entstauben von Gasen durch feststehende Zentrifugalgasreiniger*, bei dem durch eine einen Unterdruck bewirkende Fördervorr. das in die Staubkammern gelangende Gas angesaugt u. weiterbefördert wird, gemäß Patent 403 860, dad. gek., daß die Saugwrkg. der Fördervorr. auf die einzelnen mit ihren Staubkammern hintereinander geschalteten Gasreiniger durch zwischen den einzelnen Staubkammern angeordnete Drosselvorr. geregelt wird. (D. R. P. 428 538 Kl. 12e vom 10/3. 1923, ausg. 8/5. 1926. Zus. zu D. R. P. 403 860; C. 1924. II. 2688.)

KAUSCH.

**Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Georg Schwalm**, Berlin-Siemensstadt), *Reinigen von durchlässigen Niederschlags Elektroden elektrischer Gasreinigungsanlagen*, insbesondere von netz- oder siebförmigen, ketten- oder drahtförmigen Niederschlags Elektroden, 1. dad. gek., daß mehrere dicht aneinander liegende Netze o. dgl. innerhalb einer Niederschlags Elektrode derart gegeneinander verschoben werden, daß die gegenseitige Überdeckung der Maschen oder Löcher der einzelnen Elektrodenteile sich ändert; 2. dad. gek., daß die einzelnen Niederschlags Elektroden oder deren Gruppen nacheinander gereinigt werden. — 3. Verf. nach 2. mit übereinander angeordneten Elektroden, dad. gek., daß die jeweilig unten liegenden Niederschlags Elektroden oder deren Gruppen so eingestellt werden, daß eine Überdeckung der Maschen oder Löcher nicht erfolgt. (D. R. P. 428 539 Kl. 12e vom 30/8. 1923, ausg. 6/5. 1926.)

KAUSCH.

**Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Hans Höfler**, Charlottenburg), *Schüttelantrieb für elektrische Gasreinigungskammern*, 1. bei der die zu schüttelnde Elektrode durch eine Stange o. dgl. mit dem von einem Nocken ständig bewegten Schüttelhebel verbunden ist, gek. durch eine Vorr., die das Ein- u. Ausschalten der Schüttelung dadurch bewirkt, daß das Drehlager des Schüttelhebels festgestellt u. gel. wird. — 2. gek. durch einen Keil, der zur Feststellung u. Lsg. des Drehlagers des Schüttelhebels dient. (D. R. P. 428 593 Kl. 12e vom 19/11. 1924, ausg. 8/5. 1926.)

KAUSCH.

**Thomas William Stainer Hutchins**, Davenham bei Northwich, Chester, und **James Swinburne**, London, *Reinigen von Gasen von Staub oder anderen festen Stoffen*. Man verwendet dabei einen dünnen Metallzylinder, der durchlocht ist. Ferner sind

Vorr. vorgesehen, die die Luft oder Gase mit gleichmäßiger Geschwindigkeit durch den sich schnell drehenden Zylinder treiben. (Can. P. 256 036 vom 9/3. 1925, ausg. 8/12. 1925.) KAUSCH.

**Compagnie Générale d'Exploitation des Brevets et Procédés de Récupération Brégeat, S. A.**, Paris, *Wiedergewinnung flüchtiger Flüssigkeiten*. (N. P. 39 365 vom 9/7. 1923, ausg. 28/7. 1924. F. Prior. 21/7. 1922. — C. 1923. IV. 900 [E. P. 201 119].) SCHOTTLÄNDER.

**Jacobus Hendrikus Akkerman**, Rotterdam, *Verfahren und Vorrichtung zum Eindampfen von Flüssigkeiten durch Zerstäubung*. 1. Verf. mit Hilfe umlaufender Platten, Bänder oder ähnlicher Körper, dad. gek., daß die Fl., Suspensionen usw. durch Zentrifugalkraft über eine Anzahl in gleicher Richtung u. mit gleicher Winkelgeschwindigkeit umlaufender Platten, Bänder oder ähnlicher Körper geführt, teilweise eingedampft, dann abgeschleudert u. im Trockenraum zerstäubt werden. In dem ein gegebenenfalls erwärmter Gas- oder Luftstrom auf sie einwirkt. — 2. Vorr. dad. gek. daß in einer mit einer Zuführungsöffnung für das Trocknungsmedium u. einer Abführungsöffnung für das fertige Prod. versehenen Kammer eine Anzahl Platten, Bänder oder ähnlicher Körper angeordnet sind, welche auf einer gemeinsamen Welle unter einem Winkel von weniger als 90°, vorzugsweise etwa 45°, sitzen, wobei der Rand je einer Platte usw. in derselben achsialen Richtung jedesmal weiter reicht als der Rand der vorhergehenden Platte. — 3. dad. gek., daß gegenüber u. in der Nähe der Zuführungsöffnung für die Fl. eine flache oder gebogene Platte auf der Welle angeordnet ist. (D. R. P. 428 264 Kl. 12a vom 26/10. 1924, ausg. 29/4. 1926. Holl. Prior. 22/9. 1924.) KAUSCH.

**Oskar Zitzke**, Berlin-Hohenschönhausen, *Rektifiziervorrichtung für Fl. mit mehreren konzent. Kondensationsräumen*, 1. dad. gek., daß die Zwischenwandung zweier Kondensationsräume derart als Kühlmantel ausgebildet ist, daß sie beide Kondensationsräume kühlt. — 2. dad. gek., daß alle ineinander angeordneten Kondensationsräume ihr Kondensat unmittelbar in einen an sich bekannten, zentral im Verdampfungsraum angeordneten Behälter entleeren. — 3. dad. gek., daß das im Verdampfungsraum im zentralen Behälter angesammelte Kondensat mittels eines porösen Gespinstes ausgesaugt u. zur erneuten Verdampfung gebracht wird. — 4. dad. gek., daß die zu rektifizierende Fl. durch die Kühlräume hindurch in eine im Flüssigkeitsbehälter angeordnete, von innen erhitzte Kammer geleitet wird u. aus dieser auf gerauhte, geriffelte oder mit porösem Gewebe bespannte Verdampfungsflächen übertritt. (D. R. P. 428 678 Kl. 12a vom 27/1. 1925, ausg. 7/5. 1926.) KAU.

## II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

**A. O. Jones**, *Unfallverhütung in chemischen Werken*. Sicherheitsmaßnahmen an Maschinen, bei Feuer, Explosionen, beim Behandeln u. Transportieren von Materialien u. gegen Vergiftungen werden besprochen. (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 83—86.) SÜVERN.

**May R. Mayers**, *Bleianämie*. Unter 381 beschriebenen Blutunterss. bei *Bleianämie* befindet sich kein Fall von akuter Bleivergiftung, sondern es handelt sich nur um die Veränderungen im Blut von solchen Arbeitern, die ihre Erkrankung selbst nicht bemerken. Die Merkmale solcher Erkrankung sind: Die Zahl der roten Blutkörperchen aus Hämoglobin sind nur wenig reduziert, der Farbindex ist durchschnittlich nur etwas geringer als 1; diese geringe Anämie ist mit einer Veränderung der Gestalt der roten Blutkörper verbunden, die sehr von den Erscheinungen bei einer gleich schwachen gewöhnlichen Anämie abweicht. Die Zahl der weißen Blutkörperchen ist n. Die Durchschnittszahl der Lymphocyten wurde zu 39% gefunden, die der Mononuclearzellen zu 6%. Die aschfarbige Blässe bei Bleivergiftungen scheint in keiner Beziehung zur Blutkörperchenzahl zu stehen, der Hämoglobingehalt des Blutes oder

der Grad der Intoxikation scheint von einer capillaren Störung der Nervengefäße herzuführen. Auf die Bedeutung des gesamten Blutbildes neben der klin. Unters. zur Feststellung einer Bleivergiftung wird besonders hingewiesen. (Journ. Ind. Hygiene 8. 222—31. New York.)  
JUNG.

W. H. Howell, A. J. Chesley, David L. Edsall, Reid Hunt, W. S. Leathers, Julius Stieglitz und C. E. A. Winslow, *Bericht über Tetraäthylblei*. Bericht über die Einw. von „Äthylgasolin“ im Automobilbetrieb auf die Gesundheit der damit beschäftigten Personen. Die Beobachtungen erstreckten sich auf 252 Personen innerhalb einer Periode von 2—3 Jahren. Es wurden keine Fälle erkennbarer Bleivergiftung oder anderer Schädigungen durch die Verwendung von Äthylgasolin als Betriebsstoff festgestellt bei einer Konz. von nicht mehr als 1 Teil *Tetraäthylblei* auf 1300 Teile Gasolin. Die Notwendigkeit weiterer Beobachtungen wird indessen als notwendig erörtert. (Journ. Ind. Hygiene 8. 248—56.)  
JUNG.

—, *Die Gefahren des Tetrachloräthans*. Es wird über einige Fälle von Vergiftungen mit  $C_2H_2Cl_4$  berichtet u. Schutzmaßnahmen dagegen empfohlen. (Rev. gén. des Matières plastiques 2. 316—17.)  
BRAUNS.

Amos A. Fries, *Anwendung und Bedeutung des Chlors in der chemischen Kriegsführung*. Schilderung des deutschen Chlorgasangriffes bei Ypern (April 1915). Nach Meinung des Vf. kommt dem  $Cl_2$  selbst als Kampfgas für die Zukunft keine Bedeutung mehr bei, da die wirksamen Konz. 5—10-mal so hoch liegen wie bei anderen Gasen; wohl aber in Mischung mit *Phosgen*, um dessen Dampfdruck zu erhöhen. Im Herstellungsweg fast aller Gaskampfstoffe ist es jedoch unentbehrlich. Zum Beweis führt Vf. die Darst. von *Phosgen*, *Senfgas* ( $\beta, \beta'$ -Dichlordiäthylsulfid), *Lewisit* ( $\beta$ -Chlorvinyl-dichlorarsin), *Chloracetophenon*, *Brombenzylcyanid*, *Diphenylchlorarsin* („Blaukreuz“, in Amerika D. A. benannt), *Diphenylaminchlorarsin* (= D. M.) u. der Nebelerzeuger *Titan-tetrachlorid* u. *Zinkchlorid* in statu nascendi an. (Trans. Amer. Electr. Soc. 49. 8 Seiten. Sep.)  
HEIMANN.

Julius Meyer, *Die Wirkungen der Gaskampfstoffe*. Kritik an den Ausführungen Gertrud WOKERS (Vorträge, Broschüren, Zeitungsartikel). (Chem.-Ztg. 50. 321 bis 323.)  
JUNG.

J. H. Vogel, *Seifenverbrauch bei der Körperreinigung in einem Kaliendlaugen enthaltenden Waschwasser*. TJADEN (Die Kaliindustrie und ihre Abwässer, Berlin 1915) hat in der Vermehrung der Härte des Flußwassers eine Schädigung der Bevölkerung deshalb gesehen, weil dadurch zum Waschen mehr Seife bzw. Soda gebraucht werde, was zahlenmäßig belegt wurde. Die hohen Zahlenwerte veranlaßten Vf. zu einer Nachprüfung, deren Ergebnis ist: beim Waschen unter n. Bedingungen wird bei weitem nicht alle Härte ausgefällt, nämlich nur 1,18—2,88 Grade, u. zwar unabhängig von der vorhandenen Härtemenge. Selbst fortgesetztes, starkes Einseifen führte nicht zur vollständigen Enthärtung. Die ausgefallte Härte ist ganz überwiegend Ca, nur in prakt. bedeutungsloser Menge auch Mg. Infolgedessen kann ein wirtschaftlicher Nachteil bei Reinigungsoperationen durch Ggw. von Kaliendlaugen normalerweise nicht entstehen, so daß TJADENS Schlußfolgerungen hinfällig sind. Die Ergebnisse der Verss. des Vfs. sind in mehreren Tabellen niedergelegt. (Kali 20. 166—73. Berlin.)  
HELLER.

Julius Obermiller, *Regulierung und exakte Messung der Luftfeuchtigkeit in den Betrieben*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 39. 46; C. 1926. I. 2060.) Auf die Wichtigkeit der Aufrechterhaltung eines beliebigen, möglichst gleichbleibenden relativen Luftfeuchtigkeitsgrades wird hingewiesen. Zur Messung der Feuchtigkeit sind prakt. die Haarhygrometer am geeignetsten. Ein Justierapp. wird empfohlen. (Kunstseide S. 90—92. M.-Gladbach.)  
SÜVERN.

**Jakob Fohlen**, Paris, *Feuerlöschmittel*. (Oe. P. 102 011 vom 6/10. 1923, ausg. 10/12. 1925. D. Prior. 7/10. 1922. — C. 1924. I. 1081.) OELKER.

## V. Anorganische Industrie.

**Georg Illert**, *Die Erzeugung von Sauerstoff*. Genaue Beschreibung u. schemat. Darst. einer *Gas-Sauerstoff-Erzeugungsanlage* nach dem Luftverflüssigungsverf. u. Schilderung der Vorteile dieses Verf. gegenüber dem elektrolyt. Verf. (Chem.-Ztg. 50. 377—79. Hannover.) JUNG.

**Henry G. Greenish**, *Die Erzeugung von Schwefelblumen*. Beschreibung der Fabrikationsanlagen der Firma Messrs. BRANDRAM Bros. and Co., Philpot Lane. (Pharmaceutical Journ. 116. 541—43.) JUNG.

**B. Waeser**, *Die Erzeugung von Schwefelsäure aus natürlichen Sulfaten, Hochofenschlacken und Abgasen*. (Metallbörse 16. 817—18. 875—76. 930—31. Berlin.) BEHRLE.

**Wolf J. Müller**, *Über das Gips-Schwefelsäure-Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.* (Vgl. Umschau 30. 29; C. 1926. I. 1871.) Es werden die verschiedenen Patente u. Unterss. besprochen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 169—74.) EX.

**W. Maljarewski**, *Darstellung der Salpetersäure durch katalytische Oxydation des Ammoniaks*. Eingehende Beschreibung der NH<sub>3</sub>-Gewinnung in Kokereien. (Journ. Chimique de l'Ukraine 1. Techn. Teil. 97—140. 1925.) BIKERMAN.

**W. Maljarewski**, *Katalytische Oxydation des Ammoniaks*. (Vgl. vorst. Ref.) Deckt sich mit der Arbeit von MALIAREWSKI u. MALIAREWSKAJA (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1113; C. 1926. I. 1261). (Journ. Chimique de l'Ukraine 1. Techn. Teil. 141—63. 1925.) BIKERMAN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Koppe** und **Hermann Oehler**, Neurössen), *Kontinuierliche Gewinnung von Schwefel* aus Ammonpolysulfidlgg., 1. dad. gek., daß man diese einer Fl. in einem geschlossenen Kochgefäß zuführt, die bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck auf einer über dem F. des S liegenden Temp. gehalten wird. — 2. dad. gek., daß man eine unter den Arbeitsbedingungen über dem F. des S sd. Salzlg. verwendet. (D. R. P. 428 087 Kl. 12i vom 14/3. 1925, ausg. 26/4. 1926.) KAUSCH.

**Horace Freeman**, Vancouver, Province of British Columbia, und **Canada Carbide Co. Ltd.**, Montreal, Kanada, *Herstellung von Natriumsulfid*. (D. R. P. 427 929 Kl. 12i vom 12/2. 1924, ausg. 23/4. 1926. A. Prior. 14/2. 1923. — C. 1924. II. 224.) KAUSCH.

**Adolf Grosche**, Berlin-Schmargendorf, *Eindicken dünner Schwefelsäure*, dad. gek., daß man die dünnen Säuren mit den Endgasen der SO<sub>2</sub>-Absorptionsapp. des Kontaktverf. behandelt. (D. R. P. 428 789 Kl. 12i vom 5/4. 1924, ausg. 10/5. 1926.) KAUSCH.

**Verein für chemische und metallurgische Produktion**, Aussig a. E., Tschechoslowakische Republik, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff*. (D. R. P. 428 488 Kl. 12i vom 17/2. 1924, ausg. 6/5. 1926. Tschechoslowak. Prior. 20/2. 1923. — C. 1925. I. 1358.) KAUSCH.

**Feno-Gesellschaft für Energieverwertung m. b. H.**, Berlin-Südende (Erfinder: **Rudolf Mewes**, Berlin), *Erzeugung von Hochdruckstickstoff für die Ammoniaksynthese*, dad. gek., daß man bei der Trennung fl. Luft unter Druck in N<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> den unter Druck aus dem Wärmeaustauscher der Trennungssäule entnommenen Druck-N<sub>2</sub> entweder unmittelbar oder erforderlichenfalls nach weiterer Verdichtung zur NH<sub>3</sub>-Synthese verwendet. (D. R. P. 414 596 Kl. 12i vom 15/5. 1924, ausg. 29/4. 1926.) KAUSCH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Griebbach**, Ludwigshafen a. Rh., **Kurt Röhre**, Mannheim und **Karl Eyer**, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von Natronsalpeter*, dad. gek., daß Glaubertit in wss. Lsg. mit HNO<sub>3</sub> oder

Nitraten, insbesondere  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , zweckmäßig bei Temp. über  $75^\circ$  umgesetzt wird. (D. R. P. 428 137 Kl. 121 vom 23/5. 1925, ausg. 26/4. 1926.) KAUSCH.

Hugo Janistyn, Wien, *Nitride*. Elektrolyt. Abscheidung der Nitrid bildenden Metalle mit Hilfe einer aus fl. Metall bestehenden Kathode unter folgender Einw. von  $\text{N}_2$  bei erhöhter Temp. auf die bei der Elektrolyse entstehende Legierung. Hierbei werden als Elektrolyt h. Erdalkali- u. Li-Salzlsgg. u. als Kathode unterhalb oder bei  $100^\circ$  schmelzende Metallegierungen, wie z. B. nach Wood verwendet. (Oe. P. 103 216 vom 20/9. 1920, ausg. 26/4. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Fritz Winkler, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Lösungen von gelbem Arsen*, dad. gek., daß man die Dämpfe eines Lösungsm. des gelben As über stark erhitztes As leitet u. sodann kondensiert. (D. R. P. 428 040 Kl. 12i vom 22/7. 1924, ausg. 23/4. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kupferarsenat bezw. Kupferarsenit* oder  $\text{Cl}_2$ -haltiger Doppelverb., dad. gek., daß man bas.  $\text{CuCl}_2$ -Salze mit Salzen der  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  bezw. der  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  oder mit freier  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  bezw. mit  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , in letzterem Falle gegebenenfalls unter Hinzugabe von freiem Alkali, zur Umsetzung bringt, wobei man gegebenenfalls zur Erzielung besonders fein verteilter Prodd. Stoffe hinzufügen kann, die eine feine Verteilung bewirken. (D. R. P. 428 239 Kl. 12i vom 16/9. 1924, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wolf Johannes Müller und Hanns Carstens, Leverkusen b. Köln a. Rh.), *Herstellung eines hochaktiven Kieselsäuregels*, dad. gek., daß man die durch Umsetzung zwischen Alkalisilicatlsgg. u. Säure erhaltliche Gallerte hohen Drucken aussetzt. (D. R. P. 427 998 Kl. 12i vom 5/10. 1922, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Fritz Stöwener, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung stark adsorbierender Kieselsäure*, 1. dad. gek., daß eine auf beliebige Weise hergestellte  $\text{SiO}_2$ -Gallerte von der Fl. durch Abpressen weitgehend befreit, einer mechan. Behandlung unterworfen, allmählich getrocknet u. in einem beliebigen Stadium nach dem Abpressen gewaschen wird. — 2. dad. gek., daß dem Material vor oder während der mechan. Behandlung Metalle oder Metallverb. beigemischt werden. — 3. dad. gek., daß man die in dem Prod. enthaltenen Metalle oder Metallverb. nachträglich ganz oder zum Teil entfernt. (D. R. P. 428 041 Kl. 12i vom 21/6. 1924, ausg. 26/4. 1926.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: Fritz Winkler, Ludwigshafen, *Aktive Kohle*. Kohlenstoffhaltiges Material (Torfkoks oder Anthracit, Braunkohle, Braunkohlenkoks u. Holz), das mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{ZnCl}_2$  imprägniert ist, wird mit h. Verbrennungsgasen unter solchem Druck behandelt, daß ein energ. Umrühren der M. stattfindet. (A. P. 1 582 718 vom 29/9. 1923, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

Louis Le Warner Hamon und Thomas Henry Byron, London, *Aktive Kohle*. (Can. P. 255 411 vom 1/2. 1924, ausg. 17/11. 1925. — C. 1925. II. 849.) KAUSCH.

Jules Hector de Graer, Brüssel, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Wasserstoff*. 1. Verf. mittels Hindurchführens von Wassergas, bei einer Temp. über  $400^\circ$ , durch Kalk, der in äußerlich beheizte, senkrechte Retorten eingebracht ist, dad. gek., daß der Kalk in Form von körnigem Gut oder hohlen oder porösen kleinen Stücken verwendet wird, die bei geringen Abmessungen eine große Berührungsfläche bieten. — 2. Ofen mit senkrechten, von außen beheizten Retorten, gek. durch zwei Kammern, in die je eine Gruppe Retorten eingesetzt ist, deren obere Enden in zwei abgedichtete Räume münden, zwischen denen eine Kühlvorr. eingeschaltet ist, u. daß die unteren Enden der mit Siebböden ausgestatteten Retorten in oberhalb der Entleerungskanäle angeordnete, abgedichtete Räume münden, wobei die eine Gruppe Retorten für die Herst. des Wassergases u. die andere für die Einw. dieses Gases auf den körnigen oder

porösen Kalk, der auf den Siebböden aufrucht, dient. (D. R. P. 428 580 Kl. 12i vom 14/3. 1924, ausg. 7/5. 1926. Belg. Prior. 17/3. 1923.) KAUSCH.

**Brown Co.**, übert. von: **George Alvin Richter** und **Sanford Lewis Swasey**, Berlin, New Hampshire, *Calciumcarbonat aus kausischen Flüssigkeiten*. Man kauftiziert die Laugen u. fällt  $\text{CaCO}_3$  aus, das entfernt wird aus der Lauge. Die dabei erhaltene  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. ist verunreinigt durch farbende Stoffe u. wird so behandelt, daß ein kleiner Teil des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ausfällt u. die organ. Verunreinigungen niederreißt, worauf die klare Fl. mit Kalk behandelt wird. (Can. P. 255 522 vom 2/1. 1925, ausg. 17/11. 1925.) KA.

**New Jersey Zinc Co.**, New York, *Herstellung von Zinkoxyd* oder bleihaltigem  $\text{ZnO}$  nach dem Wetherillverf., wobei der Rohstoff zusammen mit Reduktionsmitteln zu Briketts gepreßt wird. (N. P. 39 943 vom 8/1. 1920, ausg. 13/11. 1924. A. Prior. 8/1. 1919.) KÜHLING.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, übert. von: **Dirk Coster**, Haarlem, Holl., und **Georg von Hevesy**, Kopenhagen, *Trennung von Hafnium und Zirkonium*. (A. P. 1 580 650 vom 13/3. 1924, ausg. 13/4. 1926. — C. 1926. I. 3621 [Schweiz. P. 113737].) KAUSCH.

