

# Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II.

Nr. 5.

4. August.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Austin M. Patterson**, *Die Geschichte des Wortes „Alaun“*. Die Bezeichnung