**Kemet Laboratories Co., Inc.**, Cleveland, Ohio, übert. von: **Hugh S. Cooper** und **Le Rue P. Bensing**, Cleveland, *Zirkonoxyd*. Unreine  $\text{ZrO}_2$  enthaltende Stoffe werden zuerst mit Kohle im elektr. Ofen zwecks Erzielung von Carbiden bzw. Nitriden behandelt. Das Fe, Ti u. Si enthaltende Zr-Prod. wird gemahlen u.  $\text{Cl}_2$  bei 450—650° darauf einwirken gelassen. Es entweichen die Chloride des Ti u. Si; das  $\text{ZrCl}_4$ -haltige Prod. wird hydrolysiert zu  $\text{ZrO}_2$ . (A. P. 1 582 126 vom 1/3. 1920, ausg. 27/4. 1926.) KA.

**Königsberger Zellstoff-Fabriken** und **Chemische Werke Koholyt A.-G.**, Deutschland, *Abscheidung von Eisenverbindungen aus Eisenoxyd enthaltenden Verbindungen oder Gemischen*. Man behandelt letztere mit  $\text{Cl}_2$  unterhalb 700° u. verwendet hierbei rückständige Gase. Vorteilhaft wird das Prod. mit  $\text{H}_2$  oder anderen Reduktionsmitteln behandelt. (F. P. 604 048 vom 11/9. 1925, ausg. 28/4. 1926. D. Prior. 18/9. 1924.) KAUSCH.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**B. I. Rolling**, *Maschinen zur magnetischen Trennung*. Vortrag über die Trennung von Mineralien mittels Elektromagneten u. die hierfür verwendeten Apparaturen. (Chemistry and Ind. 45. 344—45. 352—55.) JUNG.

**Otto Glaser**, *Thermische und mikroskopische Untersuchungen an den für die Kupolofenschlacke bedeutsamen Systemen:  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{MnS-MnSiO}_3$  und  $\text{CaS-CaSiO}_3$* . Es werden zunächst die binären Systeme  $\text{Mn-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  u.  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$  nachgeprüft u. die früheren Unterss. bestätigt. Das System  $\text{MnO-SiO}_2$  hat eine Verb.  $3 \text{MnO} \cdot 2 \text{SiO}_2$  (*Manganiustit*), welche beim F. wie die entsprechende Verb. des Ca zerfällt. Dann wurde das ternäre System  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  untersucht. Beim Zusatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu Gemischen von  $\text{MnO}$  u.  $\text{SiO}_2$  sinkt der F. stetig bis zu einem Gehalt von 20—25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , um bei weiterem Zusatz wieder zu steigen, wobei die Verbb.  $\text{MnSiO}_3$  u.  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  auf einem erhöhten Kegel liegen. Die Verb.  $2 \text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (*Manganohlenit*) hat den F. 1175°; auch der *Mangananorthit* ( $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ) hat einen erhöhten F. (1130°). Das System  $\text{MnS-MnSiO}_3$  zeigt in fl. Zustand beschränkte Löslichkeit, im festen Zustand, wie aus der metallograph. Unters. hervorgeht, völlige Nichtmischbarkeit. Das Eutektikum liegt bei 6%  $\text{MnS}$  mit einem F. von 1080°. Die Löslichkeitslücke ist zwischen 13 u. 40%  $\text{MnS}$ . Das System  $\text{CaS-CaSiO}_3$  zeigt im fl. Zustand ebenfalls eine Mischungslücke von 12—40%  $\text{CaS}$ . Im festen Zustand scheint Entmischung einzutreten. Das Eutektikum liegt bei 3%  $\text{CaS}$  mit einem F. von 1440°. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 81—96.) EN.

**K. v. Kerpely**, *Erschmelzen von synthetischem Grauguß und Stahlguß im Elektrofen*. Vf. beschreibt die Anlage, Arbeitsweise u. Betriebsergebnisse einer amerikan.



Gießerei bei wechselweisem Erschmelzen von Grau- u. Stahlguß u. stellt einen Vergleich mit den in Europa gesammelten Erfahrungen an. (Gießereiztg. 23. 270—73. Berlin.) LÜDER.

O. Wedemeyer, *Der Einfluß einer längeren Erhitzung auf die Auskrystallisierung von gebundenem Kohlenstoff im Gußeisen*. Eine Reihe Gußeisenchargen wurden normalerweise im Flammofen eingeschmolzen, aber nicht sogleich vergossen, sondern erst, nachdem sie etwa 3 Stdn. lang im fl. Zustand gehalten worden waren. Es ergab sich, daß die Ausscheidung von gebundenem C von der vorher erreichten Erhitzungstemp. u. der Dauer der Erhitzung abhängig ist. Die Änderungen sind bei Walzenguß verhältnismäßig groß, bei Hämatiteisen dagegen nur gering. Die Laboratoriumsverss. von PIWOWARSKY (vgl. Stahl u. Eisen 45. 2001; C. 1926. I. 1479) sind durch obige Unterss. bestätigt worden. (Stahl u. Eisen 46. 557—60. Sterkrade.) LÜDER.

D. Alexejew und M. Polukarow, *Über den Einfluß des kathodischen Wasserstoffes auf die Festigkeit des Stahles*. Vff. beobachten bei Unterss. über Änderung des Elastizitätsmoduls eines kathod. polarisierten *Stahldrahtes* eine beträchtliche Vergrößerung der Sprödigkeit des Metalls. Die Vers.-Apparatur bestand aus einem Glasgefäß mit Kühlschlange, in welchem der Stahldraht befestigt war u. während der Elektrolyse mit Gewichten belastet wurde. Als Maß der Änderung der Festigkeit diente die Zeit, welche nötig war, um ein Zerreißen des mit 3 kg belasteten kathod. polarisierten Drahtes herbeizuführen. Es wurde festgestellt, daß ein kathod.-polarisierter Stahldraht (Zus.: C 0,83%; Si 0,19%; Mn 0,28%; P 0,019%; Spur S; Zerreißfestigkeit 244 kg auf 1 qmm) seine Elastizität in Lsgg. von reiner NaOH u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> völlig bewahrte, dagegen bereits ein geringer Zusatz von Hg<sup>++</sup> in alkal. u. neutraler Lsg. zu dem Elektrolyten den Draht sehr brüchig machte u. seine Zugfestigkeit um 2000% u. mehr verringerte. Die Konz. des Hg<sup>++</sup> bei den Verss. variierte zwischen 0,005 u. 0,00125 g Hg<sup>++</sup> auf 100 ccm, optimale Stromdichte bei ca. 0,2 A/qcm. In 0,1—2,0-n. Lsg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> blieb das Hg<sup>++</sup> ohne Wrkg.

As machte in 0,1—4,0-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-saurer Lsg. den Draht sehr schnell brüchig. Die Verss. wurden mit As-Konz. von 0,005 mg bis 25 mg/100 ccm Lsg. u. Stromdichten von 0,08—0,25 A/qcm durchgeführt. Wurde die auf dem Draht niedergeschlagene As-Schicht bezw. seine Reduktionsprodd. durch eine Bürste aus Glaswolle dauernd entfernt, so trat keine Sprödigkeit ein. Die Wrkg. des As nimmt mit steigender Temp. ab u. verschwindet bei 55—60°. Vff. teilen vorläufig mit, daß Antimon in Mengen von 0,10—0,005 mg in 100 ccm der Lsg. (0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bei Stromdichten von 0,1 bis 0,2 A/qcm eine ähnliche Wrkg. ausübt. Die starke Wrkg. des As in saurer Lsg. wird durch intermediäre B. von As-Hydriden an der Kathode erklärt, wobei der bei dem Zerfall dieser Hydride gebildete sekundäre H infolge der Überspannung leicht in die Kathode hineindiffundiert. Die Wrkg. des Hg in alkal. Lsg. soll auf der sekundären B. von H aus primär gebildetem Na-Amalgam beruhen. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 248—52. Perm, Univ.) DERSIN.

Nikolaus Czákó, *Viscosität der Stähle bei hohen Temperaturen, unter dem Schmelzpunkt*. Die üblichen Prüfungsverf., wie die Zerreißverss. an erhitzten Probestäben, bieten nach neueren Unterss. keine genügende Unterlage zur Beurteilung des Werkstoffes bei hohen Temp. Vf. behandelt die Arbeit von COURNOT u. SASAGAWA (vgl. Revue de Métallurgie 22. 753. 925) u. CHEVENARD. Nach dessen Unterss. wird ein Metall bei hoher Temp. unter Belastung viscos u. dehnt sich mit einer Geschwindigkeit wie folgt:  $V = 1/1_0 \cdot d/dt$ . COURNOT u. SASAGAWA haben ein Viscosimeter gebaut. Die Verss. werden im N-Strom durchgeführt. Die Aufzeichnung der Dehnungs-Zeitkurven erfolgt mittels einer Hebelvorr. auf einer durch ein Uhrwerk getriebenen Schreibtrommel. Vf. bespricht im weiteren die erhaltenen Kurven. Untersucht werden fünf Legierungen wie folgt: Weicher Stahl (0,04% C) mittelweicher Stahl (0,22% C), Schnelldrehstahl (0,50% C, 14% Cr, 13,57% W), Fe-Ni-Cr-Leg. (etwa 63% Ni, 14% Cr)

u. *Si-Cr-Stahl* (2,62% Si, 10,29% Cr). Die Viscositäten, ebenso die Vergleiche der Viscositäten mit den Bruchfestigkeiten bei denselben Temp. werden kurvenmäßig dargestellt. (Auto-Technik 15. Nr. 6. 13—15.) REINER.

**Rudolf Schäfer**, *Fehler und Grenzen der Stahlerzeugung*. Vf. berichtet über einen Vortrag von BREARLEY. Nach einigen allgemeinen Bemerkungen über die B. von Stahl wird auf die Wahl der richtigen Gießtemp., das Verh. des fl. u. erstarrenden Materials u. auf die primäre u. sekundäre Lunkerbildung hingewiesen, dann die Vorteile des „verlorenen Kopfes“ u. des „steigenden“ Gusses erläutert, Nachteile u. Fehler erwähnt u. die Bedeutung des S-Abdruckverf. erörtert. Der Arbeit sind eine Reihe von Schliffbildern usw. beigelegt. (Gießereiztg. 23. 261—69. Berlin.) LÜDER.

**Léon Guillet**, *Über die Nitrierhärtung gewöhnlicher und Sonderstähle*. Die Unterss. erstrecken sich auf gewöhnliche, Ni-, Cr-, Mn-, Al-, Si- u. komplexe Stähle u. behandeln den Einfluß des neuen Nitrierhärteverf. nach FRY. Von den beobachteten Elementen vermögen nur Cr, Si, Mo u. Al eine wesentliche Vermehrung der Oberflächenhärte hervorzurufen. Diese Härte wird bei Stählen mit einem oder mehreren Elementen erhalten, die die in gewöhnlichen Stählen sehr schnelle Diffusionsgeschwindigkeit von N<sub>2</sub> vermindern, u. zwar durch B. einer Verb. von N mit dem Fe u. den zugesetzten Elementen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 903—07.) KALPERS.

**Walter Krey**, *Elektrolytische Zinkdarstellung aus Erzen*. (Metallbörse 16. 733—34. 790—91. 901—03. 957—58. 1014—15. 1199—1200. Frankfurt a. M.) BEHRLE.

**A. T. Tye**, *Differentielle Flotation von Kupfer in Cananea*. Vf. beschreibt an Hand eines Stammbaumes eine Flotationsanlage für Kupfererze. Analysendaten, Flotationsmittel, Angabe über Cu-Ausbringen bezogen auf Konzentrat im Original. Durch Ausschalten des Pyrites von der Flotation, indem durch geeignete Zusätze die Schwimmfähigkeit des Pyrits herabgedrückt wurde, ergab sich eine Erhöhung des Konzentrats von 2,65 auf 10. (Eng. Mining Journ.-Press 121. 597—604. Cananea.) K. WOLF.

**L. C. Glaser** und **H. J. Seemann**, *Beitrag zur Kenntnis der Phosphorbronze auf Grund von optischen Untersuchungen im System Kupfer-Phosphor-Zinn*. II. (I. vgl. Ztschr. f. techn. Physik 7. 42; C. 1926. I. 2049.) Die opt. Prüfung der P-Bronzen bestätigten die Ergebnisse der therm. Unters. Als Gefügebestandteile des ternären Eutektikums wurden Cu- $\alpha$ -Mischkristalle, die Verb. Cu<sub>3</sub>P u. eine noch näher zu bestimmende Cu-Sn-Verb. festgestellt. Der Arbeit sind eine Anzahl hervorragender guter Schliffbilder beigelegt. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 90—92. Würzburg.) LÜDER.

**Richard Thews**, *Die Verarbeitung von Weißmetallrückständen und Legierungen*. (Metallbörse 16. 735—36. 791—92.) BEHRLE.

**Paul Wolff**, *Prüfverfahren von Gußeisen*. Vf. bespricht die Beziehungen zwischen Zugfestigkeit, Druckfestigkeit u. Härte von Gußeisen u. die Schnellprüfmethoden, welche in der Gießerei zur Anwendung kommen. Die sogenannte Keilprobe, deren Ausführung beschrieben ist, eignet sich am besten, um auf die Härte u. mit ziemlicher Sicherheit auch auf die Festigkeit prakt. brauchbare Schlüsse zu ziehen. (Stahl u. Eisen 46. 560—64. Kiel-Gaarden.) LÜDER.

**Jean Cournot**, *Die Zementation der Eisenlegierungen durch das Aluminium*. Verkürzte Wiedergabe der bereits kurz nach Rev. de Métallurgie (C. 1926. I. 3428) referierten Arbeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 696—98.) KALPERS.

**K. Daeves**, *Die Korrosionsbeständigkeit gekupfelter Thomas- und Siemens-Martin-Stähle*. Vf. erörtert die von verschiedenen Seiten ausgeführten Verss. über die Korrosionsbeständigkeit Cu-haltiger Stähle. Die Verss. von BAUER (Stahl u. Eisen 41. 37; C. 1921. II. 735) werden mit Hilfe der Großzahlforschung ausgewertet. Es ergibt sich, daß ein Cu-Gehalt von 0,25% die Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem atmosphär. Angriff wesentlich erhöht, u. zwar tritt bei *Thomas-eisen* eine besonders günstige Wirkg. ein. (Stahl u. Eisen 46. 609—11. Düsseldorf.) LÜDER.

—, *Der Eisenglimmer, ein hochwertiges Rostschutzmittel.* Eisenglimmer, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eignet sich besonders in Verb. mit alkalisierenden Salzen als vorzügliches Rostschuttpigment. Um den Farbfilm recht dicht zu bekommen, ist feinste Korngröße erforderlich, dabei verschiebt sich aber die graue Farbe nach rot. (Farbe u. Lack 1926. 246.) BR.

**Minerals Separation & De Bavay's Processes Australia Proprietary Ltd.,** Melbourne, Austr., und **Cornelius H. Keller,** Burlingane, und **Carl Pierce Lewis,** San Francisco, Calif., *Konzentration von Erzen.* (Austr. P. 17 975 vom 23/10. 1923, ausg. 28/5. 1925. — C. 1926. I. 1279 [A. P. 1 560 170].) OELKER.

**Fredric A. Eustis,** Boston, V. St. A., und **F. G. Liljenroth,** Stockholm, *Elektrolytische Herstellung von Eisen.* (N. P. 39 748 vom 27/8. 1921, ausg. 22/9. 1924. A. Prior. 1/12. 1920. — C. 1924. I. 2628.) KÜHLING.

**Alois Helfenstein** und **Helfenstein-Elektro-Ofen-G. m. b. H.,** Wien, *Ausführung chemischer, besonders metallurgischer Prozesse bei hohen Temperaturen.* Bei den Prozessen findet neben einer Flammenheizung ein Verblasen von Brennstoff innerhalb des Materials im Ofen statt u. das Verbrennen des ungemischten Brennstoffes erfolgt über einer Mulde, die von dem an beiden Längsseiten des Ofens eingebrachten Material gebildet wird. Das Material gelangt deshalb stark vorgewärmt in die Zone der inneren Verblasungsheizung. (Oe. P. 103 223 vom 24/3. 1924, ausg. 26/4. 1926.) KÜHLING.

**Ronald Wild** und **Bessie Delafield Wild,** Sheffield, England, *Ferrochromlegierungen.* (N. P. 39 807 vom 6/2. 1923, ausg. 29/9. 1924. E. Prior. 16/2. 1922. — C. 1923. IV. 877 [E. P. 197 733].) KÜHLING.

**Aluminium Co. of America,** Pittsburg, *Legierungen,* welche außer Al enthalten Cu, Mg, Si u. gegebenenfalls Mn. Bei der Herst. werden sie von einer Temp. von mehr als 500° abgeschreckt. (N. PP. 39 875 und 39 876 vom 20/12. 1922, ausg. 6/10. 1924.) KÜHLING.

## IX. Organische Präparate.

**Max Bottler,** *Über die Verwendung organischer Aluminiumsalze in der Technik.* (Metallbörse 16. 1225—26. Würzburg.) BEHRLE.

**J. H. Frydender,** *Die Fabrikation synthetischen Methylalkohols aus Methan.* Übersichtsreferat. (Rev. des produits chim. 28. 433—40. 469—76. 1925.) PFLÜCKE.

**L. Hammon,** *Das Calciumcyanamid.* Zusammenfassende Besprechung seiner Darst., Eigenschaften, Unters. u. seiner Abkömmlinge. (Rev. des produits chim. 29. 145—50.) RÜHLE.

—, *Die Fabrikation und Verwendung des Phosgens.* Es wird die fabrikmäßige Darst. von Phosgen u. seine Verwendungsarten, wie die Synthese von Farbstoffen u. Pharmaceutica besprochen. (Rev. des produits chim. 29. 253—58.) BRAUNS.

**Winthrop Chemical Company, Inc.,** New York, V. St. A., übert. von: **Jürgen Callsen,** Elberfeld, *Herstellung von Cholinderivaten.* Man behandelt entweder die durch Einw. von Alkylenglykolen auf aliphat. Aminoalkohole (Alkamine) erhältlichen bas. Ather mit acylierenden u. alsdann alkylierenden Mitteln oder Oxyalkyläthertrialkylammoniumhalogenide mit acylierenden Mitteln. — Z. B. wird *Dimethylaminoäthylglykol* mit *Essigsäureanhydrid* behandelt, wobei eine sehr heftige Rk. unter Entw. von Wärme eintritt. Das Rohprod. wird im Vakuum dest., wobei das *Acetyldimethylaminoäthylglykol* als farblose Fl., Kp., 103—108°, erhalten wird. Gibt man dieses zu einer Lsg. von CH<sub>3</sub>Br in Bzl., so scheidet sich das *Acetyloxyäthyläthertrimethylammoniumbromid* der Zus. CH<sub>3</sub>CO·O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br, aus A. Krystalle, hygroskop., F. 126—128°, ll. in W. u. A., nahezu unl. in Ä., ab. — Das Bromid der quartären Base läßt sich auch durch Einw. von CH<sub>3</sub>·COCl auf das *Oxyäthyläthertrimethyl-*

ammoniumbromid gewinnen. — Analog entsteht aus dem *Acetyldimethylaminoäthylglykol* in Bzl. gel. u.  $\text{CH}_3\text{J}$  das *Acetyloxyäthyläthertrimethylammoniumjodid*, aus h. A. Krystalle, F. ca. 124°, ll. in A. u. W., fast unl. in PAc. u. Ä. Die eine dem *Arecolin* ähnliche Wrkg. besitzenden Prodd. finden als *Laxativa* in Form subcutaner Injektionen therapeut. Verwendung. (A. P. 1 580 012 vom 11/5. 1925, ausg. 6/4. 1926.) SCHOTTL.

Soc. An. „Le Pétrole Synthétique“, Paris, und Ch. H. Andry-Bourgeois, *Synthetische Herstellung von Kohlenwasserstoffen*. (Aust. P. 19 926 vom 6/10. 1924, ausg. 21/5. 1925. F. Prior. 19/10. 1923. — C. 1926. I. 2837.) KAUSCH.

Louis Lefranc, Paris, *Dipropylketon*. (Aust. P. 17 809 vom 19/5. 1924, ausg. 18/12. 1924. — C. 1925. I. 2512 [F. P. 566 343 u. E. P. 216 120].) SCHOTTLÄNDER.

Rudolph Koepf & Co., Oestrich i. Rhg., und Egon Elöd, Karlsruhe i. B., *Herstellung saurer Natriumformiate*, 1. dad. gek., daß man in wss.  $\text{HCO}_2\text{H}$ , deren Säuregehalt mindestens 20% beträgt, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp.  $\text{HCO}_2\text{Na}$ , zweckmäßig techn., einträgt. — 2. dad. gek., daß zwecks Gewinnung von Na-Diformiat wss.  $\text{HCO}_2\text{H}$ , deren Säuregehalt mindestens 50% beträgt, angewendet wird. — 3. darin bestehend, daß bei Verarbeitung einer stärker wasserhaltigen  $\text{HCO}_2\text{H}$ , welche z. B. einen Gehalt von weniger als 50%  $\text{HCO}_2\text{H}$ , aufweist, das entstehende Trinatriumhydroformiat durch Behandeln mit wss.  $\text{HCO}_2\text{H}$  geeigneter Konz., z. B. einer solchen von 60% in Na-Diformiat übergeführt wird. — Beispiele für die Herst. von *Trinatriumhydroformiat*  $\text{Na}_3\text{H}(\text{HCOO})_4$ , — von *Na-Diformiat*, — sowie für die Umwandlung von *Trinatriumhydroformiat* in *Natriumdiformiat* sind angegeben. Die sauren Formiate scheiden sich beim Abkühlen der Mischungen auf 15° in gut ausgebildeten Krystallen ab, die sich leicht von der Mutterlauge abtrennen lassen. (D. R. P. 424 017 Kl. 12 o vom 27/6. 1923, ausg. 14/1. 1926. Oe. Prior. 5/9. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Commercial Solvents Corporation, übert. von: Clarence W. Hancock, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Herstellung von normaler Buttersäure*. n. Butyraldehyd wird mit einem in ihm l. Katalysator gemischt u. durch ein mit Glas- oder Porzellanscherven gefülltes Rohr fließen gelassen. Im Gegenstrom zu dem Aldehyd wird ein ca. 35° w.  $\text{O}_2$ -haltiges Gas, wie Luft, geführt. — Als Katalysatoren eignen sich Metallsalze der Buttersäure, wie Mn- oder Fe-Butyrat. Beim Zusammentreffen von Aldehyd u.  $\text{O}_2$  (Luft) steigt die Temp. auf 50—75° u. wird zweckmäßig auf 65—75° gehalten. Am unteren Ende des Reaktionsrohres fließt die n. *Buttersäure* ab u. wird aufgefangen. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt 80—85% (A. P. 1 580 137 vom 31/8. 1922, ausg. 13/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Commercial Solvents Corporation, übert. von: David A. Legg und Charles Bogin, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Herstellung von normalem Buttersäurebutylester*. n. Butylalkohol wird in Dampfform über einen auf 260—320° erhitzten Katalysator aus geschmolzenem u. zermahlenem  $\text{CuO}$  geleitet, der austretende Dampf kondensiert u. das Reaktionsprod. der fraktionierten Dest. unterworfen. — Aus dem rohen Kondensat, enthaltend n. *Butyraldehyd*, Butylalkohol, n. *Buttersäurebutylester* u. *Butylidendibutyläther*, wird zunächst der Aldehyd abdest., hierauf der Rückstand mit 1—2% verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt u. zur Zers. des Butylidendibutyläthers erneut dest. Das Destillat enthält in der Hauptsache Butylalkohol u. *Buttersäurebutylester*, die sich infolge der verschiedenen Kpp. (117 bezw. 165°) leicht durch Fraktionierung trennen lassen. (A. P. 1 580 143 vom 16/6. 1923, ausg. 13/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Commercial Solvents Corporation, übert. von: David A. Legg und Clarence W. Hancock, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Reinigen von roher normaler Buttersäure*. Die durch Oxydation von n. Butyraldehyd mit  $\text{O}_2$  bezw. durch Verseifung von n. *Buttersäurebutylester* erhältliche rohe Säure wird mit Alkali neutralisiert, die Lsg. der Alkalisalze von den unl. Verunreinigungen abfiltriert, das Filtrat zwecks Austreiben der flüchtigen Verunreinigungen zum Sieden erhitzt u. nach dem Abkühlen mit einer Mineralsäure im Überschuß u. einer solchen Konz. versetzt, daß das entstehende Mineralsalz

in gesätt. Lsg. vorhanden ist u. die n. Buttersäure aussalzt. Die oben schwimmende Buttersäure wird abdekantiert u. nach Zusatz von 1% konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> langsam dest. Das Destillat wird ca. 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, bis kein Geruch nach SO<sub>2</sub> mehr vorhanden ist, u. die Fl. erneut dest. Die zwischen 159 u. 163° sd. Fraktion besteht aus mit W. völlig mischbarer, farbloser 98—100%ig. n. *Buttersäure*. (A. P. 1 580 144 vom 31/7. 1923, ausg. 13/4. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

**Stanley E. Faithfull**, Boston, Massachusetts, V. St. A., *Herstellung von Milchsäure*. *Hydrolysierte Kohlenhydrate* werden in schwach saurer Lsg. bei 44—45° in Ggw. von Milchsäurebakterien vergoren. Während der Gärung werden O<sub>2</sub>-haltige Gase in die B. von Buttersäure verhindernden Mengen eingeleitet. Hierauf wird die Maische alkal. gemacht u. nahezu auf 100° erhitzt, wodurch die noch vorhandenen Kohlenhydrate carameliert werden, alsdann die ursprüngliche p<sub>H</sub> wieder hergestellt u. die Proteine u. ähnliche N-haltige Stoffe entfernt. — Z. B. wird eine wss. Lsg. enthaltend *Glykose* (12—15%), kleine Mengen von Proteinen u. Aschebestandteilen mit ca. 0,65% Milchsäure versetzt, zu dieser Lsg. eine Reinkultur von Milchsäurebakterien gegeben u. hierauf auf 44—45° erwärmt. Diese Temp. hält man während der ganzen Gärung inne u. setzt mindestens alle 8 Stdn. soviel Ca(OH)<sub>2</sub> oder CaCO<sub>3</sub> hinzu, daß die gesamte Säure bis auf die obigen, ursprünglich zugesetzten 0,65% neutralisiert wird, was man durch Titration der Lsg. feststellen kann. Während des Gärvorgangs u. solange noch Ca-Lactat in der Lsg. vorhanden ist, leitet man O<sub>2</sub> oder reine Luft durch die Maische. Die Gase steigern die Wrkg. der Milchsäurebakterien. Nach beendeter Gärung wird soviel CaO zugesetzt, daß der Alkalinitätsgrad der Lsg. mindestens 0,5% beträgt, u. die Lsg. 8 Stdn. auf ca. 100° erhitzt. Die caramelierten Kohlehydrate, andere Verunreinigungen u. die Hauptmenge des überschüssigen Ca(OH)<sub>2</sub> werden dann abfiltriert u. die Lsg. unter dauerndem Einleiten von Luft oder O<sub>2</sub> bei 65° konz., bis der Gehalt an Ca-Lactat 25—30% beträgt. Man gibt dann soviel reine Milchsäure zu der Lsg., daß ca. 1% freie Säure vorhanden ist, u. eine zur Ausfällung der Proteine u. ihrer Abbauprodd. ausreichende Menge Pb-Lactat. Unter Innhaltung einer Temp. von 65° wird dann die Lsg. mit Ca(OH)<sub>2</sub> ganz allmählich versetzt, bis sie wieder eine Alkalinität von 0,5% aufweist. Alsdann wird von unl. Pb-Verbb. u. N-haltigen Stoffen abfiltriert, das Filtrat mit soviel Milchsäure versetzt, daß die Acidität 0,25—0,5% beträgt, u. dann akt. Pflanzenkohle zugegeben, um die Lsg. zu entfärben. Man erwärmt einige Zeit auf ca. 88°, filtriert u. fällt etwa noch vorhandene Schwermetalle durch Einleiten von H<sub>2</sub>S aus, filtriert nochmals u. hat dann eine farblose, reine Lsg. von *Ca-Lactat*. Diese Lsg. kann in üblicher Weise auf festes *Ca-Lactat*, freie *Milchsäure* oder *saures Ca-Lactat* verarbeitet werden. (A. P. 1 569 221 vom 8/5. 1924, ausg. 12/1. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

**American Cyanamid Company**, New York, *Behandeln von Rohcyanidlösungen*. Durch Schmelzen von Kalkstickstoff mit Kochsalz hergestelltes Rohcyanid wird in W. gel., die Lsg. mit einer Menge einer Schwermetallverb., besonders Bleiacetat, versetzt, welche zur Fällung der anwesenden Sulfide nicht ausreicht, u. anhaltend mit einem Luftstrom behandelt. Hierbei geht das Sulfid in Thiosulfat über, welches bei der Auslaugung goldführender Erze nicht stört. (Holl. P. 14 557 vom 24/4. 1924, ausg. 15/4. 1926.)

KÜHLING.

**Koppers Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Marc Darrin**, Wilkingsburg, Pennsylvan., *Thiocyanate und Thiosulfate*. Man beginnt die Krystallisation der Thiocyanate bei der Temp. des höchsten Kp. seiner gesätt. Lsg. In Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Thiocyanat enthaltenden Lsgg. bildet man ein gelatinöses Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hydrat. (A. P. 1 570 047 vom 16/1. 1923, ausg. 19/1. 1926.)

KAUSCH.

**Walter Flemming**, Breslau, *Darstellung von s. Diarylthioharnstoffen*. Man läßt primäre aromat. Amine ohne Lösungsmm. auf solche Mengen einer wss. Alkalihydroxyd-lsg. u. CS<sub>2</sub> einwirken, daß gleichzeitig B. des Diarylthioharnstoffs u. von Alkalisalzen

der Trithiokohlensäure erfolgen kann. — Die Rk. erfolgt im Sinne nachstehender Gleichung:  $2R \cdot NH_2 + 2CS_2 + 2NaOH = SC(NHR)_2 + Na_2CS_3 + H_2O$ , in den meisten Fällen ohne äußere Wärmezufuhr. Z. B. wird *Anilin* mit einer wss. NaOH-Lsg. u.  $CS_2$  gemischt u. in einem dicht verschlossenen Gefäß kräftig geschüttelt. Nach wenigen Minuten erfolgt starke Wärmetw. u. nach weiteren 8—10 Minuten ist die Umsetzung beendet. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene *s. Diphenylthioharnstoff* abfiltriert u. mit W. u. verd. HCl ausgewaschen. Das stark rot gefarbte Filtrat enthält das  $Na_2CS_3$ . Der Diphenylthioharnstoff ist von hoher Reinheit u. farblos. (A. P. 1 577 797 vom 19/3. 1925, ausg. 23/3. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

**Marston Taylor Bogert**, New York, V. St. A., *Herstellung von 2,4-Diaminophenyl-oxyd*. Man behandelt *2,4-Dinitrophenyl-oxyd* bezw. *2-Nitro-4-amino- oder 2-Amino-4-nitrophenyl-oxyd* mit reduzierenden Mitteln, wie Fe-Pulver u. konz. HCl. — (Hierzu vgl. auch BOGERT u. EVANS, S. 3221.) (A. P. 1 574 337 vom 15/10. 1924, ausg. 23/2. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

**Kalle & Co. Akt.-Ges.** (Erfinder: **Eduard Spröngerts**), Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Reinigung von Thionyl-p-azo-o-aminotoluol*, dad. gek., daß man das aus p-Azo-o-aminotoluol u.  $SOCl_2$  erhaltliche, vom Lösungsm. befreite Reaktionsprod. mit Vaseline oder Fett in der Wärme aufnimmt u. vom Rückstande trennt. — Z. B. wird *p-Azo-o-aminotoluol* mit Toluol u.  $SOCl_2$  unter Rückfluß bis zur Beendigung der HCl-Entw. u. Lsg. des zunächst entstehenden salzsauren p-Azo-o-aminotoluols auf 100° erwärmt, das Lösungsm. u. überschüssiges  $SOCl_2$  abdest., zweckmäßig im Vakuum, u. der Rückstand mit Vaseline oder Wollfett einige Zeit unter Rühren auf ca. 80° erhitzt, hierauf die Vaseline- oder Wollfettlsg. durch ein w. Filter abfiltriert. Auf dem Filter bleiben die Verunreinigungen als rotbraune M. zurück. Die k. Vaseline- oder Wollfettlsg. enthält reines *Thionyl-p-azo-o-aminotoluol* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2195 [1895]) u. kann unmittelbar *therapeut.* Verwendung finden. (D. R. P. 424 613 Kl. 12 q vom 15/1. 1924, ausg. 27/1. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Carbide and Carbon Chemicals Corporation**, New York, übertr. von: **Arthur R. Cade**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung N-äthylierter Amine*. Man behandelt prim. oder sek. Amine mit Diäthylsulfat in Ggw. von Hydroxyden der Erdalkalimetalle oder des Mg. — Z. B. wird ein Gemisch von *Anilin*, *Diäthylsulfat* u.  $Ca(OH)_2$  am Rückflußkühler allmählich auf 145° erhitzt u. 5 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Das Reaktionsprod. kann entweder mit Dampf dest. oder, nach Zugabe von W., mit einem mit W. nicht mischbaren Lösungsm. extrahiert werden. Man erhält ein von Anilin freies Gemisch aus *Mono-* u. *Diäthylanilin*. Durch die Ggw. des Erdalkalihydroxyds wird die intermediär entstehende Äthylschwefelsäure ebenfalls zur Äthylierung ausgenützt. (hierzu vgl. auch CADE, Chem. Metallurg. Engineering 29. 319; C. 1923. IV. 828.) (A. P. 1 570 203 vom 17/7. 1923, ausg. 19/1. 1926.)

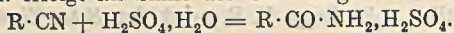
SCHOTTL.

**E. Merck, Chemische Fabrik**, (Erfinder: **Amadeus Dützmann** und **Wilhelm Krauß**), Darmstadt, *Darstellung von Methylaminoacetobrenzcatechindibenzyläther*, dad. gek., daß man das *Methylaminoacetobrenzcatechin* mit Alkali u. *Benzylhalogeniden* in absol. A. behandelt. — Z. B. wird *Methylaminoacetobrenzcatechin* mit in absol. A. gel. metall. Na umgesetzt, unter Kühlung *Benzylbromid* dazu gegeben u. einige Stdn. auf 100° erwärmt. Beim Eingießen in viel W. scheidet sich der Äther als bald erstarrendes Öl ab. Der *Dibenzyläther* hellgelbes, amorphes Pulver, ll. in A., Ä., Chlf., unl. in W. u. verd. Säuren, dient als Ausgangsstoff zur Herst. von Verbb. vom Typus des *Adrenalins* (o-Dioxyphenyläthanolmethylamins). Eine N-Addition des Benzylhalogenids tritt bei dem Verf. nicht ein. (D. R. P. 424 659 Kl. 12 q vom 27/9. 1924, ausg. 27/1. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

**The Roessler & Hasslacher Chemical Company**, New York, übertr. von: **Ralf B. Trusler**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von schwefelsauren Salzen aliphatischer und aromatischer Carbonsäureamide*. Man behandelt HCN bezw. *Nitrile*

R·CN, worin R ein gegen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beständiges organ. Radikal bedeutet, mit Schwefelsäuremonohydrat, zweckmäßig in Ggw. von in CCl<sub>4</sub> suspendiertem NaCl als Katalysator. — An Stelle von NaCl können andere anorgan. oder auch organ. Halogenide Verwendung finden. Der Zusatz eines indifferenten Lösungsm. ist nicht unbedingt erforderlich. Die Rk. erfolgt im Sinne der Gleichung:



Beispiele sind angegeben für die Herst. von: *Formamidsulfat* aus HCN u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O bei 0—10°, mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren, wie NH<sub>4</sub>Cl oder in CCl<sub>4</sub> suspendiertem NaCl, — von: *α-Oxypropionsäureamidsulfat* aus *Acetaldehydcyanhydrin* u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O in Ggw. von NaF als Katalysator unter allmählichem Erwärmen auf 70°, — sowie von *Benzamidsulfat* durch Erwärmen einer Mischung von *Benzonitril* u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O in Ggw. von Anilinchlorhydrat als Katalysator auf 60—75°. Die *sauren Sulfate*, feste, krystallin. Stoffe, lassen sich leicht in die freien *Carbonsäureamide* u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerlegen. Z. B. wird *saures Benzamidsulfat* gepulvert u. in alkoh. NH<sub>3</sub> eingetragen. Das (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällt unl. aus u. wird abfiltriert, während durch Eindampfen des Filtrats freies *Benzamid* gewonnen werden kann. (A. P. 1 581 621 vom 22/7. 1925, ausg. 20/4. 1926.) Sch.

**Emil Heuser**, Seehof b. Teltow, *Darstellung von Protocatechusäure* aus Lignin oder Ligninderiv. oder ligninhaltigen Roh- u. Abfallstoffen durch Verschmelzen mit Alkalien unter Durchleiten von H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder anderen indifferenten Gasen, dad. gek., daß man die Schmelze in Ggw. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder anderen leicht CO<sub>2</sub> abspaltenden Stoffen bewirkt. — Die bei der Schmelztemp. aus dem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> abgespaltene CO<sub>2</sub> wird von dem sekundär gebildeten *Brenzcatechin* aufgenommen, so daß *Protocatechusäure* zurückgebildet wird. Ein Beispiel für die Herst. der Säure durch KOH-Schmelze von *Lignin* unter Zusatz von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Durchleiten von H<sub>2</sub> bei 240—280° im Fe- oder Ni-Tiegel ist angegeben. Die Ausbeute an reiner *Protocatechusäure* beträgt 18—20%; sie läßt sich leicht von mitestehenden geringen Mengen *Brenzcatechin* durch Extraktion des letzteren mit Bzl. trennen. (D. R. P. 424 542 Kl. 12q vom 16/1. 1924, ausg. 27/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Harold F. Whittaker**, Carneys Point, New Jersey, und **Walter Wollaston**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Reines α-Nitronaphthalin*. Man mischt rohes, HNO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von der Nitrierung enthaltendes α-Nitronaphthalin mit einem unterhalb 200° sd. organ. Lösungsm., wie Solventnaphtha, PAe., Bzl., Toluol oder Terpentinol, unter Erwärmen auf 50—55°, wobei die Nitroverb. u. das Lösungsm. homogen zusammenschmelzen, kühlt das Gemisch unter ständiger Bewegung auf ca. 25° ab u. trennt die ausgeschiedenen kleinen Krystalle von der Mutterlauge durch Zentrifugieren. — Wesentlich für die Gewinnung eines reinen Prod. in hoher Ausbeute ist, daß die Menge des Lösungsm. nicht mehr als 5—25%, zweckmäßig 10%, der rohen Nitroverb. beträgt. Das reine α-Nitronaphthalin hat einen E. von mindestens 54,4°. (A. P. 1 581 258 vom 1/7. 1920, ausg. 20/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Moses L. Crossley**, Somerville, und **George S. Simpson**, Plainfield, New Jersey, V. St. A., *Verfahren zum Sulfonieren von β-Naphthol*. Zu einem Gemisch von 100% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> oder Na-Borat gibt man unter Rühren *β-Naphthol*, erhitzt das Gemisch allmählich auf 100° u. hält einige Std. bei dieser Temp. bis zur Beendigung der Sulfonierung. — Die Aufarbeitung der Schmelze ist die übliche. Es lassen sich *Mono-* u. *Disulfosäuren* des *β-Naphthols* gewinnen. Die nur in geringen Mengen zugesetzte H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> oder deren Salze wirkt hierbei katalyt. u. erhöht die Ausbeute an Sulfosäuren. Es wird so auch weniger SO<sub>2</sub> bei der Sulfonierung gebildet. (A. P. 1 570 046 vom 14/10. 1922, ausg. 19/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Paul H. Fall**, Carneys Point, New Jersey, und **Ira E. Lee**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Herstellung von Oxynaphthalinsulfosäuren*. Die in üblicher Weise durch

Einw. von wss. NaHSO<sub>3</sub> auf *1-Aminonaphthalin-4-* bzw. *-5-sulfosäure* erhaltlichen Schwefligsäureester C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>(O·SO<sub>2</sub>·Na)·(SO<sub>3</sub>Na) werden mit Erdalkalihydroxyden verseift. — Gegenüber der Verwendung von NaOH, das leicht zu einem Gleichgewichtszustand bei der Verseifung führt, so daß die Höchstaubeute an freier Oxynaphthalinsulfosäure ca. 65% beträgt, werden Ausbeuten bis zu 100% erhalten u. die Verseifung selbst verläuft wesentlich schneller. Z. B. wird der Schwefligsäureester der *1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure* in wss. Lsg. zum Sieden erhitzt, mit Ca(OH)<sub>2</sub> versetzt u. das Gemisch 3 Stdn. gekocht. Man filtriert vom unl. abgeschiedenen CaSO<sub>3</sub> ab, wäscht mit W. nach u. salzt die *1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure* aus. (A. P. 1 580 714 vom 30/6. 1920, ausg. 13/4. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Georg Schroeter, Berlin, *Darstellung hydrierter Naphthaline*. (A. P. 1 582 310 vom 29/8. 1921, ausg. 27/4. 1926. — C. 1921. II. 448 [D. R. P. P. 324 861, 324 862, 324 863].)

SCHOTTLÄNDER.

Felice Bensa, Genua, übert. von: H. Pereira, Wien, *1,12- und 3,10-Dioxyperylen*. Zu dem Ref. nach E. P. 191 363; C. 1924. I. 1869 (PEREIRA) ist nachzutragen, daß beim Erhitzen von *4,4-Dioxy-1,1-dinaphthyl* mit AlCl<sub>3</sub> auf 170° während 1 Stde., Auskochen der Schmelze mit verd. HCl, Filtern u. Waschen des Rückstandes mit W. das *3,10-Dioxyperylen* entsteht. Die Ausbeute beträgt jedoch nur 5—15% der Theorie, während das isomere *1,12-Dioxyperylen* unter denselben Bedingungen in einer Ausbeute von 75% erhalten wird. (Holl. P. 14 385 vom 16/11. 1922, ausg. 15/3. 1926. Oe. Prior. 7/1. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), übert. von: Albrecht Thiele, Berlin, *Verbindung aus Phenyläthylbarbitursäure und 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon*. (A. P. 1 582 802 vom 18/5. 1923, ausg. 27/4. 1926. — C. 1924. I. 2205.)

SCHOTTLÄNDER.

## XV. Gärungsgewerbe.

C. Becker, *Über die Verwendbarkeit von Wasserstoffsuperoxyd im Brauereibetrieb, besonders zur Steigerung der Keimfähigkeit der Gerste*. Verss. an schlecht keimenden Gersten zeigen, daß die Keimfähigkeit solcher Gersten durch Behandlung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wesentlich gesteigert werden kann; es genügt dazu eine 1%ig. Lsg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die Behandlung der Gerste mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empfiehlt sich daher sowohl als ergänzende Keimprobe beim Einkauf als auch als ein Mittel, schlecht keimende Gerste früher verarbeiten zu können u. damit vor weiterer Verschlechterung zu bewahren. Im Brauereibetriebe dürfte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das wenigstens in 2%ig. Lsgg. verwendet werden müßte, den Wettbewerb mit den andern bereits mit Erfolg erprobten Erhaltungsmm. nicht aushalten, zumal auch seine Lsgg. bei Aufbewahrung leicht an Wirksamkeit verlieren. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 49. 65—70. München.)

RÜHLE.

E. Ehrich, *Die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung der Gerstenkörner und ihr Einfluß auf die Beschaffenheit des Malzes*. Es wurde in Gersten Schale, Extrakt- u. Eiweißgehalt ermittelt. Von der Schale (14,98 u. 16,31% der Trockensubstanz) entfielen 10,11 bzw. 10,09% auf Spelzen, der Rest auf Frucht- u. Samenhaut. Der Rohfasergehalt der Spelzen betrug etwa 2,8%, der der Gesamtschale etwa 4,1% der Trockensubstanz der Gerste. Der Schalenanteil der Körner ist (entgegen früheren Ansichten) verschieden u. ist um so größer, je größer das Korn ist. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 49. 73—80. Worms, Brauer-Akad.)

HESE.

De Moor, *Stickstoff und Beständigkeit der Bieres*. Darst. des gegenwärtigen Standes der Erfahrungen u. Erkenntnisso über die Beziehungen zwischen dem N-Gehalte des Malzes u. der Würze u. der Haltbarkeit des Bieres. (Ann. Brass. et Dest. 1926. 13—14; Brewers Journ. 62. 228—29.)

RÜHLE.

Juan Vilar, *Die Verunreinigungen des Alkohols in den Weinen und den Verbrauchsgetränken*. Die wesentlichste Verunreinigung des Alkohols in den Weinen ist der *Methyl-*



alkohol, der in den letzten Stadien der Gärung entsteht. Vf. bestimmt ihn in einer Reihe von Weinproben nach einem von ihm ausgearbeiteten colorimetr. Verf. Der Methylalkohol ist ein n. Bestandteil von Weinen, die aus Trestern bereitet sind, seine Menge hängt ab von der Qualität der Trauben u. der Art der Gärung. (Anales Asoc. Quim. Argentina 13. 337—47. 1925.) HANTKE.

Juan Vilar, *Bemerkung und Versuche über die Gegenwart von Methylalkohol in den Weintrauben und ihren Gärungsprodukten*. Aus einer Reihe von Unterss. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß der Methylalkohol, der in den meisten Weinen als Begleiter des Äthylalkohols auftritt, nicht aus dem Traubensaft, sondern aus den Trestern u. den festen Anteilen des Fruchtfleisches entsteht. Die B. des Methylalkohols im Verlauf der Gärung ist unabhängig vom Luftzutritt; durch Sterilisation kann die weitere B. von  $\text{CH}_3\text{OH}$  gehemmt werden. Die Analyse der Waschwässer der Trestern gibt in bezug auf  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  überraschende Resultate, doch glaubt Vf. diese Anomalie durch die B. von Methanal oder ähnlichen Substanzen, die die gleiche Rk. wie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  geben, erklären zu können. (Anales Asoc. Quim. Argentina 13. 543—50. 1925.) HANTKE.

P. Hassack und Ch. E. Weehawken, *Essigbereitung mittels des Apparates von „Lufrano“*. Der App. besteht aus einer Batterie von 7 Bildnern mit ca. 14000 qm Gesamtoberfläche u. einigen rein materialtechn. Besonderheiten, wie Temperierschlangen u. künstliche Luftzufuhr. Die Bildner arbeiten ohne Rückgüsse bei abschließlicher Maischbedienung. (Dtsch. Essigind. 30. 80—81. 90—91.) HAHN.

Spyros Galanos, *Über den Citronensäuregehalt der griechischen Moste*. Die Rk. von DENIGÈS in der Abänderung von MUTTELET (Ann. des Falsifications 16. 392; C. 1924. I. 972) war hinreichend empfindlich u. genau. Die untersuchten Moste, besonders solche aus der Gegend von Attika enthielten 0—0,4 g Citronensäure im l. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 217—20. Athen, Univ.) GROSZFEELD.

Jules Ventre und Emile Bouffard, *Zuckereinfluß auf die Ammoniakmenge in Weinmost*. (Ann. des Falsifications 19. 226—30. — C. 1926. I. 3365.) HAASE.

J. Pritzker und Rob. Jungkunz, *Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung von Weinessig*. An Stelle der bisher üblichen direkten Extraktbest. empfehlen Vff. das indirekte Verf. nach der Tabariéschen Formel u. der Extrakttable nach ACKERMANN (Schweiz. Lebensmittelbuch, S. 401, Tab. Nr. 6), das genauer u. schneller ist. Die wie bei Wein ausgeführte Zuckerbest. gibt nach KREIS höhere Werte als nach dem Verf. des Lebensmittelbuchs erhalten werden, was Vff. bestätigen; es wird dies auf die Ggw. von Acetylmethylcarbinol zurückgeführt. Zu dessen Best. neutralisiert man nach Vff. in Anlehnung an FARNSTEINER 25 ccm Essig u. dest. 25 ccm ab; zum Rückstand gibt man wieder 25 ccm W. u. dest. nochmals 25 ccm ab; die vereinigten 50 ccm Destillat gibt man zu 25 ccm Fehlingscher Lsg., läßt 3 Stdn. stehen u. wägt das  $\text{Cu}_2\text{O}$  im Allihnschen Röhrchen; 1 Teil  $\text{Cu}_2\text{O}$  = 0,6152 Teilen Acetylmethylcarbinol. Nach diesem Verf. wurden in Wein- u. Obstweinessigen 0,1—1,4 g des Carbinols gefunden. Zur qualitativen Prüfung darauf dest. man von 50 ccm Essig nach dem Neutralisieren 40 ccm ab, läßt diese mit 10 ccm Fehlingscher Lsg. stehen u. beobachtet 3 Stdn. lang, ob Abscheidung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  eintritt. — Es werden ferner verschiedene Verff. zur Best. der Weinsäure miteinander verglichen, wobei das Verf. der deutschen Festsetzungen als das wissenschaftlich am besten begründete u. am bequemsten auszuführende erkannt wird. Das im schweiz. Lebensmittelbuche für die Zuckerbest. angegebene Verf. nimmt auf die Ggw. von Acetylmethylcarbinol Rücksicht; man kann es durch Umgehen des mehrmaligen Abdampfens abkürzen, wenn man den ganz vorsichtig neutralisierten Dest.-Rückstand von der Best. des A. verwendet. — Verss. zur Ermittlung der Abstammung des Essigs gaben Anlaß zur Nachprüfung der Rkk. von BALAVOINE (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 15. 216; C. 1925. I. 444) u. von SCHAFFER (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 14. 15; C. 1923. IV. 501) u. ihrer Brauchbarkeit hierzu innerhalb gewisser Grenzen. Spritessige enthalten kein Acetyl-

methylcarbinol. Die Acetylmethylcarbinolprobe kann dazu dienen, reinen Spritessig von Wein- u. Obstweinessig u. anderen Fruchtsaftessigen zu unterscheiden, nicht aber, um Spritessig in anderen Essigarten nachzuweisen. Das Verh. gegen 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> KMnO<sub>4</sub>-Lsg. (REIF, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 48. 424; C. 1925. I. 1920) läßt nicht Wein- u. Obstweinessig voneinander unterscheiden oder ihren Verdünnungsgrad ermitteln. Die Ergebnisse der mannigfachen Unterss. der Vff. werden mitgeteilt u. besprochen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 17. 52—74. Basel.) RÜHLE.

**Cecil O. Harvey**, *Bestimmung der Stärke von Eisessig*. Sie geschieht am besten durch Best. des E. Man bestimmt E. zunächst angenähert; dann unterkühlt man eine zweite Menge der Säure in einem Wasserbade, dessen Temp. etwa 5° unter dem angenähert bestimmten E. liegt, um etwa 1°, führt mit dem Thermometer einige Krystalle festen Eg. ein u. nimmt die höchste abgelesene Temp. als E. Der Zusammenhang zwischen E. u. dem Gehalte  $x$  in Gew.-% wird zwischen 97 u. 100% prakt. genau durch eine Gerade  $x = 0,64 t + 89,5$  dargestellt ( $t = E.$ ). (Analyt 51. 238—39.) RÜH.

**William Hastings Campbell**, Monastercoan, Irland, *Gärfähige Würzen*. Man extrahiert vergärungsfähige Stoffe aus festen Stoffen durch ein fl. Lösungsm., das geeignet ist, das Lösungsm. der Würze zu ersetzen u. in dem diese Körper l. sind, u. zwar bildet man eine Suspension der festen Stoffe in dem Lösungsm., die man in Schichten sich absetzen läßt, worauf das Lösungsm. abgezogen wird. (A. P. 1 581 918 vom 18/7. 1925, ausg. 20/4. 1926.) KAUSCH.

**J. van Loon**, Deventer, Holland, *Gärverfahren*. Bei Gärprozessen, wie sie in Brennerien, Brauereien, Bäckereien etc. ausgeführt werden, setzt man der Hefe zur Erhöhung ihrer Aktivität Perverbb. zu, wie z. B. Benzoylperoxyd, Acetyl-Benzoylperoxyd, Perbenzoesäure oder die entsprechenden Salze. (E. P. 248 373 vom 23/2. 1926, Auszug veröff. 28/4. 1926. Prior. 25/2. 1925.) OELKER.

**Commercial Solvents Corporation**, übert. von: **David A. Legg**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Gewinnung von Butylalkohol und Aceton durch Gärung*. Eine sterilisierte wss. Maische von *proteinfreien Kohlenhydraten* wird mit einer konz. wss. Lsg. von N-haltigen Abbauprod. aus Mais gemischt u. nach Impfung mit Kulturen von *Bacillus acetobutylicus* bei 37° der Gärung unterworfen. — Z. B. wird *Stärkesirup*, enthaltend 55% Glykose, 18% Dextrin u. 27% W., mit einer konz. wss. Lsg. von l. N-haltigen Abbauprod. aus Mais, die beim Digerieren von Maiskernen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, sowie unter der Einw. der im Mais enthaltenen Fermente u. Eindampfen bis zu einer D. 22—30° Bé erhalten wird, gemischt, mit viel W. verd., die Maische ca. 1 Stde. mit Dampf sterilisiert, nach dem Abkühlen auf 37° mit einer Kultur von *Bacillus acetobutylicus* auf Getreidemehl geimpft u. vergoren. Nach Beendigung der Gärung werden *n. Butylalkohol* u. *Aceton* in üblicher Weise durch Dest. aus der Maische abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 18—23% der Menge des angewandten Stärkesirups, ist also wesentlich höher als bei Verwendung einer Maische aus N-freien Kohlenhydraten allein. (A. P. 1 582 408 vom 30/3. 1925, ausg. 27/4. 1926.) SCH.

**Henry W. Dahlberg**, Denver, V. St. A., *Herstellung von Hefe*. Man setzt zu einer an Hefenährmitteln schwachen Maische Abfallwasser von der Entzuckerung von Rübenmelasse durch Erdalkalien u. Hefe zu. (A. P. 1 580 999 vom 8/6. 1922, ausg. 13/4. 1926.) OELKER.

**Henry W. Dahlberg**, Denver, V. St. A., *Herstellung von Hefe*. Das Wachstum der Hefe in einer Maische wird dadurch gefördert, daß man ihr allmählich alkal. Abfallwasser von der Entzuckerung zuckerhaltiger Fl. durch Erdalkalien zusetzt. (A. P. 1 581 000 vom 5/3. 1925, ausg. 13/4. 1926.) OELKER.

**Llewellyn John Howells**, Kew, Victoria, Australien, *Hefe*. Bei der Herst. von Hefe werden die während der Gärung zuzusetzenden Mengen an Würze entsprechend

dem Wachstum der Hefe in Ggw. genügender Mengen Nährstoff geregelt. (Can. P. 255 656 vom 23/2. 1925, ausg. 24/11. 1925.) KAUSCH.

Erwin Klein, Vöslau b. Wien, *Herstellung von Preßhefe nach dem Lüftungsverf.*, gek. durch Züchtung der Hefe in der Art, daß auf eine oder mehrere Perioden, in welcher schwerer verwertbare Substanzen verarbeitet werden, eine oder mehrere Perioden folgen, in welchen relativ leichter verwertbare Substanzen verarbeitet werden, mit der Maßgabe, daß mindestens 10% der gesamten verarbeiteten Zuckerarten in diesen letzteren Perioden verarbeitet werden. (Oe. P. 103 075 vom 29/8. 1922, ausg. 10/4. 1926.) OELKER.

Fleischmann Co., New York, *Herstellung eines haltbaren Hefepräparates für Backzwecke*. Die Hefe wird mit einer verd. Lsg. eines unschädlichen, osmot. wirkenden Stoffes in solcher Menge gemischt, daß sich eine feuchte Schutzhülle um die Hefezellen bildet, mittels welcher eine geregelte Verdunstung von einem großen Teil des Wassergehaltes bewirkt wird, wobei die Verdunstungsgeschwindigkeit u. die Temp. niedrig gehalten werden, um die Hefe nicht abzutöten. (Oe. P. 103 218 vom 16/5. 1922, ausg. 26/4. 1926. A. Prior. 4/6. 1921.) OELKER.

Great Western Sugar Co., übert. von: Henry W. Dahlberg, Denver, V. St. A., *Herstellung von Alkohol durch Gärung*. Eine Maische wird mit Hefe nach Zusatz von Zuckerrübenextraktstoffen, die eine organ. Stickstoffverb. enthalten, vergoren. (A. P. 1 581 001 vom 21/3. 1925, ausg. 13/4. 1926.) OELKER.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

—, *Moderne Speiseölgewinnung durch Extraktion und nachfolgende Raffination aus Ölsaaten und Ölfrüchten*. Die rotierenden Extraktionsapp. der Buss A.-G., Basel werden empfohlen. (Chem.-Ztg. 49. 979—80. 1925.) HELLER.

A. Eibner und Fr. Reitter, *Zur Normung der trocknenden fetten Öle nach Verwendungseigenschaften, Gruppe der linolensäurehaltigen maltechnisch mohnölartigen Öle. Über Abietineensamenöle und die isomeren Linolensäuren*. Öl aus den entflügelten Samen von *Pinus silvestra* hatte  $D_{15}$  0,9286,  $n_{D10} = 1,47287$ , SZ. 1.48 bzgl. 3,71 im Nachschlag, VZ. 196,43 bzgl. 197,2, Jodzahl im Mittel 172, Glycingehalt 4,3%, Unverseifbares 1,07%, Gesamtfettsäuren 95,27%, deren Jodzahl 181/182, Neutralisationszahl 203,47 bzgl. 205,5, mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren 275,86 bzgl. 273,9. Die Zus. ergab sich auf Grund der eingehend mitgeteilten Unterss. u. Überlegungen zu:  $\alpha$ -Linolensäure 6,67%,  $\beta$ -Linolensäure 17,28%,  $\alpha$ -Linolsäure 30,82%,  $\beta$ -Linolsäure 23,94%, Ölsäure 9,01%, Stearinsäure 2,86%, Palmitinsäure 3,92%, Unverseifbares + Glycerin 5,33%, Summe: 99,85%. Hieraus ergibt sich die dem Mohn-, Sonnenblumen- u. Walnußöl überlegene maltechn. Verwertbarkeit der Kiefersamenöle, die für Künstlerfarben geeignet sind. Anstrichtechn. Verss. erläutern die Mittelstellung der Kiefersamenöle. Ihr Film schäumt bei 110°, sintert bei 118° u. schm. von 125—145°. Der trockene Film ist l. in Ä., wird in k. W. innerhalb 24 Stdn. trüb, nach Trocknen wieder durchsichtig, hält  $\frac{3}{4}$ -std. Einw. von strömendem Dampf ohne Schädigung aus. Die SZ. steigt beim Trocknen im Sommer in 60 Tagen auf 105, im Winter auf 77. Kiefersamenölfirnisse sind meist tief braun gefärbt u. nur nach (nicht mitgeteilten) Verss. hell zu bekommen. Trockenzeit 8 Stdn. — Standöle aus Kiefersamenöl waren tief rotbraun u. trockneten innerhalb 8 Tagen. — 8-tägiges Durchleiten feuchter Luft durch Kiefersamenöl am Licht bleicht es stark. — Es finden sich ferner ausgedehnte Erörterungen über Normungsfragen. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 33. 114—24. 125—29.) HELLER.

F. A. Schoeppe, *Zur Behandlung von Palmkernöl*. Um die Bleichung zu erleichtern, empfiehlt Vf., die Kerne vor der Pressung mit h. W. oder andern, das anhaftende Palmöl entfernenden Mitteln zu behandeln. Zusatz von etwas Alkali zum W. ist günstig. (Riechstoffindustrie 1926. 31—32. Berlin.) HELLER.

**W. H. Simmons**, *Castilianische Seife*. Mit dem Namen „*Castile soap*“ wurde früher reine Natron-Olivenseife bezeichnet. Heute kommen auch andere Seifen aus vegetabil. Ölen unter diesem Namen in den Handel, wie an Hand von Analysen gezeigt wird. Entweder sollte die Bezeichnung verschwinden oder aber als Qualitätsname für reine Olivenseife festgelegt werden. (Perfumery Essent. Oil Record 17. 207—08.) HELLER.

**Ernst Jaeschke**, *Über das Pressen der Seifen*. Wichtig sind Konstruktion u. Beschaffenheit der Presse sowie richtig hergestellte Seife. Fußpedalpressen werden empfohlen. (Seifensieder-Ztg. 53. 345—46.) HELLER.

**G. Knigge**, *Altes und Neues über Maschinen und Apparate in der Seifenfabrik*. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 23. 113—14. 123—25. 135—36. 147—48. 159—60.) PFLÜCKE.

**Fritz Baum**, *Die Explosionsgefahr bei Verwendung von „Rotöl“ in der Seifenfabrikation*. Bei einer durch „*Rotöl*“ entstandenen Explosion handelt es sich nach Ansicht des Vf. um „*Türkischrotöl*“ u. wahrscheinlich um eine Knallgasexplosion, indem durch das reinolsulfosaurehaltige Öl eine langsame H<sub>2</sub>-Entw. aus dem eisernen Behälter eintrat. (Chem.-Ztg. 50. 363.) JUNG.

**O. Hausamann**, *Die Reinigung der Glycerinwässer*. Bei der Autoklavenspaltung geringerer Fettsorten zeigen die *Glycerinwässer* 2—5° Bé u. bei der Eindampfung wird der %-Gehalt an Verunreinigungen so hoch, daß die im Handel vorgeschriebene Grenze erheblich überstiegen wird. Die daher notwendige Reinigung ist beim fertigen Rohglycerin nicht mehr möglich, sondern muß schon mit dem Glycerinwasser vorgenommen werden. Der Vf. schildert ausführlich ein Verf., bei welchem nach vorausgegangener Waschung der Fette mit Säure, die bei der Operation entstehenden „flüchtigen Fettsäuren“ teilweise durch Lüftung des Autoklaven entfernt werden u. der noch im W. verbleibende Teil zusammen mit den Asche gebenden Verunreinigungen mittels Kalkmilch gefällt wird. Nachher folgt Fällung mit Barythydrat zur Entfernung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. zur Ergänzung der Kalkfällung u. eine weitere Fällung mit Oxalsäure zur Beseitigung von Kalk u. Baryt. Bei der Verarbeitung auf chem. reine Ware u. Pharmakopöeglycerin ist eine weitere Filtration über Knochenkohle notwendig. (Chem.-Ztg. 50. 369—71.) JUNG.

**W. Rhys-Davies**, *Ranzidität und Oxydation fetter Öle in Rücksicht auf die Wollfettung*. Vortrag nebst Diskussion. Anforderungen an Schmalzöle u. analyt. Beschreibung der Veränderungen, die sie auf der Faser erleiden. Als Typ des zweckmäßigsten Öles wurde *Olivöl* untersucht. Die Jodzahl gibt keinerlei Anhalt für die Oxydationsfähigkeit eines Öles. Dagegen empfiehlt Vf. hierfür den App. u. die Probe von MACKAY. Ölsäure kann für die leichte Oxydierbarkeit nicht allein verantwortlich sein, wahrscheinlich spielt *Linolensäure* die Hauptrolle. (Journ. Textile Inst. 17. T. 220—32. Bradford, 157 Leeds Road.) HELLER.

**F. J. F. Muschter und G. Visser**, *Der Nachweis von  $\alpha$ - neben  $\beta$ -Palmitodistearin*. Prüfung von *Schweineschmalz auf Talg* nach dem Bömerschen F.-Differenzverf. gibt, wenn Sg. + 2 d über 71 liegt, keinen sicheren Aufschluß über eine etwaige Verfälschung. Nur eine sorgfältig eingübte mkr. Prüfung gibt sichere Gewähr. Um dabei die beiden Isomeren nebeneinander zu erkennen, wird Färbung mit Romanowsky-Giemsa-Lsg. empfohlen. Die Art der Krystallisation u. die verschiedenen Krystallformen, welche die Palmitostearine dabei annehmen, werden eingehend beschrieben u. in Mikrophotogrammen, auf Agfa-Chromo-Isolarplatten mit Gelscheibe aufgenommen, wiedergegeben. Verss., die eine oder die andere der isomeren Verb. durch Einbettung in ein Medium von gleichem Brechungsindex zum Verschwinden zu bringen, so daß nur das andere erkennbar wäre, führten nicht zum Ziele. (Chem. Weekblad 23. 250—52. 1 Tafel. Epc. Lab. der N. V. Veluwsche Handel-Mij.) SPIEGEL.

**Johannes Prescher**, *Eine Mikroreaktion auf Baumwollsamöl*. Man mischt 1 ccm des Öl- oder Fettgemisches mit 2 ccm Reagens (nach HALPHEN), füllt ein

Capillar-U-Röhrchen zur Hälfte damit, schm. die beiden offenen Schenkelenden z u. erhitzt 15—30 Min. in sd. W. Beobachtung der Färbung gegen weißes Papier. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 234—35. Cleve.) GROSZFELD.

**Kek Ltd.**, England, *Extraktion von Fetten und Ölen*. Öle u. Fette gewinnt man aus tier. Geweben, indem man sie einer mechan. Behandlung unterwirft, wobei die Fasern bloß gelegt u. die Zellen zerstört werden, in denen sich das Fett oder Öl befindet, das man dann abscheidet. (F. P. 603 988 vom 11/7. 1925, ausg. 27/4. 1926. E. Prior. 16/7. 1924, 24/2. u. 17/7. 1925.) KAUSCH.

**Eugène Foray**, Frankreich (Alpes-Maritimes), *Desodorieren, Klären und Entsäuern von animalischen und vegetabilischen Ölen, Fetten und Wachsen*. Man vermischt die zu reinigenden Öle oder verflüssigten Fette etc. in der Wärme oder Kalte mit animal. oder vegetabil. Kohle, evtl. unter Zusatz eines Katalysators, wie z. B. MnO, u. trennt alsdann die Öle etc. durch Filtration von der Kohle. (F. P. 601 919 vom 4/8. 1925, ausg. 10/3. 1926.) OELKER.

**Aarhus Oliefabrik Aktieselskabet**, Aarhus, und **K. H. Hansen**, Aabytrøj b. Aarhus, *Vitaminhaltige Öle und Fette*. Animal. oder vegetabil. Öle u. Fette werden bei gewöhnlicher Temp. mit der wss. Lsg. einer Seife verrührt, welche aus Fischölen oder anderen A-Vitamine enthaltenden Ölen hergestellt sind. Nach dieser Behandlung werden die Öle u. Fette von der Seifenslg. getrennt. — Die Behandlung erfolgt unter Ausschluß von Luft. (E. P. 243 907 vom 30/12. 1924, ausg. 31/12. 1925.) OELKER.

**Louis Fernand David** und **Georges Félizat**, Frankreich (Bouches-du-Rhône), *Behandlung von ölhaltigen, vegetabilischen Stoffen zwecks getrennter Gewinnung aller ihrer Bestandteile*. Die Ausgangsprod. werden in Ggw. von Alkalilauge gemahlen, wodurch die Öle emulgiert u. die Eiweißstoffe gel. werden. Aus der so vorbereiteten M. werden gewonnen: Die Cellulose durch Sieben, die Stärke durch Dekantieren, das Öl durch Zentrifugieren u. die Eiweißstoffe aus der verbleibenden Fl. durch Ausfällen mittels einer Säure. (F. P. 603 836 vom 29/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) OELKER.

**A. William Sizer**, England, *Gewinnung von Ölen aus ölhaltigen Samen und Früchten*. Die evtl. vorgewärmten u. zerkleinerten Ausgangsprod. werden kontinuierlich durch einen perforierten Behälter geführt, wobei sie gleichzeitig einer Pressung unterworfen werden. Der Rückstand wird mit flüchtigen Lösungsm. behandelt. (F. P. 603 859 vom 30/9. 1925, ausg. 24/4. 1926. E. Prior. 25/10. 1924.) OELKER.

**Dietrich Hildisch**, Oslo, *Behandlung vegetabilischer Stoffe für die Fett- und Ölgewinnung*. Die fetthaltigen Pflanzenstoffe werden mit CH<sub>2</sub>O oder CH<sub>2</sub>O-Präparaten behandelt. (N. P. 39 554 vom 28/12. 1922, ausg. 25/8. 1924.) KAUSCH.

**Max Ow**, Wien, *Verfahren, um Ketonöle und höhere Fraktionen der Holzöle in Lösungsmittel für Celluloseester oder Celluloseäther umzuwandeln*. Man setzt den die Celluloseester nicht lösenden Holzölfractionen W. u. zweckmäßig ein Verteilungsmittel, wie A. zu. (Oe. P. 103 232 vom 3/1. 1925, ausg. 26/4. 1926.) FRANZ.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

**K. Reinhardt**, *Untersuchung der Feinkohlen und Regeln für ihre wirtschaftliche Aufbereitung*. Vf. untersucht den Einfluß der Korngrößen unter 0,2 mm auf den Erfolg der Behandlung von Feinkohle auf Setzmaschinen u. Schwimmaufbereitungsanlagen u. entwickelt Grundsätze für die wirtschaftlich vorteilhaftesten Verf. zur Gewinnung von Kohlen bestimmter Aschengehalte. (Glückauf 62. 485—96. 521—28. Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 70. 521—27. 603—08. 664—68. Dortmund.) BÖRNSTEIN.

**E. Parrish** und **F. M. Rowe**, *Studie über einen Teer von der Tieftemperaturverkokung von Kohle*. Beschreibung der vollständigen Zerlegung eines bei 600° erhaltenen Urteers aus einer jüngeren Kohle durch Chemikalien u. Dest. Es waren 0,1% Naphthalin nachweisbar. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 99—106.) BÖRNSTEIN.

**A. Sander**, *Die Schwelanlage der Grube Leopold in Edderitz*. Beschreibung des von **C. Geissen** erfundenen Braunkohlenschwefelofens der Kohlenveredelung G. m. b. H., der nach dem *Spülgasverf.* (mit Innenbeheizung) arbeitet. Ein gußeiserner, stehender, geschlossener Zylinder mit kegelförmigen Gleitflächen dreht sich langsam (1-mal in 3 Min.) u. ist von einem ruhenden, durchbrochenen Gasabzugszylinder, der ebenfalls Gleitflächen trägt, umschlossen. In dem Ringraum zwischen beiden gleitet die Kohle abwärts u. wird durch die Feuergase eines Gasbrenners verschwelt, der in einem feuerfesten Strahlkörper im Innenraum des drehbaren Zylinders sich befindet u. mit den Schwelgasen gespeist wird. Die Kohle wird in dampfbeheizten Röhrentrocknern von 50 auf etwa 5% Wassergehalt vorgetrocknet u. durch Sieben von dem feinsten Staube befreit. Dieser dient zur Heizung des Kessels, in dem der Dampf für die Trocknung erzeugt wird. Die Destillate werden der Kondensation zugeführt, wo Teer, Schwelwasser u. Gasbenzin abgeschieden werden; die Gase dienen zur Heizung. Durch Anordnung eines oberen u. eines unteren Gasabzuges wird Zerlegung in Reich- u. Armgas ermöglicht. Der Platzbedarf dieses Ofens ist klein, auf gleiche Leistung ber. zehnmal geringer als bei dem Rollofen. Der Ofen gibt eine Ausbeute an W.- u. staubfreiem Schwelteer, die der bei der Schwelanalyse im Laboratorium erhaltenen gleicht. (A. E. G.-Mitt. 1926. 175—78. Zentralbl. d. Hütten- u. Walzw. 30. 192—95.) BÖRNSTEIN.

**A. Thau**, *Tiefemperaturverkokung liefert hartes Erzeugnis*. Vf. beschreibt den Verkokungsapp. von DOBBELSTEIN in Essen, welcher eine kontinuierliche Arbeit leistet, ohne daß dabei die Kohle in dauernder Bewegung ist u. durch Bruch u. Abrieb stark zerkleinert wird. Vielmehr ist es der Kohlenbehälter, der sich bewegt. Ein liegendes Stahlrohr ist durch eine senkrechte Mittelwand geteilt, am einen Ende der einen Hälfte treten die Heizgase ein, am anderen Ende derselben gelangen sie in die Retorte, nach deren Durchwanderung sie am einen Ende der zweiten Hälfte in diese treten, um sie ausgenutzt am anderen zu verlassen. Die Retorte selbst besteht aus einer Anzahl ringförmiger Zellen, die parallel zueinander das innere Stahlrohr umschließen u. sich langsam um dasselbe drehen. Durch eine Kohlenzuführungsvorrichtung werden sie an einem Punkte ihrer Bahn gefüllt u. geben die Beschickung nach Vollendung einer Drehung verkocht wieder ab, nachdem inzwischen durch die Zwischenräume zwischen den Zellen die Heizgase gewirkt haben u. die flüchtigen Zers.-Prodd. durch Öffnungen in den Zellwänden entwichen sind. Das Heizgas tritt mit 550—600° ein u. mit 340—350° aus. Die Drehungsgeschwindigkeit des Zellsystems wird so bemessen, daß eine Umdrehung der Verkokungsdauer der Beschickung entspricht; je nach der Weite der Zwischenräume u. der verwendeten Kohlensorte braucht eine Umdrehung 3—5 Stdn. Der erhaltene Koks nähert sich in seiner Porenstruktur dem Hüttenkoks, seine sonstigen Eigenschaften liegen zwischen denen des Hütten- u. Gaskoks; er ist dichter als dieser u. bildet größere Stücke mit weniger großen Poren. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 227—28.) BÖRNSTEIN.

**Hans Broche**, *Neuere Arbeiten über den Bergiusprozeß und die chemische Struktur der Kohlen*. Vf. bespricht die Unters. von KLING u. FLORENTIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 389. 526; C. 1926. I. 2320. 2690) über die Grenztemp. der Dissoziation u. Hydrierbarkeit zusammengesetzter Moll. u. folgert daraus eine Bestätigung der von F. FISCHER u. seinen Mitarbeitern verfochtenen Theorie der Entstehung der Steinkohlen aus den, einen aromatischen Kern enthaltenden, Ligninstoffen. (Brennstoffchemie 7. 140—41.) BÖRNSTEIN.

**E. Kárpáti**, *Vergleichende Studien über interessante Analogieerscheinungen in der Industrie der Teeröle und ätherischen Öle*. Der Entkreosotierung entspricht die Deterpenisation. Vf. verweist auf sein Verf., nach dem die Phenole des Teeröls mit stark verd. A. unter erhöhter Temp. u. hohem Druck in ca. 95%ig. Reinheit gewonnen werden können. Vielleicht läßt sich die Druckoxydation auch in der Industrie der äth. Öle

verwerten, beispielsweise für die Umwandlung der Terpene in feste Oxydationsprodd. (Riechstoffindustrie 1926. 49—50.) HELLER.

**R. Kattwinkel**, *Benzolgewinnung durch Vakuumdestillation*. Vf. kritisiert die Verss. von BÄHR u. RÜHL (Gas- u. Wasserfach 61. 574; C. 1925. II. 440), insbesondere die Anwendung ungeeigneten Waschöls durch sie, u. kommt auf Grund eigener Verss. zu dem Ergebnis, daß RASCHIGS Verf. der Vakuumdest. gegenüber dem alten Verf. der Dampfdest. wesentliche Vorzüge besitzt. Es erzeugt ein hochwertiges, waschöls-freies Vorprod. u. benötigt halb so viel Dampf u. Frischöl wie das alte Verf. (Glückauf 62. 529—34. Gelsenkirchen.) BÖRNSTEIN.

**Ch. Harnist**, *Reinigung des Steinkohlengases auf flüssigem Wege und Wiedergewinnung des Schwefels*. Nach Ansicht des Vf. eignet sich das von BERTHELOT (Chimie et Industrie 14. 663; C. 1926. I. 1745) geschilderte amerikan. Verf. nur für Amerika, das Überfluß an Schwefel besitzt u. auf die Wiedergewinnung des Schwefels verzichten kann, da bei diesem Verf. der Schwefelwasserstoff in zu starker Verdünnung entweicht. Die Oxydation von H<sub>2</sub>S durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei gleichzeitiger Ammonsulfatgewinnung ist aussichtsreicher als die Oxydation durch Eisenoxyde. (Chimie et Industrie 15. 506—13.) JUNG.

**H. K. Seeley**, *Beschreibung eines Wassergasprozesses für Verwendung von bituminöser Kohle*. Bei Verwendung bituminöser Kohle in Gasgeneratoren entsteht in App., deren innerer Schachtquerschnitt größer ist als ca. 1 m (3' engl.), leicht ein Brennstoffkegel, zu dessen Entgasung u. Vergasung die Temp. nicht mehr ausreicht. In solchen Fällen wird die erfolgreiche Verwendung des billigen Brennstoffs durch Anbringung eines zentralen Einbaues in den Schacht ermöglicht, der ebenso wie die Schachtwände strahlende Wärme aussendet. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 218—20.) BÖRN.

**M. Wittlich**, *Einiges über den Schwefel im estländischen Ölschiefer (Kukersit) und in dessen Verschmelzungsprodukten*. Bestimmung des S-Gehalts in den verschiedenen Ölschieferschichten u. der Anteile davon, die in den daraus dargestellten Koks u. Teer übergehen. (Acta et Comment. Univ. Dorpatensis 8. A VIII. 6. 1—12. 1925.) BÖRN.

**A. Dobrjanski und K. Matusowski**, *Destillation des Erdöls mit Gasen*. Durch 400 ccm benzinfreies Erdöl wird bei 250° (Außentemp., Ölbad) ein Gas durchgeleitet, u. zwar mit der Geschwindigkeit von 0,02 l/Sek. so lange, bis 80 ccm abdestilliert sind, u. darauf mit der Geschwindigkeit von 0,05 l/Sek., bis noch 21,5 ccm Destillat gesammelt sind. Die Dest. im Leuchtgasstrom (D. 0,47 der Luftdichte) dauerte 33—34 Min., das Destillat hatte D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,83125, Flammpunkt 38,5° (ABEL-PENSKY), JZ. 2,6; die Dest. im Luftstrom dauerte 20 Min., das Destillat hatte D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,8327, Flammpunkt 42°, JZ. 2,7; die Dest. im CO<sub>2</sub>-Strom (D. 1,35): 18 Min., D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,8318, Flammpunkt 39,5°, JZ. 2,25; die Dest. mit anderer CO<sub>2</sub> (D. 1,45) dauerte 17 Min.; die Dest. mit H<sub>2</sub> (D. 0,09): 70 Min., D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,8312, Flammpunkt 39,5°, JZ. 2,39. Wie ersichtlich, ist das mit CO<sub>2</sub> erhaltene Destillat am ärmsten an ungesätt. KW-stoffen, woraus Vff. schließen, daß bei dieser — schnellsten — Dest. das Erdöl die geringste Zers. erfahren hat. Die Destillationsdauer in verschiedenen Gasen ist der Quadratwurzel aus der Gasdichte umgekehrt proportional; die Beziehung ist also entgegengesetzt der bei der Verdampfung geltenden, wo die Verdampfungsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus der Gasdichte umgekehrt proportional ist (vgl. BAUMGARTEN, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 75. 313 [1877]). Die Abhängigkeit der Destillationsgeschwindigkeit vom Gas ist aber während eines u. desselben Vers. nicht konstant: In den ersten Minuten ist die übergegangene Menge vom Gas fast unabhängig. In diesem Stadium läuft die Wrkg. des Gases auf die mechan. Austreibung der leicht sd., im überhitzten Zustande befindlichen Bestandteile des Erdöls. — Die Dest. einheitlicher Fil. hängt nur wenig vom Gas ab. (Nefljanoc Chozjajstwo 10. 236—42. St.-Petersburg, Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

**W. Schiperowitsch**, *Erste Anlage für Entbenzinierung des Erdöls in Schubany*. Vom rohen Erdöl des Schubany-Erdölfeldes werden an Ort u. Stelle 17% abdestilliert u. als Bzn. verwertet, weil sonst bei dem Transport in Rohrleitungen die leicht sd. Fraktionen große Verluste erleiden. (Neftjanoe Chozjajstwo 10. 93—96. Baku.) BKM.

**J. Herzenberg**, *Moderne Wege zur Benzingewinnung*. (Asphalt-Teerind.-Ztg. 25. 625—26. 645—46. 667—68. 1925. Berlin.) PFLÜCKE.

**O. Maddison und F. Dreyer**, *Ergebnisse der Festigkeitsprüfung einiger aus Kukersit hergestellter Asphalte*. I. Es werden die Festigkeiten von aus estländ. Ökiersiefer — Kukersit — hergestellten künstl. Asphalten mit denen anderer Asphalte verglichen; die Vff. kommen zu dem Ergebnis, daß bei einem speziellen Herst.-Verf. ein Prod. gewonnen werden kann, welches ausländ. Asphalt gleichwertig, z. T. sogar überlegen ist. (Mitt. d. Staatl. Materialprüfamt. a. Revaler Polytechnikum 1925. 18—25.) W. W.

**A. Ssachanow**, *Asphaltgoudrone*. 1. *Terminologie, Prüfungsmethoden und Normen*. 2. (mit **L. Sherdewa**) *Charakterisierung der Asphaltgoudrone der U. S. S. R.* Als Asphaltgoudron wird der halbfeste oder feste Rückstand der Dest. von Naphthagoudron bezeichnet, der Begriff umfaßt bezw. deckt sich mit den Begriffen Weichasphalt, Hartasphalt, Glasasphalt, Petroleumpech, Residuumasphalt. Der durch Luftyxidation des Naphthagoudrons erhaltene „Blasenasphalt“ soll „oxydierter Asphaltgoudron“, der bei Sulfonierung des Naphthagoudrons bezw. aus sauren Abfällen gewonnene Asphalt „sulfurierter“ bezw. „regenerierter“ Asphaltgoudron genannt werden. Auch das Pech aus dem Erdöl- u. Kohlenteer soll den Namen Asphaltgoudron aus dem Teer tragen. Schließlich sollen die fossilen Goudrone „natürliche Asphaltgoudrone“ heißen, während man unter Asphalt das in der Natur vorkommende Gemisch von Kalkstein usw. mit dem natürlichen Asphaltgoudron bezw. das in der Bautechnik künstlich hergestellte Gemisch verstehen soll. — Die Prüfung erstreckt sich auf die Best. von Asche, unlöslichem Kohlenstoff, Erweichungstemp., Durchlässigkeit u. eventuell von Flammp. Temp., Dehnbarkeit u. D. — Im zweiten Teil werden die Prüfungsergebnisse von 17 russischen Asphaltgoudronen zusammengestellt. (Neftjanoe Chozjajstwo 10. 393—97.) BIKERMAN.

**H. Herbst**, *Über die Spaltung von festem Paraffin in niedriger siedende Bestandteile, durch Erhitzen zum Sieden, mittels aktiver Kohle*. Festes weißes Hartparaffin (F. 50—52°) wurde in einem angegebenen App. mit akt. Kohle erhitzt. Es bildet sich dabei 22% Leichtbenzin (Kp. 45—150°), 13,4% Schwerbenzin (Kp. 150—210°), 21,2% Petroleum (Kp. 210—300°) u. 14,2% Rückstand (Kp. über 300°). Dieser Rückstand besteht zu 7,6% aus unzersetztem Paraffin u. zu 7,5% aus Spindelöl. Es tritt bis 365° keine Verkokung oder Asphaltierung ein, auch büßt die aktive Kohle nur sehr wenig an ihrer Wirksamkeit ein u. kann daher zu Dauerverss. verwandt werden. Die Benzinausbeute läßt sich außerdem durch wiederholte Verwendung der über 300° sd. Anteile noch um 5% erhöhen. Bei kontinuierlichem Betrieb fällt auch der Paraffinrückstand weg. Die Zers.-Temp. liegt bei gewöhnlichem Druck bei 300—450°. Niedriger sd. Paraffine müssen unter Druck zersetzt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 194—96. Jena.) ENSZLIN.

**Heyd**, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Ölwirtschaft unter besonderer Berücksichtigung der Transformatoröle*. Vortrag am 15. 5. 1925. Ein Transformatoröl hat zwei Anforderungen zu genügen: die Trennung elektr. Hochspannungsfelder durch ein Dielektrikum von hoher elektr. Festigkeit zu besorgen u. eine gute Kühlwrg. auszuüben. Nach Unters. des Vf. ist die Durchschlagfestigkeit bei rein paraffin. amerikan. Transformatorölen am niedrigsten, bei russ. naphthenartigen KW-stoffen am höchsten; die Gemische mit ungesätt. KW-stoffen lagen dazwischen. Durch Raffination letzterer mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde die Durchschlagfestigkeit herabgesetzt. — Im Zusammenhang mit der Einw. von Luft auf Transformatoröle entwickelt Vf. seine Ansichten über Oxydation von ungesätt. u. gesätt. KW-stoffen bei verschiedenen



Temp. u. kommt zu dem Schluß, daß die Best. der *Verteerungszahl* — als Maßstab für die Luftbeständigkeit der Öle — weder die ganzen Oxydationsprodd. erfaßt, noch eine Unterscheidung der erfaßten nach ihrer Qualität zuläßt. Die sich aus Transformatorenölen ausscheidenden unl. Oxydationsprodd. bringen eine Wärmestauung mit sich, die zu einer örtlichen Temp.-Steigerung, unter Wasserabspaltung mit eventueller Zers. führt. Da die DE. der Oxydationsprodd. niedriger ist als beim W., ist ihre diesbzgl. Wrkg. auch bedeutend schwächer. Bleiben die Oxydationsprodd. im Öl gel., so ist die Beeinflussung der Durchschlagfestigkeit durch die Teerstoffe äußerst gering. Ihre schädliche Wrkg. vom elektrotechn. Standpunkt aus liegt in der herabgesetzten Isolierfähigkeit der Transformatorenöle, speziell bei Temp. über 100°. Infolge der beim Durchgang des elektr. Stromes durch das Öl erzeugten Wärme kann das Öl örtlich höher erhitzt werden als die Wicklung, womit die Durchschlagfestigkeit vermindert wird u. elektr. Durchschlag an jenen Stellen erfolgen muß. Vf. empfiehlt an Stelle der Teerzahlbest. die Isolierfähigkeit der in bestimmter Weise mit Luft vorbehandelten Transformatorenöle unter Abstufung nach der verwendeten Spannung zu ermitteln. — Die Teerstoffe wirken auch verändernd auf das Gespinnst der Isolation, es ist also nötig, „Garnfestigkeitsproben“ anzustellen. — Um die Verschiedenheit der Transformatorenöle irgendwie schnell erfassen zu können, wurde die für die leichtsd. KW-stoffe verwendete H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Probe auf obige Öle erweitert; es ergab sich, daß die *Verteerungszahl* wenigstens bestimmter Öle direkt proportional dem Gehalt an ungesätt. KW-stoffen ist. — Mit Hilfe von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann die *Verteerungszahl* stark vermindert werden, man gelangt bei andauernder Schwefelsäurebehandlung des Öles zu fast luftunempfindlichen Ölen (bei Temp. unter 100°). Indessen ergibt ein Öl mit hoher *Verteerungszahl*, nach der Entteerung einer neuen Oxydation unterworfen, fast dieselbe Teerzahl. Demnach läßt auch ein regeneriertes Transformatorenöl seine frühere schlechte Luftbeständigkeit wieder zutage treten. — Zur Charakterisierung reicht diese H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Methode nicht aus, so daß sich der Vf. opt. Methoden zuwandte. Unter der von ihm vorgeschlagenen „Refraktolyse“ versteht er die Verfolgung einer Rk. in fl. Phase in ihrem Verlauf durch das Refraktometer; als Reagens können neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auch andere Reagentien wie das Nastjukoffsche oder Halogene verwendet werden. Die in „Refraktogrammen“ dargestellten Untersuchungsergebnisse werden mitgeteilt. (Petroleum 22. 547—61. Witkowitz.) FRIEDMANN.

G. Baum, *Erfahrungen betreffend Untersuchungsmethoden von Transformatoren-, Schalter- und Turbinenölen*. (Petroleum 22. 562—64. Wattenscheid. — C. 1926. I. 3444.) FRIEDMANN.

N. Butkow, *Reinigung der Transformator- und Turbinenöle*. (Vgl. TYTSCHININ u. BURKOW, Neftjanoe Chozjajstwo 8. 38; C. 1925. II. 253.) Um den Träger der Antioxydationswrkg. der Naphthaharze zu finden, leitete Vf. O<sub>2</sub> bei 120° in mit Naphthalin, Phenol, Anilin,  $\alpha$ -Naphthol, Anthracen u.  $\alpha$ -Naphthylamin versetztes Transformatoröl. Die 3 ersten Substanzen sind un- bzw. wenig wirksam, die letzteren dagegen üben starke antioxydierende Wrkg. aus; die Acidität des Öls (mg KOH auf 1 g Öl) nach einer 60-std. O<sub>2</sub>-Durchleitung wird durch 1,5%  $\alpha$ -Naphthylamin von 21,05 auf 0,18 herabgesetzt. — Entfernt man die sauren Bestandteile aus dem mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gereinigten Öl nicht wie üblich mit Natronlauge, sondern mittels des Kieselsäuregels, so nimmt die Beständigkeit des Öls sehr zu, wohl weil die bei der üblichen Behandlung stattfindende Verunreinigung des Öls mit Na-Salzen organ. Säuren vermieden wird. Auch die Oxydierbarkeit des Paraffins wird durch Behandlung mit Oleum u. darauf mit starken Laugen erhöht. Die Behandlung des mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorbehandelten Öls mit 13% Kieselsäuregel dauert ca. 1,5 Stdn. Das Gel adsorbiert ca. 1% (auf das Öl bezogen) Sulfosäuren, die daraus extrahiert werden können. Die Regenerierung des Adsorbens erfolgt durch Erhitzen. Das gereinigte Öl ist nicht nur beständiger, sondern auch heller, als das mit Alkali behandelte. — Eine noch tief-

greifendere Veränderung des gegenwärtigen Verf. schlägt Vf. vor, indem er auch die  $H_2SO_4$ , welche die unbeständigen Beimischungen des Öls teils oxydiert, teils polymerisiert, durch Luftsauerstoff ersetzt, welcher dasselbe zu leisten vermag. So wurde durch 12 Stdn. langes Einleiten von Luft bei  $100^\circ$  u. darauffolgende Behandlung mit 20% Kieselsäuregel ein hellgelbes Öl von D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,885 gewonnen, dessen Acidität 0,02 betrug u. durch 36-std. Durchleiten von  $O_2$  bei  $120^\circ$  nur auf 0,03 anstieg. Die Luftoxydation darf in einer Bleiapparatur nicht vorgenommen werden. Erhöht man den Druck der durchströmenden Luft auf 2 at, so kann die Behandlungsdauer auf ca. 3 Stdn. reduziert werden. — Bei entsprechender Bearbeitung des Turbinendestillats erhält man ein nicht emulgierbares Öl, während das mit  $H_2SO_4$  u. Alkalilauge gereinigtes Prod. zur Emulsionsbildung geneigt ist. (Neftjanoe Chozjajstwo 10. 388-bis 392.)

BIKERMAN.

**W. Wlassenko**, *Über die Herstellung der Turbinenöle*. Es werden Vorschriften gegeben für die Herst. von Turbinenölen T u. L aus Maschinen- bzw. Spindelöl u. die Herst. von Turbinenöl M durch Mischung der Sorten T u. L. Man kann dabei ohne Entfärbungspulver auskommen. (Neftjanoe Chozjajstwo 10. 243—44. Baku.)

BIKERMAN.

**A. Hoppe**, *Über Härteöle*. Vortrag. Bis vor dem Krieg wurde Rüböl zu Härtezwecken benutzt, später ging man zu Mineralölen über u. fand im Schieferöl von Messel ein geeignetes Prod. Weitere Verss. mit Härteölen der Stinnes-Riebeck-Montan-Werke zeigten, daß diese im Härteergebnis dem von Messel nicht nachstanden, zumal der Verteerungsgrad der ersteren stark herabgedrückt werden konnte. Da zurzeit aus wirtschaftlichen u. aus techn. Gründen einer Rückkehr zum Rüböl das Wort geredet wird, regt Vf. an, daß die Erzeuger der mineral. Härteöle diese durch Schaffung neuer Hartetypen mit bestimmten physikal. u. chem. Eigenschaften zu verbessern suchen sollten. (Petroleum 22. 564—68. Essen.)

FRIEDMANN.

**J. Marcusson** und **W. Bauerschäfer**, *Die Säurebildung in Transformatorenölen*. Als Ausgangsmaterial für die Unters. der Vorgänge beim Altern der Transformatoröle diente ein n. Öl u. ein Weißöl. Nach dem Blasen der Öle durch 70-std. Einleiten von  $O_2$  bei  $120^\circ$  wurden aus dem ersten Öl Säuren gewonnen, deren Verh. auf Oxynaphthensäuren hinwies. Aus dem geblasenen Weißöl wurden weit größere Mengen Säuren gewonnen, die das Metall der Transformatoren stark angreifen, aber in Öl löslich sind u. daher nur wenig Schlamm bilden; diese Säuren wurden von W. BRAUEN (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 21. 139; C. 1914. II. 851) als Peroxydsäuren angesprochen. — Zur Best. der Verteerungszahl schlagen Vff. vor, zur Beschleunigung der Oxydation Alkali als Katalysator zu verwenden, wodurch sich Einleiten von  $O_2$  erübrigt. Die nach dieser Methode erhaltenen Verteerungszahlen weichen höchstens um hundertstel Prozent von dem nach dem älteren Verf. erzielten Werte ab. (Petroleum 22. 572—74. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüf.-Amt.)

FRIEDMANN.

**Fritz Schwarz**, *Neues Verfahren zur Herstellung hochwertiger Mineralöle, insbesondere Transformatoren- und Turbinenöle*. Unter Hinweis auf die aus der  $H_2SO_4$ -Behandlung von Destillaten zwecks Gewinnung von Transformatorenölen resultierenden Nachteile wird ein neues Verf. beschrieben, um aus dem Rohprod. die Verunreinigung chem. unverändert abzuschneiden. Unter gewissen Vers.-Bedingungen sind Seifen in Form von Mineralölen diejenigen Stoffe bzw. Ölanteile aufzunehmen, welche besonders leicht emulgieren; dadurch ist es möglich, diese Stoffe mit den Seifen zusammen mittels eines Alkaliüberschusses als zähe, dickfl., dunkel gefärbte M. niederzuschlagen; weitere Mitteilungen werden in Aussicht gestellt. (Petroleum 22. 576 bis 578. Berlin-Zehlendorf-Mitte.)

FRIEDMANN.

**Fritz Frank**, *Beobachtungen über die Ursachen der Veränderung der Schmier- und Isolieröle im Gebrauch*. II. Mitt. (I. vgl. Allgem. Öl- u. Fettztg. 21. 701; C. 1925. I. 803. Petroleum 20. 2488; Braunkohle 23. 537; C. 1924. II. 2626.) Bei den ver-

schiedenen Anwendungen der Schmieröle lassen sich als Ursache der Ermüdungs- u. Alterungserscheinungen Sauerstoffeinw. u. (oder) Polymerisationen beobachten. Katalyten u. daneben Temp. u. Feuchtigkeit müssen den Eingriff des Sauerstoffs einleiten; der fast stets vorhandene Katalysator ist das Eisen, das in organ. Bindung intensiv wirkt. — Der durch Sauerstoffeinw. mittels Katalyten entstandene Schlamm eines Turbinenöles onthielt erhebliche Mengen eines in Aceton l. Fe-Salzes, das aus dem nach der Zerlegung des Schlammes in W. u. Öle verbleibenden Rückstand neben groben Verunreinigungen (Glas, Holz, Stoffetzen) erhalten wurde. In dem aus der Schlammmasse abgeschiedenen W. konnten Sn, Cu, Fe, Zn an Fettsäuren gebunden nachgewiesen werden, außerdem war H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in gebundener Form vorhanden. Der Schlamm eines Transformatorenöles enthielt beträchtliche Mengen essigsaurer Zn neben Salzen einiger höhermolekularer Fettsäuren. — Beobachtungen an *Zylinderölen* besagen, daß besonders beim Leerlauf Eisen bezw. Eisenoxyd als Sauerstoffüberträger wirken. (Petroleum 22. 568—72; Braunkohle 25. 61—66. Berlin.) FRIED.

**Carl G. Schwalbe und Kurt Berndt**, *Die Durchtränkung von Fichtenholz mit Calcium- und Magnesiumbisulfidslaugen*. Verss. zeigen, daß bei der Durchtränkung von Fichtenholz mit *Ca-Bisulfid*-, *Mg-Bisulfid* u. *Ca-Mg-Bisulfid*slgg. bei 60—70° u. 3 bezw. 8 Stdn. Einw. sich keine Unterschiede zeigen. Auch eine stark selektive Aufnahme einzelner Komponenten besteht nicht. Die Angaben von FROHBERG (Wchbl. f. Papierfabr. 41. 1179), daß CaSO<sub>3</sub> nicht absorbiert werden kann, konnten Vff. nicht bestätigen. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 250—53. Eberswalde.) BRAUNS.

**Roy Cross**, *Synthetisches Gasolin als Kraftstoff*. Mineralöle werden bei hohem Druck u. Temp. behandelt. Gasolin soll 10—35% mehr Kalorien liefern, wie die natürliche. An hand von Kurven werden einige physikal. chem. Daten mitgeteilt. (Oil Gas Journ. 24. Nr. 33. 117. 126—127.) REINER.

—, *Motalin*. Besprechung der Vorzüge des Motalins als Autotreibstoff. (Petroleum 22. 531—34.) BÖRNSTEIN.

**Wa. Ostwald**, *Motyl und Motalin*. (Petroleum 22. 525—30. — C. 1926. I. 3194.) BÖRNSTEIN.

**A. Passagez**, *Die Motorbrennstoffe*. Besprechung der neueren Motorbrennstoffe u. ihrer Gewinnungsweisen. (Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique 1926. 11—17.) BÖRNSTEIN.

**A. Pirlot**, *Die Motorbrennstoffe*. Besprechung der verschiedenen Motorbrennstoffe, unter Hervorhebung der Vorteile, die die Anwendung des Alkohols als solcher bietet. (Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique 1925. 387—402.) BÖRNSTEIN.

**W. A. Whatmough**, *Gleichgewichtssiedepunkte*. Fortsetzung der vom Vf. schon früher (KEITH u. WHATMOUGH, Proc. Inst. Automobile Eng. 17. Pt. 1, 363. 1922) beschriebenen Verss. zur Best. der Geschwindigkeit, mit der leichte u. schwere Motorbrennstoffe unter gleichen Temp. verdampfen. Beschreibung u. Abbildung eines neuen hierfür verwendeten App. Eine Tabelle zeigt die vom Vf. u. anderen Autoren an den verschiedensten Brennstoffen gefundenen Werte. Zwischen dem Gleichgewichtssiedepunkt eines Treibmittels u. seinem „Nebelpunkt“ besteht eine enge Relation. Gemischte Brennstoffe sind dadurch gekennzeichnet, daß mittels Gleichgewichtssiedepunkten festgelegte Englerdest.-Kurven Knicke statt regelmäßigen Verlaufes aufweisen. Hier besteht also Neigung zur B. eines niedrigsten oder höchsten Kp. (Ind. and Engin. Chem. 18. 43—45. London, Friern Watch Ave, North Finchley.) HELLER.

**E. Pezold**, *Calorimetrische Heizwertbestimmungen einheimischer Brennstoffe*. II. In Ergänzung früherer Verss. werden tabellarisch Brenn- u. Heizwerte typ. estländ. Brennstoffe angegeben. Es sind dies: Ölschiefer, Torf, Lignit, Holz, div. Ölschieferöle. (Mitt. d. Staatl. Materialprüfamts. a. Revaler Polytechnikum 1925. 78—80. [Estn.].) W. W.

**M. Dolch**, *Über den Gasgehalt verschiedener fester Brennstoffe zur Kennzeichnung der Verbrennlichkeit und des Verhaltens im Feuer*. Die bisher übliche Angabe des, als Differenzwert aus der Immediatanalyse erhaltenen Gehalts eines Brennstoffes an brennbaren Gasen nach Gew.-% ist zur Charakteristik des Materials ungenügend. Vielmehr sollte die Gasmenge — cbm/100 kg Brennstoff — die Zus. u. der Heizwert des Gases bestimmt u. das %-Verh. des im Gase steckenden zum Ges.-Heizwert des Brennstoffes als dessen Gasheizwert zugrunde gelegt werden. Aus dem reichen Vers.-Material des Vfs. ergibt sich, daß dieser Wert bei Steinkohlen allenfalls noch mit dem %-Gehalt an Gas vergleichbar ist, bei Braunkohlen u. den verschiedenen Verschmelzungsprodd. derselben aber sehr stark davon abweicht. Der Gaswärmeanteil bei Stein- u. Braunkohlen ist nicht sehr voneinander verschieden u. für beide verhältnismäßig gering. (Brennstoffchemie 7. 133—39.) BÖRNSTEIN.

**H. Esser** und **E. Piowarsky**, *Die Bestimmung der Porosität von Koks, feuerfesten Baustoffen und gestampften Formsanden*. Das wirkliche Vol. eines porösen Körpers wird dadurch festgestellt, daß dieser Stoff in ein abgeschlossenes Gefäß gebracht u. die darin befindliche Luftmenge durch Absaugen in eine Bürette verdünnt wird. Zum Vergleich wird derselbe Vers. ohne den Probekörper ausgeführt. Aus dem wirklichen Vol. läßt sich die Porosität leicht berechnen. — Das von den Vff. konstruierte „Porosimeter“ gestattet ein leichtes u. betriebssicheres Arbeiten. — Die Versuchsergebnisse von 12 verschiedenen Proben werden mitgeteilt. (Stahl u. Eisen 46. 565—67. Aachen.) LÜDER.

**B. Tarassow** und **W. Rudenko**, *Formolitzahlen der Groshnyi-Erdöle*. Die von verschiedenen Forschern gefundenen Formolitzahlen (= 100 × Verhältnis der M. des mit HCHO u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstandenen Nd. in g zum Vol. der Untersuchungsfl. in ccm) von Erdölen stimmen für das gleiche Material nicht überein. Vff. finden die Ursache dafür in verschiedener Geschwindigkeit des Formaldehydzusatzes u. in lokalen Überhitzungen. Wird die erste normiert u. werden die letzteren durch Verd. mit leicht sd. aliph. Bzn. (aber nicht durch künstliche Kühlung) vermieden, so lassen sich die Formolitzahlen bis auf wenige Procente reproduzieren. Man nimmt für die unter 100° sd. Erdölfraktion (20 ccm) 20 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 15 ccm Formalin; für die von 100—150° (10 ccm) 20 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 15 ccm Formalin; für die von 150—200° (5 ccm) 20 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. je 15 ccm Formalin u. Bzn.; für die von 200—250° (5 ccm) gleichfalls; für die von 250—300° (5 ccm) 25—30 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20—25 ccm Formalin u. 15 ccm Bzn. Für diese Fraktionen wurden folgende Formolitzahlen gefunden (die erste Zahl — paraffin-freies, die zweite Zahl — paraffinhaltiges Erdöl) 5,7 bzw. 5,0; 12,0 bzw. 11,4; 20,7 bzw. 18,0; 24,4 bzw. 20,2; 31,0 bzw. 21,4. (Neftjanoc Chozjajstwo 10. 245—47. Groshnyi.) BIKERMAN.

**v. d. Heyden** und **Typke**, *Die Differenz von Teerzahl und Verteerungszahl als Maß für die Widerstandsfähigkeit eines Öles*. Je kleiner die Differenz zwischen Teerzahl u. Verteerungszahl ausfällt, für desto widerstandsfähiger wird das Öl angesehen. (Petroleum 22. 583—84. Berlin-Oberschöneweide, A. E. G. Transformatoren-fabrik.) FRIEDMANN.

**Fachini** und **Somazzi**, *Einige Bemerkungen zur italienischen Analysenmethode für die Beurteilung von Transformatorenölen*. Die italienische Methode (Petroleum 21. 2063—70) hat zu ausgezeichneten Resultaten geführt; kleine Abänderungen u. Ergänzungen in der Best. der Schlamm-bildung u. der Erhöhung des Säuregehaltes werden begründet. (Petroleum 22. 578—83.) FRIEDMANN.

**Adelaide Marie Chailly**, Frankreich (Ille-et-Vilaine), *Herstellung von Brennstoffbriketten*. Fein verteilte Kohle o. dgl. wird mit einem Bindemittel vermischt, welches eine kalkhaltige Substanz, z. B. Gips, u. einen viscosen oder gelatinösen Stoff, wie

Teer, Pech u. dgl. enthält. Die Mischung wird dann in geeignete Formen gepreßt. (F. P. 601 665 vom 4/8. 1925, ausg. 5/3. 1926.) OELKER.

**Stanley Walkington Carpenter** und **Gerald Noel White**, England, *Brikettbindemittel*. Man bringt weiche Vegetabilien der verschiedensten Art zur Vergärung, u. zwar derart, daß fast sämtliche nichtgasförmigen Vergärungsprodd. in der M. zurückbleiben, worauf man Alkali — gegebenenfalls auch vor oder während des Verf. — zusetzt. (F. P. 603 937 vom 6/8. 1925, ausg. 26/4. 1926. E. Prior. 16/9. 1924.) KAU.

**Jackson Research Corporation**, übert. von: **Thomas William Pritchard**, New York, *Destillation von kohlenstoffhaltigem Material*. (Aust. P. 20 315 vom 30/10. 1924, ausg. 9/4. 1925. — C. 1925. II. 627.) KAUSCH.

**Jackson Research Corporation**, New York, und **Thomas William Pritchard**, New York, *Völlige Vergasung von Kohle*. (Aust. P. 20 314 vom 30/10. 1924, ausg. 9/4. 1925. — C. 1925. II. 874.) OELKER.

**E. Goutal** und **H. Hennebutte**, Paris, *Verkoken von Kohle usw.* Man verkockt ein Gemisch von Stoffen, die dabei eine Schrumpfung erfahren, mit Koks oder Nußschalenkohle o. dgl. in Ggw. von hydrogenisiertem Teer u. Pechprodd. bei unter 700°. (E. P. 247 210 vom 5/2. 1926, Auszug veröff. 8/4. 1926. Prior. 9/2. 1925.) KAU.

**Peter C. Reilly**, übert. von: **Ira H. Derby** und **Carleton B. Edwards**, Indianapolis, V. St. A., *Herabsetzung der Entzündungstemperatur kohlenstoffhaltiger Stoffe*. *Petrolkoks*. *Steinkohlenteer*, *Gaskoks* usw. werden mit geringen Mengen katalyt. wirkender Stoffe behandelt, z. B. Metalloxyden. (A. P. 1 576 179 vom 11/8. 1923, ausg. 9/3. 1926.) OEL.

**Robert M. Crawford**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Kontinuierliche getrennte Gewinnung von Phenol und Kresolen aus phenolhaltigen Teerölen*. Man läßt in zwei miteinander verbundenen Reaktionsgefäßen Alkalilauge herunterfließen u. führt dieser am Boden der Gefäße das phenolhaltige Teeröl im Gegenstrom entgegen. — Dies erfolgt durch Einspritzdüsen. Das erste Gefäß wird lediglich mit der für die B. von *Alkaliphenolat* berechneten Menge Alkalilauge beschickt. Am oberen Ende des ersten Gefäßes fließt das phenolfreie Teeröl ab u. wird in das zweite Gefäß gepumpt, woselbst die Kresole als *Alkalikresolate* gebunden u. in analoger Weise wie vorher von dem nunmehr neutralen Teeröl getrennt werden. Die bzgl. wss. *Alkaliphenolat*-lsgg. werden aus den beiden Reaktionsgefäßen durch Überlaufrohre entfernt. Die Möglichkeit der Trennung beruht auf der stärkeren Acidität des Phenols gegenüber den Kresolen. (A. P. 1 582 512 vom 16/4. 1925, ausg. 27/4. 1926.) SCHOTTL.

**H. A. Mackay**, London, *Teeremulsion*. Asphalt oder Teer wird geschmolzen oder fl. mit einer kleinen Menge Cholesterin enthaltenden Emulgierungsmittels gemischt u. h. W. zugesetzt; man kann mit dem Cholesterin auch etwas Fettsäure zufügen. Unter Rühren wird schließlich h. NaOH zugegeben; man benutzt zum Rühren eine Kolloidmühle o. dgl. (E. P. 233 430 vom 8/2. 1924, ausg. 4/6. 1925.) OELKER.

**H. A. Mackay**, London, *Teeremulsion*. Geschmolzene oder fl. bituminöse Stoffe werden mit einer geringen Menge Naphthensäure, h. W. mit oder ohne Zusatz von Alkali behandelt. Die Emulsionierung erfolgt in einer Kolloidmühle o. dgl. (E. P. 233 784 vom 14/2. 1924, ausg. 11/6. 1925.) OELKER.

**Hydrocarbures et Dérivés**, Frankreich (Seine), *Entfernen von Asphalt aus schweren Teerölen*. Man vermischt die Schweröle nach der Entwässerung mit Bzn., Petroleum o. dgl., wodurch die Asphaltstoffe abgeschieden werden. (F. P. 603 812 vom 24/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) OELKER.

**Woodall-Duckham Ltd.** und **A. M. Duckham**, London, *Gaserzeugung*. Kohlenbriketts werden in einer kontinuierlich arbeitenden Vertikalretorte bei hoher Temp. vergast. (E. P. 233 508 vom 25/4. 1924, ausg. 4/6. 1925.) OELKER.

**Carl Marischka**, Wien, *Vereinigter Gas- und Dampferzeuger*, insbesondere für *Wassergaserzeugung*, bei dem der den Gaserzeugerschacht umschließende Kessel außen von einem Heizmantel umgeben ist, dad. gek., daß ein zur Ausnutzung der Warm-

blasegase u. zum Aufheizen der Nutzgase dienender Wärmespeicher einerseits durch eine Leitung mit dem Schachtraum des Gaserzeugers u. andererseits durch eine zweite Leitung mit dem äußeren Heizmantel verbunden ist. — Es wird so eine möglichst gute Ausnutzung der in den Warmblasegasen enthaltenen brennbaren Gase gewährleistet. (D. R. P. 428 145 Kl. 24 e vom 6/7. 1924, ausg. 24/4. 1926.) MAI.

**Harald Nielsen**, London, und **Bryan Laing**, Hartfield, Hertfordshire, England, *Destillation von kohlenstoffhaltigen Substanzen*. Das gasförmige Heizmittel (Wassergas) wird, nachdem es durch die Retorte hindurchgegangen ist, ganz oder teilweise wieder in die Erhitzer oder Regeneratoren zurückgeführt, um etwa darin enthaltene verflüchtigte KW-stoffdämpfe in permanente Gase zu verwandeln, worauf das Heizmittel wieder in die Retorte zurückgeführt wird. (Can. P. 252 251 vom 12/6. 1924, ausg. 4/8. 1925.) OELKER.

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., übert. von: **Albert Hermann**, Rheinfelden, Baden, *Reinigungsmittel für Acetylen usw.* Man mischt bas. Hypochloritverbb., die frei von einem Chlorid sind, mit einem Bindemittel u. W. u. läßt die Mischung sich setzen. (Can. P. 255 346 vom 29/5. 1925, ausg. 10/11. 1925.) KA.

**Standard Oil Co.**, San Francisco, übert. von: **Philip S. Danner**, Point Richmond, Californ., *Gewinnung von Metallhalogeniden aus den Rückständen der Kohlenwasserstoffbehandlung durch gleichzeitiges Cracken u. Hydrieren der ungesätt. schwereren KW-stoffe der Rückstände unter inniger Berührung dieser mit erhitztem H<sub>2</sub>-Gas*. Hierbei wird das Halogenid (AlCl<sub>3</sub>) frei. (A. P. 1 582 131 vom 19/5. 1925, ausg. 27/4. 1926.) KA.

**Standard Oil Co.**, San Francisco, übert. von: **Kenneth V. King**, Berkeley, Californ., *Apparat zum Cracken von Öl*. Der Crackbehälter ist mit Cr elektroplattiert, damit er widerstandsfähig gegen die beim Cracken entstehenden korrodierenden Stoffe ist. (A. P. 1 582 407 vom 6/5. 1925, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

**William Landes**, Long Beach, Californ., *Leichter Kohlenwasserstoff*. Man zerstäubt Öl mittels Dampf in eine Kammer u. gleichzeitig KW-Gas mit Dampf in die Kammer. (A. P. 1 582 764 vom 19/5. 1924, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

**Fred E. Hosmer**, Port Worth, Texas, *Gasoline* aus Gasen. Man führt das Gas zusammen mit zusätzlichen Dämpfen direkt zur Saugeseite einer Pumpe, komprimiert u. kühlt die gemischten Dämpfe, führt Dämpfe eines Teiles des Kondensats in die Saugeseite der Pumpe zurück u. führt k. Gase vom Überkühlen des Gases zur Vorkühlung zurück. (A. P. 1 581 212 vom 14/5. 1920, ausg. 20/4. 1926.) KAUSCH.

**Asphalt Cold Mix, Ltd.**, übert. von: **Hugh Allan Mackay**, London, *Bituminöse Emulsionen*. (Can. P. 255 518 vom 9/9. 1924, ausg. 17/11. 1925. — C. 1925. I. 1036.) KAUSCH.

**Giuseppe Passarella**, Italien, *Behandlung von Paraffin*. Man vermischt das geschmolzene Paraffin unter Rühren mit  $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ % Benzoessäure. Die M. soll zur Herst. von Wachsstreichhölzern dienen. (F. P. 603 927 vom 25/7. 1925, ausg. 26/4. 1926.) OEL.

**Union Oil Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **De Ralph Frizell**, Los Angeles, und **Bert Allen Stagner**, Berkeley, Calif., *Herstellung von wasserlöslichen Ölen*. Man verseift Naphthensäure mit NaOH, vermischt die Seife mit Kresol u. löst das Gemisch in einem Mineralöl. — Die Prodd. geben beim Verrühren mit k. W. stabile Emulsionen, die als Ersatz für Türkischrotöl, Schmierzwecke etc. dienen können. (A. P. 1 582 257 vom 1/4. 1922, ausg. 27/4. 1926.) OELKER.

**F. G. P. Remfry** und **A. E. Dunstan**, Sunbury-on-Thames, *Flüssigkeitsreinigung*. Fl., insbesondere Mineralöle, Mineralöldestillate, Kohlenteerschieferöldestillate u. andere fl. KW-stoffe werden mit HgS behandelt. (E. P. 246 937 vom 13/11. 1924, ausg. 4/3. 1926.) KAUSCH.

**Union Oil Co. of California**, Los Angeles, Calif., übert. von: **Leland L. Rebber**, Los Angeles, *Maschinenschmieröl*, welches durch Verseifung von Naphthensäuren mit Alkalien, Umwandlung der erhaltenen Seife in Al-Seife u. Auflösung der letzteren

in schweren Mineralölen erhalten wird. (A. P. 1 582 227 vom 9/5. 1922. ausg. 27/4. 1926.) OELKER.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: De Ralph Frizell, Los Angeles, Calif., *Maschinenöl*, welches aus Al-Naphtenat, Na-Naphtenat, Mineralöl u. W. zusammengesetzt ist. (A. P. 1 582 258 vom 9/5. 1922, ausg. 27/4. 1926.) OEL.

Alfred Scheller, Regensburg, *Schmieröl*. Man dest. hochsd. Öle in Ggw. geringer Mengen Alkalioxyd oder -hydroxyd ohne weitere Entwässerung oder chem. oder physikal. Refinement. (Can. P. 256 104 vom 24/11. 1924, ausg. 8/12. 1925.) KAUSCH.

G. Wisner, Clichy (Seine) Frankr., *Schmiermittel*, welches aus einem Mineralöl u. einer hochmolekularen Fettsäure, wie Stearinsäure, Arachinsäure, Myricylsäure, mit oder ohne Zusatz eines Triglycerids, zusammengesetzt ist. (E. P. 247 520 vom 1/12. 1925, Ausz. veröff. 14/4. 1926. Prior. 10/2. 1925.) OELKER.

Simplex Refining Co., V. St. A., *Schmieröle*. Petroleum wird in Ggw. von Dampf einem absol. genügend niedrigen Druck unterworfen, um ein Gemisch von Wasserdampf u. Schmieröl zu erhalten, dann wird die Temp. des Gemisches erniedrigt u. eine Kondensation vorgenommen. (F. P. 603 944 vom 10/8. 1925, ausg. 26/4. 1926. A. Prior. 9/5. 1925.) KAUSCH.

Rudolf Luszak, Wien, *Emulgierbarmachen von Kohlenwasserstoffen*, mit Ausnahme von Chlorkohlenwasserstoffen, unter Verwendung von seifenbildenden Substanzen u. Alkalien auf k. Wege mit oder ohne Zusatz von Zweiphasenlösungsm., wie A. o. dgl., dad. gek., daß das beim Verseifungsprozeß anwesende W. zu den zu emulgierenden KW-stoffen mindestens in Verhältnis 1:2 gehalten wird. — 2. dad. gek., daß die so erhaltenen Prodd. in an sich bekannter Weise mit den zu emulgierenden KW-stoffen angereichert werden. — Die Prodd. sollen für *Schmier-, Fleckputz- u. Reinigungszwecke* dienen. (Oe. P. 103 237 vom 21/12. 1923, ausg. 26/4. 1926.) OELKER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Martin Müller-Cunradi, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Eisencarbonyl*, dad. gek., daß man kompakte Fe-haltige Materialien red. u. mit CO oder CO-haltigen Gasen unter Druck bei erhöhter Temp. behandelt. (D. R. P. 428 042 Kl. 12n vom 12/8. 1924, ausg. 23/4. 1926.) KAUSCH.

Yasujico Nikaido, Rossford, Ohio, V. St. A., *Motortreibmittel*, welches aus einem KW-stoff, z. B. Gasolin, u. einer kleinen Menge eines Dialkyläthers zusammengesetzt ist, dessen Kp. unter 104° liegt, wie z. B. *Methylal* oder *Acetal*. Die Verbrennung wird durch den Zusatz des Dialkyläthers beschleunigt. (A. P. 1 582 420 vom 9/7. 1925, ausg. 27/4. 1926.) OELKER.

General Motors Corporation, Detroit, Mich., übert. von: General Motors Research Corporation, übert. von: Thomas Midgley, jr., Dayton, Ohio, *Motortreibmittel*. (Can. P. 256 353 vom 19/6. 1922, ausg. 15/12. 1925. — C. 1924. I. 1301.) KA.

Soc. Alsacienne de Constructions Mécaniques, Frankreich, *Heizung mit Kohlenpulver*. Man mischt mit der Kohle ein Schmelzmittel (CaF<sub>2</sub>, Pyrolusit, Haussmannit, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usw.). (F. P. 601 533 vom 30/10. 1924, ausg. 3/3. 1926.) KAUSCH.

## XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

M. Kostevitch, *Beobachtungen bei der Entlaborierung von Trotyl- und Amatolgeschossen*. Vf. berichtet im Anschluß an die Abhandlung von KRAUZ u. TUREK (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 20. 49. 1925) über das Ausschwitzen der im Trotyl bzw. Amatol (80% Ammonnitrat, 20% Trotyl) enthaltenen „Harze“ an den Einschnittstellen des Geschoßkörpers u. der Kopfschraube bzw. des Kopfünders. Der Prozeß wird durch Lagern im Freien u. im direkten Sonnenlicht beschleunigt u. kann besonders beim Entlaborieren zu Explosionen Anlaß geben. Bei Verwendung reinsten Trotyls (F. 80,5°) konnten die Erscheinungen nicht beobachtet werden. „Harze“ enthaltendes, dunkelbraun gefärbtes Trotyl sollte nach Ansicht des Vfs.

zur Sprengkapselherst. nicht verwendet werden; zur Geschößfüllung möglichst solches mit einem F. von 20,2—20,5%. Bei sofortigem Verbrauch kann auch Trotyl mit niedrigerem F. Verwendung finden. Zur Herst. eines möglichst reinen Trotyls empfiehlt Vf. die schnelle Weiterverarbeitung des Mononitrotoluols, da solches am Sonnenlicht (besonders schnell bei Uviolbestrahlung) sehr bald „verharzt“. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 20. 150—52. 1925.) KAST.

**U. A. Taylor und W. M. H. Rinkenbach, Silberazid als Detonationsinitiator.** Unters. über Silberazid, das aus Silbernitrat (40 g in 50 ccm W.) u. Natriumazid (13,5 g in 70 ccm W.) durch Zusammengeben unter Umrühren hergestellt, mit A. u. Ä. gewaschen u. getrocknet wurde. Aus konz. Lsgg. erhält man kolloidale Aggregate, aus verd. Lsgg. größere Krystalle. Die weißen, nicht hygroskop. Prodd. färben sich am Sonnenlicht cremefarben. F. 251°. Das kolloidale Prod. explodiert bei 273° C. Oberhalb des F. erfolgt Zers. zu Silber u. Stickstoff. Die Empfindlichkeit unter dem Fallhammer wird untersucht, wobei sich das feinere Prod. als wesentlich unempfindlicher u. handhabungswiderer erweist, wie das gröbere, außerdem die Initiierfähigkeit für Dynamitglycerin u. Trotyl. Kombinierte Silberazid-Trotyl- u. -Trotylsprengkapseln werden den Knallquecksilberchloratsprengkapseln gegenüber als konkurrenzfähig erachtet, übertreffen aber diese hinsichtlich Feuchtigkeits- u. Temperaturbeständigkeit. (Army Ordnance 5. 824—25; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 20. 114—15. 1925.) KAST.

**A. Schrimpf, Sprengkapseln und Initiatoren.** Vf. nimmt Stellung zu dem Vorschlag von LUPUS (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 20. 83) der Verwendung reinen Ammonitrats als Bergwerkssprengstoff, initiiert durch einen in Weißblechhülse eingesetzten, 15 gr-Trinitrotoluoldetonator, der mit einer Sprengkapsel Nr. 1 gezündet wird. Verss. des Vf.s ergaben bei Benutzung einer Kapsel Nr. 1 stets unvollständige Zerlegung von Trinitrotoluol, sowie von Trinitrotoluol-Ammonsalpetergemischen (1:1) im Trauzblock. Auch bei der von LUPUS vorgeschlagenen Anordnung (Weißblechhülse mit kon. Boden) konnte erst mit Kapsel Nr. 8, nie mit Nr. 1 Explosion des Ammonsalpeters erreicht werden. Verss. im Bleiblock ergaben für Ammonit 2 etwa doppelt so große Ausbauchungen wie für reinen Ammonsalpeter. Die Einführung von Ammonsalpeter nach dem LUPUSSchen Vorschlag erscheint dem Vf. infolge ungünstiger Zus. der Explosionsschwaden (Gehalt an HNO<sub>2</sub> u. CO) durch unvollständige Verbrennung der Nitrokörperinitiatoren, sowie infolge geminderter Wettersicherheit zweifelhaft. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 20. 152—53. 1925.) KAST.

**Alexander Cruickshank Scott, Cardiff, Wales, Engl., Herstellung von Sprengstoffen des Sprengeltyps.** Es werden Patronen mit poröser Hülse verwendet, in denen Chlorat- oder Perchloratkrystalle von solcher Größe untergebracht sind, daß das Vol. der leeren Räume zwischen den Krystallen 32% des Gesamtvol. des von den Krystallen eingenommenen Raumes nicht überschreitet. — Die Patrone wird beim Eintauchen in KW-stoffe oder Nitro-KW-stoffe vollkommen gleichmäßig von der Fl. durchdrungen. (Aust. P. 19 717 vom 22/9. 1924, ausg. 10/9. 1925. Prior. 9/10. 1923.) GELKER.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**John Arthur Wilson und Armond W. Bear, Einfluß der vegetabilischen Gerbung auf das Säurebindungsvermögen von Kollagen.** Hautpulverproben wurden mit Eichenrindenextrakt verschieden lang gegerbt, danach gewaschen u. 24 Stdn. mit n/100 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt. Danach wurde die Abnahme der [H<sup>+</sup>] der Lsg. gemessen. Es bestätigt sich der aus der Procter-Wilsonschen Theorie zu ziehende Schluß, daß mit fortschreitender vegetabil. Gerbung das Säurebindungsvermögen des Kollagens abnimmt. (Ind. and Engin. Chem. 18. 84.) RIESS.



**H. Schmidt**, *Der Einfluß neutraler Salze auf die Fixierung von Gerbsäure in tierischen Häuten*. Die Aufnahme an irreversiblen Gerbstoff aus Hemlock u. Gambirbrühen durch Hautpulver wird bei  $pH = 2$  u. 8 durch NaCl u.  $Na_2SO_4$ -Zusatz verringert, wobei  $Na_2SO_4$  stärker wirkt als NaCl. Bei  $pH = 5$  (isoelekt. Punkt des Kollagens) ist die Wrkg. nicht einheitlich. (Ledertechn. Rdsch. 8. 85—86.) **RIESS.**

**J. Zeissler**, *Die Bakterien der Erde und der Rohhaut*. Bei der Unters. alter Äscher u. Faulgruben fand Vf. die gleiche Bakterienflora, wie sie in den oberflächlichen Bodenschichten gefunden wird. Die Unters. verschiedener Erdproben von Schlachtfeldern des letzten Krieges ergab außer der bekannten Bakterienflora noch das Vorhandensein folgender Anaerobier: Fränkelsche Gasbazillus, B. amylobakter, B. putrificus verrucosus, Novy's Gasödemabacillus, Pararanschbrand- u. Ranschbrandbacillus, B. histolyticus (der Gewebsteile in kurzer Zeit vollständig verflüssigt), u. in  $\frac{1}{3}$  der Proben den Tetanusbacillus (Starrkrampferreger). (Collegium 1926. 21—29.) **RIESS.**

**B. Köhler**, *Über die Verwendung von schwefliger Säure in der Gerberei*.  $SO_2$  ist, als schwache Säure, ungefährlich. Vf. empfiehlt ihre Anwendung: in der Weiche, wo sie sterilisierend wirkt, zum Entkälken, zur Red. des Bichromats in der Ein- u. Zweibadgerbung, zum Sulfittieren von Quebracho u. zum Bleichen des Sämischleders. ( $KMnO_4 + SO_2$ )- $SO_2$  ist unbegrenzt haltbar u. billiger als org. Säuren. (Gerber 52. 35—37.) **RIESS.**

**Erwin Pilz**, *Über schweflige Säure und deren Verwendung in der Gerberei*. Zu den Vorschlägen KÖHLERS (s. vorst. Ref.) bemerkt Vf. folgendes: Die Dosierung der  $SO_2$  u. die Kontrolle sind schwierig.  $SO_2$  erschwert nach JETTMAR das Äschern. Die Sterilisierung der Weiche mit Chlor ist billiger. Beim Entkälken mit  $SO_2$  bildet sich unl. Sulfit. Statt der Red. von Bichromat mit  $SO_2$  verwendet man besser Cr-Alaun. Beim Zweibadverf. ist die Kontrolle unmöglich. (Gerber 52. 51—52.) **RIESS.**

**Arthur W. Thomas**, *Schwefelgerbung*. Gerbv. an Hautpulver mit einem nach ODÉNS Methode hergestellten Schwefelhydrosol. Die S-Aufnahme wächst mit der Konz. des Sols u. mit der Zeit. Obgleich sich fast der ganze Schwefel aus dem gegerbten Hautpulver mit  $CS_2$  extrahieren läßt, ist die Vereinigung von Kollagen mit S nicht lediglich auf eine Koagulierung des Sols zurückzuführen. Vielmehr scheint sich das Kollagenkation mit dem Anion der mit S verbundenen Polythionsäuren des Sols zu verbinden, da Alkalizusatz zum Sol die S-Aufnahme verringert. Gegen W. von 80° ist S-gegerbtes Hautpulver etwas resistenter als unbehandeltes. (Ind. and Engin. Chem. 18. 259—61.) **RIESS.**

**B. S. Levine**, *Die Verhütung der Fermentation der Gerbbrühen*. Durch Berührung mit metall. Kupfer (Aufbewahren in kupfernen Gefäßen) läßt sich die durch Mikroorganismen verursachte Zerstörung der Gerbbrühen vermeiden. (Halle aux cuirs 1926. 60—62.) **RIESS.**

**John Arthur Wilson und Henry B. Merrill**, *Eine neue wichtige Rolle der Enzyme im Beizprozeß*. (Vgl. Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 21. 2; C. 1926. I. 3204.) Zu den bisher aufgefundenen Funktionen der Beize tritt nach den Unters. der Vff. eine weitere, die Entfernung der Keratose. Der isoelekt. Punkt der Keratose wird als maximaler Ausflockungspunkt durch Citrat-Phosphatpuffergemische bei  $pH = 4,1$  ermittelt (Kurve). Die Hydrolyse der Keratose durch Pankreatin geht nur zwischen  $pH = 5,5$  u. 11,2 vor sich u. hat ihr Maximum bei  $pH = 7,9$  (Kurven). Bei  $pH = 7,9$  bei 40° ist die Hydrolyse abhängig von der Einwirkungszeit u. von der Konz. des Enzyms u. der Keratose (Kurven). Es wird eine Methode zur Ermittlung der Aktivität von Beizmitteln in bezug auf Keratose beschrieben. (Ind. and Engin. Chem. 18. 185—88. Milwaukee, A. F. GALLUN u. Sons.) **LOEWE.**

**Ronald Leslie Collett**, *Über Wirkung von Kalk auf Enzyme*. Die enthaarende Wrkg. eines Kalkäschers ist, wie Vf. bereits in einer früheren Arbeit gezeigt hat, nicht auf die Ggw. von Bakterien zurückzuführen, da dieselben in der alkal. Äscherfl.

nicht lebensfähig sind. Es fragt sich nun, ob die Äscherwrkg. nicht Enzymen zuzuschreiben ist. Die Enzymaktivität soll deshalb bei  $p_H = 12,4-12,6$  (Alkalität des Kalkäschers) untersucht werden. — Trypsin erweist sich in Ggw. von Kalkmilch gegen Gelatine inakt. Protease, gewonnen aus einer Kultur von „Staphylococcus albus“, ist nach 4 Stdn. nicht im Stande, Gelatine bei Ggw. von Kalkmilch zu verdauen. Pankreat. Lipase wird durch Kalk ebenfalls in ihrer fettspaltenden Wrkg. gegen Olivenöl emulsion gehemmt. Die Thrombase des Blutes wird durch Kalk unschädlich gemacht u. besitzt keine proteolyt. Wrkg. Urease (aus Sojabohnen) hört auf, nach 3-std. Kontakt mit gesätt. Kalklg. aus Urin  $NH_3$  abzuspalten. Amidaso aus Hefe wird durch Kalk ebenfalls inaktiviert. Enzyme spielen infolgedessen im Äscherprozeß mit Kalk keine Rolle. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 10. 100—10.) MEZEY.

**K. H. Gustavson**, *Eine innere Komplexsalzbildung als der Mechanismus der Chromgerbung*.  $CrCl_3$  u.  $Cr_2(SO_4)_3$  mit Aciditäten über 70% werden in mäßig konz. Lsg. von reinem u. mit  $CH_2O$  behandeltem Hautpulver prakt. gleich stark aufgenommen. In konzentrierteren Lsgg. zeigt  $CH_2O$ -Hautpulver größere Affinität als gewöhnliches zu Cr. Mit abnehmender Acidität u. steigender Konz. der Cr-Brühe nimmt die Cr-Aufnahme durch Formalinleder enorm zu bis zu 50%  $Cr_2O_3$ . Dieses Formaldehyd-Cr-Leder ist grasgrün. Anod. Cr (Oxalatochromiat) wird hingegen etwas weniger von Formalin — als von n. Haut gebunden. Vegetabil. u. chinon-gegerbtes, ferner desamidiertes Hautpulver nehmen sowohl kathod. wie anod. Cr in vermindertem Maß auf. Die Bindung von anod. Cr (Oxalatoverb.) hat ein Maximum bei  $p_H = 5,2$  bis  $5,3$ , der isoelekt. Zone des Kollagens u. ist wahrscheinlich durch Restvalenzen veranlaßt. Hingegen wird die kathod. Cr-Fixierung (Typus Einbadgerbung) durch die sauren u. bas. Gruppen des Proteins veranlaßt, wobei Hauptvalenzen die Bindung an die sauren Gruppen, Nebervalenzen die Bindung an die bas. Reste verursachen. Das Endresultat ist ein inneres Komplexsalz vom Typus des Glykokollkupfers. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 21. 22—30. Danvers, Mass. Labor. der Widen-Lord Tanning Co.) GE.

**K. H. Gustavson** und **P. J. Widen**, *Reaktionen zwischen Chrombrühen und Hautsubstanz. Einfluß des Konzentrationsfaktors auf die Theorie der Chromgerbung*. Vf. untersucht den Einfluß der Konz. auf das Verh. der Cr-Brühen. Mit steigender Konz. nimmt die  $[H^+]$  aller Brühen zu. Die Cr-Aufnahme durch Hautpulver durchschreitet ein, besonders bei stark bas. Brühen, ausgeprägtes Maximum bei 17—20 g  $Cr_2O_3$  pro l. Die Cr-Aufnahme durch Permutit ist bei allen Brühen bei 12—17 g  $Cr_2O_3$  eine maximale. Das von Hautpulver bei Konz. oberhalb der maximalen Cr-Aufnahme gebundene Cr-Salz ist weniger bas. als die Brühe. Der Einfluß der Natur der Cr-Verb. ist wesentlich. Vf. erklärt die Ergebnisse durch chem. Rk. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 406—27. 1925.) RIESS.

**Charles Ziegler**, *Das Gerben von Seetierhäuten*. In den V. St. hat man mit Erfolg Seetierhäute, vorwiegend Haihäute, zur Lederherst. verwandt. Das Haileder zeichnet sich durch große Festigkeit aus. Außer der Haut des Haies werden die Flossen, das Fleisch (als Nahrungsmittel), das Öl der Leber u. die Abfälle (als Dünger) verwertet. Vf. beschreibt Arten, V. u. Fang der Haie. Schwere Häute werden auf Riemen- u. die Spalte auf Sohlleder verarbeitet; leichtere Häute geben Schuhoberleder u. Feinleder.

Die Häute kommen in gesalzenem Zustand in die Gerbereien. Das Weichen resp. Äschern geschieht mit NaOH oder Soda unter Ausschluß von Schwefelverb. u. Bakterienwrkg. Die Schuppen (Zähne) werden durch Behandlung mit einem HCl-NaCl-Pickel vor oder nach der Gerbung entfernt. Es folgt Beschreibung der verschiedenen Gerbarten (vegetabil., Chrom-, Alaun-, Sämischerbung), die sich wenig von der Gerbung anderer Häute unterscheiden. (Le Cuir Technique 18. 2—4. 23—25.) RIESS.

**A. M. Goldenberg**, *Chemisch-analytische Normen in der Lederfabrikation*. Von der techn. Abteilung des Ukrain. Ledertrustes werden versuchsweise Normen für die

Kontrolle des Betriebs u. der Fertigfabrikate aufgestellt, die auf Grund zahlreicher Analysen aus den Laboratorien der dem Trust angehörigen Fabriken gewonnen wurden. Die Unterss. umfassen vorläufig nur Sohl- u. Juchtenleder aus russ. Rohhaut. (Collegium 1926. 10—21.)  
RIESS.

**Alphonse Zariifa**, *Die Herstellung von Zweibad-Chromchevreau*. Ausführliche Beschreibung der Zweibad-Chevreau-Gerbung. (Le Cuir Technique 18. 183—87.) RI.

**John Arthur Wilson**, *Der zerstörende Einfluß von Schwefel- und Salzsäure auf Leder*. Die Zerreißfestigkeit von Chromleder wird durch die Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure viel mehr geschwächt als die von vegetabil. Leder. Durch vegetabil. Nachgerbung kann Chromleder gegen Schwefelsäure beständiger gemacht werden. Die Salzsäure ist im Leder wegen ihrer Flüchtigkeit weniger gefährlich; bleiben die Stücke jedoch bis zu ihrer Zerstörung in der Lsg., so wirkt Salzsäure in konzentrierteren Lsgg. als 3-n. stärker u. in verdünnteren Lsgg. schwächer als die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Ind. and Engin. Chem. 18. 47—50.)  
RIESS.

**John Arthur Wilson und Erwin J. Kern**, *Der Einfluß des Spaltens auf die Zerreißfestigkeit von Leder*. Stücke von vegetabil. u. chrombarem Kalbleder wurden in je 2 Schichten verschiedener Dicke gespalten u. die Zerreißfestigkeit der Spalte bestimmt. Die relative Zerreißfestigkeit des Fleischspaltes ist größer als die des ungespaltenen Leders, wenn der Fleischspalt mehr als 52% bei vegetabil. u. mehr als 78% bei Chromleder ausmacht. Die Summe der Zerreißfestigkeiten der beiden Spalte ist viel geringer als die des ursprünglichen Leders. Wird das Cr-Leder in 2 gleichdicke Schichten gespalten, so hat der Narbenspalt nur 26% u. der Fleischspalt nur 16% der Festigkeit des ungespaltenen Leders. Cr-Leder erleidet beim Spalten größere Verluste als vegetabil. Leder wegen seiner lockeren Struktur. Die Dehnbarkeit der gespaltenen Leder zeigt dieselben Verhältnisse wie die Zerreißfestigkeit. (Ind. and Engin. Chem. 18. 312—13.)  
RIESS.

**H. L. Templeton und E. C. Sherrard**, *Der Gerbstoffgehalt von Hemlock nach der Behandlung mit Meerwasser*. Die Frage ist von Interesse, da die ungeschälten Hölzer als Flöße verschickt werden. 4 Proben Rinde, welche verschieden lange in Meerwasser gelegen hatten, wurden untersucht, ließen jedoch keine Beziehung zwischen dem Gerbstoffgehalt u. der Länge der Behandlung erkennen (die unbehandelte Rinde zeigte den niedrigsten Gerbstoffgehalt). Die behandelten Rinden waren etwas dunkler. (Ind. and Engin. Chem. 18. 101—02.)  
RIESS.

**V. Kubelka**, *Äscheranalysen*. Die Äscheranalyse verdient heute nicht mehr die Aufmerksamkeit von früher, da durch die Verwendung kurzfristiger Äscher die Analyse überfl. ist. Nach dem Vorschlage von ATKIN u. CHAMBARD werden bestimmt: das Enthaarungsvermögen (durch prakt. Vers.), das Schwellvermögen (mit Hautpulver) u. das Auflösungsvermögen für Kollagen. Wichtiger erscheint dem Vf. eine Methode zur Beurteilung künstlicher Beizen. (Gerber 52. 52—53.)  
RIESS.

**A. Gansser**, *Offizielle Methode der quantitativen Gerbstoffanalyse* (Schüttelmethode) der Société International des Chimistes des Industries du Cuir. (Le Cuir Technique 18. 176—82.)  
RIESS.

**Louis Meunier und A. Jamet**, *Das Problem der industriellen Tanninbestimmung*. Besprechung der Zus. von Tanninlsgg. u. ihrer Abhängigkeit von der Herkunft des Tannins, sowie der in der Technik angewandten Bestimmungsmethoden. (Chimie et Industrie 15. 499—505.)  
JUNG.

**John W. Garland, Inc.**, Pittsburgh, übert. von: **Frederick C. Atkinson**, Indianapolis, *Zerstörende Destillation*. Man unterwirft Getreideabfälle, ferner Abfälle der Hafer- schalen, Reisschalen usw. einer trockenen Dest. Man erhält dann ein säurehaltiges Destillat, das mit Salz Teer abscheidet, der an die Oberfläche der Fl. steigt. Das Prod. ist eine Lohbeize. (A. P. 1 572 510 vom 20/8. 1919, ausg. 6/2. 1926.)  
KAUSCH.

## XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

**Henry Mayer**, *Raupenleime*. Vf. gibt aus seiner Praxis zahlreiche Winke für die zweckmäßige Herst. von Raupenringen in der Obst- u. Forstwirtschaft. Die Darst. verschiedenartiger Leime wird an Hand mehrerer Rezepte beschrieben. (Seifensieder-Ztg. 53. 11—12.)

HELLER.

**O. Eismann**, *Leimhandelsbezeichnungen und Normalisierung*. Vf. schlägt vor die Klassifizierung des Leims nach seiner tatsächlichen Herkunft als Knochen-, Leder-, Haut- u. evtl. Mischleim. Es folgt Entwurf des Ausschusses für wirtschaftliche Fertigung betr. Lieferungsbedingungen für die Leimindustrie. (Farben-Ztg. 31. 1707—09. Nürnberg.)

BRAUNS.

**F. Kümmell**, *Verschiedene Kitten*. Vorschriftensammlung. (Pharm. Ztg. 71. 509—10.)

ROJAHN.

**Georg Lienig**, *Theoretisches über Klebstoffe und Klebwirkung*. Die Klebschicht muß einheitlich u. elast. sein. Kolloide Beschaffenheit ist am günstigsten. Erörterung, wodurch sie befördert oder zerstört wird. (Seifensieder-Ztg. 52. 1032—33. 1925.)

HE.

**Justin Hausner**, *Aktivin, ein neuer Hilfsstoff für die Klebmittelindustrie*. 0,2 bis 0,4% Aktivin hellen dunkelbraune Doxtrinsgg. unter gleichzeitiger Desinfizierung auf. Aktivin dient ferner zum Aufschluß der Stärke. (Seifensieder-Ztg. 53. 248 bis 49.)

HELLER.

**T. Thorne Baker und L. F. Davidson**, *Eine neue physikalische Methode für die Prüfung von Gelatine*. (Vgl. HIGLEY u. MATHEWS, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 852; C. 1924. II. 10.) Es wurde die Spektralabsorption 50 mm dicker Schichten 1%ig. Gelatinesole wechselnder p<sub>H</sub>-Werte gemessen. Im sauren Gebiet besteht eine größere Durchlässigkeit für das Ultraviolett als auf der alkal. Seite des isoelekt. Punktes. Diese Tatsachen können für die Herst. gewisser Lichtfilter u. von Emulsionen Bedeutung haben. (Photogr. Journ. 66. 120—25.)

GERNGROSS.

**William A. Kingman**, *Bestimmung des Wassergehaltes von flüssigem Leim*. 15 g Leimsg. werden mit 50 ccm Tetrachloräthan in einem 150-ccm-Kolben erhitzt u. das Destillat in einer in 1/20-ccm eingeteilten Bürette mit Kühler aufgefangen. Nach Überschichten mit etwas Naphtha wird das Volumen des W. abgelesen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 93—94.)

RIESS.

**American Electro-Osmosis Corporation**, New York, übert. von: **Wilhelm Ruppel und Kuno Wolf**, Berlin, *Elektroosmotische Reinigung von Leim und Gelatine*. (A. P. 1 577 660 vom 13/3. 1924, ausg. 23/3. 1926. — C. 1925. II. 1241 [Dän. P. 33578].)

RÖHMER.

**C. H. Shearman**, Snaresbrook, Essex, *Extraktion von Fett und Leim aus Knochen* u. dgl. durch Dampf, h. W. oder beides in Ggw. von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder einem anderen kolloidalem Bindemittel. Die größere Menge des Fettes wird durch das Gewicht u. der Leim durch Zentrifugalkraft abgetrennt. (E. P. 247 347 vom 6/1. 1925, ausg. 11/3. 1926.)

**Jacob Samuel, Wilhelm Deiss, Carl Henn und Carl Borower**, Deutschland, *Leimherstellung*. Tier. Abfälle (Häute, Schwarten, Nerven, Sehnen) werden mechan. unter Zusatz von W. zerkleinert. Die Emulsion wird als solche als Klebstoff benutzt oder es erfolgt eine Trocknung zweckmäßig bei etwa 50°. (F. P. 603 009 vom 9/9. 1925, ausg. 7/4. 1926.)

OELKER.

**American Electro-Osmosis Corporation**, New York, übert. von: **Alexander Jenny und Johannes Angerstein**, Berlin, *Emulsionsgelatine*. Kurzes Ref. nach E. P. 210748; C. 1924. II. 413 (Elektro-Osmose Akt.-Ges.). Nachzutragen ist folgendes: Man reinigt z. B. eine 10—20%ig. Gelatinesg. so lange elektroosmot., bis sie frei von anorgan. Bestandteilen ist. Die Lsg. trübt sich durch Koagulation von Eiweißkörpern, welche durch Filtration entfernt werden. Wenn die Wasserstoffionen-

Konz. der Lsg. den Wert von  $p_H = 4,7$  (isoelekt. Punkt) überschreitet, wird der Strom unterbrochen u. mittels Alkali neutralisiert. (A. P. 1 577 642 vom 13/3. 1924, ausg. 23/3. 1926.) RÖHMER.

A. H. Tod, Glasgow, *Gelatineherstellung*. Heißes W. läßt man in langsamem Strome über die in einem kon., nach oben erweiterten Gefäß befindliche Osseinsubstanz kontinuierlich rieseln. Die unten von dem Extraktionsgefäß abgezogene Gelatinebrühe ist von konstantem Gelatinegehalt. (E. P. 244 019 vom 8/8. 1925, ausg. 31/12. 1925 u. F. P. 602 616 vom 18/8. 1925, ausg. 23/1. 1926.) RÖHMER.

Kodak, Ltd., London, übert. von S. E. Sheppard, New York, *Herstellung photographischer Gelatine*. Gewöhnliche Gelatine wird durch Behandlung mit oxydierenden Mitteln von Aktivierungstoffen befreit; als oxydierende Mittel können Superoxyde oder Chlorkalk benutzt werden. Um Gelatine für photograph. Zwecke herzustellen, mischt man durch Oxydation inert gemachte Gelatine mit akt. Gelatine oder setzt zur inerten Gelatine aktivierende Stoffe hinzu, welche nach E. P. 235211 (C. 1926. I. 1495) hergestellt werden. (E. P. 245 456 vom 5/6. 1925. Prior. vom 6/6. 1924, Auszug veröff. 24/2. 1926.) RÖHMER.

Alexander Howard Tod, England, *Herstellung von Gelatine*. Die zur Herst. der Gelatine benutzte Osseinsubstanz wird vor dem Auslaugen der Gelatine in eine Lsg. von solcher D. eingebracht, daß die spezif. leichteren Verunreinigungen abgetrennt u. durch Abschöpfen entfernt werden können. (F. P. 602 615 vom 18/8. 1925, ausg. 23/3. 1926.) RÖHMER.

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., New York, übert. von: Leslie E. Frost, Pittsburgh, *Harzkit*. Der Kitt besteht aus einer Paste, die durch Mischen einer Lsg. von Manilaharz u. einem Kunstharz aus Phenolkondensationsprodd. mit inerten Stoffen, wie z. B.  $SiO_2$ , hergestellt wird. (A. P. 1 576 737 vom 15/6. 1921, ausg. 16/3. 1926.) RÖHMER.

A. F. Andersen, Fjellerup Station, Dänemark, *Löcherverschließende Massen* für Radiatoren usw., bestehend aus 25 Teilen Leinsamenmehl, 1 Teil Ruß u. 1 Teil Umbra-braun. Bei der Verwendung wird das Gemisch zu dem W. in dem Radiator gegeben. (E. P. 248 266 vom 2/9. 1925, ausg. 7/4. 1926.) KAUSCH.

Marie Chassaing, Frankreich, *Klebmittel*. Celluloid wird in einem flüchtigen Lösungsm. (z. B. Aceton) gel., Harz u. ein Geruchstoff (z. B. Mirbanöl) zugesetzt. (F. P. 602 688 vom 9/12. 1924, ausg. 24/3. 1926.) RÖHMER.

Joseph Pissarello, Monaco, *Bindemittel für Bildhauerkitt*. Man vermischt z. B. Schlonmkekreide o. dgl. mit einer k. hergestellten Emulsion aus NaOH(KOH), Stärke u. W., gegebenenfalls unter Zusatz eines trocknenden Öles; zur Parfümierung wird Nitrobenzol zugefügt. (F. P. 603 059 vom 10/9. 1925, ausg. 8/4. 1926.) OELKER.

## XXIV. Photographie.

L. A. Jones und Otto Sandvik, *Die spektrale Verteilung der Empfindlichkeit von photographischem Material*. Vff. benutzen zwei hintereinandergeschaltete Monochromatoren, um die zerstreute Strahlung nach Möglichkeit zu vermeiden. Die Energiemessungen werden mit der Thermosäule ausgeführt. Es wird gefunden, daß das Maximum der Empfindlichkeit im Ultraviolett liegt. Die Gradation  $\gamma$  wächst mit der Wellenlänge in dem untersuchten Gebiet zwischen 3000 u. 5500 Å; durch längere Entwicklung wird der Unterschied besonders stark ausgeprägt. Das maximale, durch verlängerte Entwicklungszeit erreichbare  $\gamma$  ist im Ultraviolett am kleinsten; die Entwicklungsgeschwindigkeit ist im Ultraviolett am größten. (Journ. Opt. Soc. America 12. 401—16.) KELLERMANN.

F. C. Toy, *Die Wirkung des Lichts auf Bromsilberemulsionen und die Rolle der Keime*. Die Annahme einer opt. Sensibilisation durch die Keime (sensitising nuclei) muß fallen gelassen werden, da gereifte u. ungerierte Emulsionen gleiche spektrale

Empfindlichkeit zeigen. Die Verss. von TOY u. EDGERTON (Philos. Magazine [6] 48. 947; C. 1925. I. 1155) bewiesen nur die Proportionalität zwischen der Zahl der absorbierten Quanten u. der Zahl der Entw.-Zentren, ohne über die Erfüllung der Einsteinschen Beziehung mehr auszusagen. EGGERT u. NODDACK (Ztschr. f. Physik 31. 922; C. 1925. II. 704) haben das Äquivalentgesetz bewiesen für Belichtungszeiten, die die photographisch üblichen um etwa das 50 000-fache überschreiten. Da durch beide Arbeiten über die Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes im photograph. Gebiet nichts ausgesagt wird, ist es möglich, daß in einem Korn mit Keimen durch die gleiche absorbierte Energie mehr Ag ausgeschieden wird, als in einem Korn ohne Keime. (Brit. Journ. Photography 73. 295—98. Brit. Photogr. Research Assoc. Labor.) LESZ.

**A. Reyhler**, *Photochemische Studien*. VII. u. VIII. Mitt. VII. *Die physikalische Entwicklung des latenten Bildes*. (VI. vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 293; C. 1926. I. 3380.) Die Wrkg. von Oxydationsmitteln vor u. nach dem Fixieren zwingt zu der Annahme, daß ein belichtetes AgBr-Korn mehrere Ag-Keime enthält, die teils auf der Oberfläche, teils im Innern des Kornes sitzen. Für die Zahl der Ag-Atome auf belichteten u. fixierten Platten findet Vf. auf chem. Wege als Minimum  $7 \cdot 10^{10}$  pro qmm. Vf. schreibt nur den AgBr-Molekülen eine Lichtempfindlichkeit zu, die, sei es an der Oberfläche oder im Innern der Körner, einem durch irgendwelche Eigenschaften besonders als Br-Acceptor geeigneten Gelatine-Mol. benachbart sind. — VIII. *Die chemische Entwicklung des latenten Bildes*. Der Einfluß von CrO<sub>3</sub> wird diskutiert u. in die Betrachtungsweise des Vf.s eingeordnet. (Bull. Soc. Chim. Belgique 35. 74 bis 80. 80—82.) LESZYNSKI.

**Henri Schneeberger**, *Beitrag zum Dichromatverfahren*. Gebrauchsanweisung für die Herst. von Kohlepigmentdrucken. Es wird zur Härtung der Gelatine ein neutrales Bad empfohlen, das den Vorteil haben soll, daß die Entstehung unl. Ndd. in der Schicht vermieden wird. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] 12. 341—44. 1925.) KELLERMANN.

**M. L. Dundon**, **A. L. Schoen** und **R. M. Briggs**, *Neocyanin, ein neuer Sensibilisator für Infrarot*. Bei der Herstellung von *Kryptocyanin* (vgl. ADAMS u. HALLER. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2661; C. 1921. I. 574) entsteht ein nicht näher beschriebener schwerer l. Farbstoff, den Vf. *Neocyanin* nennen. Platten werden 1 Min. bei 10° in einer Lsg. (1 Teil Farbstoff in 20 000 Teilen 25%ig. CH<sub>3</sub>OH) gebadet, dann wird mit A. 30 Sek. gewaschen u. so rasch als möglich getrocknet. Sensibilisation erfolgt hauptsächlich zwischen 700 u. 900  $\mu\mu$ , das Maximum liegt bei 830  $\mu\mu$ . Auch jenseits 900  $\mu\mu$  ist die Platte gut sensibilisiert. Die Hg-Linie 1014  $\mu\mu$  kann mit  $\frac{1}{5}$  der Expositionszeit photographiert werden, als sie eine mit Dicyanin sensibilisierte Platte verlangt. Die Hg-Linie 1128,8  $\mu\mu$  wird bei längerer Exposition ebenfalls aufgenommen. Auch für Landschaftsaufnahmen, insbesondere auf große Entfernungen, läßt sich der neue Sensibilisator mit Vorteil verwenden. (Journ. Opt. Soc. America 12. 397—400.) KELLERMANN.

**E. Sheppard**, *Das sensibilisierende Produkt bei den Gelatineplatten*. In den AgBr-Körnern existieren Empfindlichkeitskerne, deren Natur bisher unbekannt war. Emulsionen mit verschiedenen Gelatinesorten, sonst aber genau gleichen Eigenschaften (gleiche Korngröße, gleiche Vorbehandlung usw.) zeigen erhebliche Unterschiede der Empfindlichkeit. Vf. zieht daraus den Schluß, daß die Gelatine photograph. aktiv ist. Die verschiedenen im Fabrikationsprozess angewendeten u. entstehenden Prodd. werden einer Unters. auf ihre photgraph. Wirksamkeit unterzogen. Es gelingt ein Prod. aus der Gelatine zu extrahieren, das hervorragend wirksam ist; es ist l. in A., Ä. u. Lg. Die Anwendung steigender Konz. bei der Behandlung photograph. Platten ergab die Existenz eines Maximums der Wirksamkeit; sehr hohe Konz. verschleiern die Platte. Selbst bei Konz. von 1/1000000—1/800000 in der Gelatine ist die sensibilisierende Wrkg. deutlich. Das Prod. ähnelt dem Cholesterin, Verss.

zeigen aber, daß chem. reines Cholesterin unwirksam ist. Durch Verseifung mit alkoh. KOH wird der wirksame Körper nicht zerstört. Die wirksame Substanz findet sich auch in Extrakten von Bohnen, Erbsen u. ihren Hülsen, ebenso in Getreidekörnern, immer in Gemeinschaft mit Phytosterin. Beim Erwärmen einer Lsg. des Prod. wurde ein knoblauchartiger Geruch wahrgenommen, der auf die richtige Spur führte. Die Samenkörner von schwarzem Senf zeigten besonders starke Wirksamkeit, deshalb wurden Senföle u. andere Allylderivv. untersucht. *Allyl-i-sulfoeyanat*,  $C_3H_5NCS$  zeigte sich sehr wirkungsvoll, dagegen sind *Allylalkohol*,  $C_3H_5OH$ , *Allylamin*,  $C_3H_5NH_2$ , *Allyljodid*,  $C_3H_5J$  u. *Diallylsulfid*,  $(C_3H_5)_2S$  unwirksam. Wirksam zeigen sich auch die Isosulfoeyanderivv. des Benzols u. Äthans u. a., unwirksam sind die normalen Sulfoeyanate. Wichtig scheint die Existenz der Gruppe  $SC \left\langle \begin{array}{c} N \\ - \\ N \end{array} \right\rangle$  zu sein, während

z. B.  $HS \cdot C(=NH)(NH_2)$  nicht sensibilisiert; S darf nicht in einer Kette vorliegen u. nicht mercaptanartig gebunden sein. Wesentlich für die Sensibilisation ist auch die Anwesenheit von  $NH_3$ . In ähnlicher Weise aktiv wie die S-Verbb. sind die Derivv. von Se u. Te. Den Vorgang der Sensibilisierung stellt sich Vf. so vor, daß das Isosulfoeyanid in Thiocarbamid übergeht, das mit dem AgBr ein Komplexsalz bildet. Dieses zersetzt sich unter B. von  $Ag_2S$  u.  $NaHS$ , die mit AgBr leicht  $Ag_2S$  bilden, vermögen die Körner nicht zu sensibilisieren. Vf. erklärt das so, daß zur Sensibilisierung ganz bestimmte Störungen im Krystallgitter erforderlich sind, die bei der Umsetzung mit Sulfiden nicht erreicht werden, wohl aber bei der Zers. S-haltiger komplexer Ag-Salze. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] 12. 332—38. 1925.) KELLERMANN.

**A. Lumière, L. Lumière und A. Seyewetz**, *Über die photographischen Sensibilisatoren der Gelatine*. Vf. betonen, daß sie ähnliche Resultate wie SHEPPARD (vgl. vorst. Ref.) bereits im Jahre 1906 erhalten haben. Die Veröffentlichung sei des Fabrikgeheimnisses wegen unterblieben. Sie stellen Veröffentlichungen in Aussicht über Sensibilisation und Desensibilisation von Platten für Röntgenstrahlen. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] 12. 338—41. 1925.) KELLERMANN.

**S. E. Sheppard**, *Die photographische Empfindlichkeit: ein kolloidchemisches Problem*. Die Korngröße des Halogen-Ag u. die Verteilung der Korngrößen in der Emulsion sind wichtige Faktoren der Empfindlichkeit einer photograph. Platte. Es zeigt sich, daß in ein u. derselben Emulsion die Empfindlichkeit statist. anwächst mit der Größe der Körner, insofern, als die Wahrscheinlichkeit, daß ein Korn durch Belichtung entwickelbar wird, mit seiner Größe zunimmt. Indessen ist die mittlere Korngröße nicht allein bestimmend für die Empfindlichkeit. LÜPPO-CRAMER hat gefunden, daß die Empfindlichkeit erheblich vermindert werden kann, wenn man die Platte mit  $CrO_3$  behandelt. Die photograph. Empfindlichkeit hängt also mit noch etwas anderem zusammen als mit dem Halogen-Ag; Vf. zieht den Schluß, daß der Gelatine spezif. Wrkkg. zukommen. (Journ. Franklin Inst. 201. 503.) KELLERMANN.

**Mauge**, *Untersuchung über die Empfindlichkeit der photographischen Papiere*. Zum Ref. nach Rev. Française Photographie (C. 1926. I. 2767) ist nachzutragen: Zur Vermeidung von Schleier wird die Anwendung von bas. *Scharlach* empfohlen, das in einer Konz. von 1/200000 im Entwickler gel. ist. Zur Erzielung eines reinen Weiß ist weiterhin der Zusatz von *p-Oxyphenylglycin* empfehlenswert. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] 12. 366—81. 1925.) KELLERMANN.

**Lloyd A. Jones, Emery Huse und Vincent C. Hall**, *Über die Beziehung zwischen Zeit und Intensität bei der photographischen Exposition*. (Vgl. Journ. Opt. Soc. America 11. 319; C. 1926. I. 2768.) An verschiedenen Platten werden die Abweichungen von der Reziprozität von Zeit u. Intensität studiert. Wenn die bei gleichen Prodd. aus Zeit u. Intensität erhaltenen Werte als Funktionen des log der Intensität graph. dargestellt werden, so ergeben panchromat. u. orthochromat. Platten ein Maximum der Schwärzung bei einer optimalen Intensität; nach der Seite der größeren Inten-

sitäten erfolgt ein breiter Abfall. Weniger empfindliche Platten haben ihre optimale Intensität bei sehr hohen Werten; die Kurve zeigt einen sehr starken Abfall nach der Seite der geringen Intensitäten. Bei pan- u. orthochromat. Platten wird die Gradation  $\gamma$  wenig oder gar nicht beeinflusst; bei den unempfindlicheren Platten wird  $\gamma$  sehr klein bei geringen Intensitäten. Verlängerte Entwicklungszeit vergrößert bei pan- u. orthochromat. Platten die Abweichungen in der Schwärzung u. in bezug auf  $\gamma$ ; die optimale Intensität wird nach höheren Werten verschoben. Aus den Versuchen geht hervor, daß bei hochempfindlichen Platten mit grobem Korn die optimale Intensität bei kleinen Lichtstärken liegt; bei unempfindlicheren Platten mit kleineren u. einheitlicheren Körnern liegt sie bei höheren Intensitäten. Die experimentellen Resultate werden mit einer empir. gefundenen Formel von KRON in Einklang gebracht. (Journ. Opt. Soc. America 12. 321—48.)

KELLERMANN.

**Robert Schwarz**, Freiburg i. B., *Sensibilisierung photographischer Halogensilberschichten für Röntgenstrahlen*, dad. gek., daß dem Halogensilber eine schwerlösliche Thalliumverb. zugesetzt wird. — Man setzt z. B. TlBr zu. Die Empfindlichkeit der Schicht wird dadurch mehr als verdoppelt. (D. R. P. 428 898 Kl. 57b vom 13/11. 1925, ausg. 12/5. 1926.)

KÜHLING.

**Kalmus, Comstock & Wescott**, übert. von: **Edward J. Wall**, Wollaston, und **Daniel F. Comstock**, Boston, Massachusetts, *Sensibilisieren von photographischen Emulsionen*. Man löst die sensibilisierend wirkenden Farbstoffe unter Zusatz eines Schutzkolloides, wie Gelatine, um ein vorzeitiges Koagulieren zu vermeiden; der Farbstofflsg. werden außerdem noch oxydierend wirkende Stoffe, wie Peroxyde, Hypochlorite usw. zugesetzt, um eine reduzierende Wrkg. auf die photograph. Emulsion zu verhüten. (A. P. 1 573 596 vom 11/7. 1917, ausg. 16/2. 1926.)

FRANZ.

**John Edward Thornton**, London, *Herstellung einer nicht schmelzbaren Verbindung zwischen zwei nicht wasserbeständigen Kolloidflächen*, die photograph. oder mechan. mit einer oder mehreren Farben versehen worden sind, bei kinematograph. u. anderen Filmen, auf dünnen Filmen aus Celluloid oder anderer durchsichtiger, wasserbeständiger Grundlage, dad. gek., daß man beide Kolloidschichten mit einem fl. Verkittungsmittel, welches nach dem Tränken u. Trocknen schmelzbar bleibt, überzieht, dann die Filmstreifen mit der Überzugsseite aufeinander lagert, durch Wärme zum Haften bringt u. darauf das Kittmittel unschmelzbar macht. — Z. B. werden die Kolloidschichten der beiden kopierten Streifen geraut, mit der Lsg. eines Glycerin o. dgl. u. einen unschmelzbar machenden Bestandteil, wie Dichromat oder Aluminiumsalz enthaltenden Klebmittels überzogen u. nach Vereinigung durch Licht oder chem. Einw. fest verbunden. (D. R. P. 425 388 Kl. 57b vom 6/5. 1924, ausg. 24/2. 1926.)

KÜHLING.

**Grace Gustin und William J. Gustin**, Los Angeles, Californ., *Reproduziermittel für Zeichnungen, Drucke usw.*, bestehend aus Zucker, Carbonsäure, Terpentin u. Seife. (A. P. 1 582 136 vom 25/1. 1926, ausg. 27/4. 1926.)

KAUSCH.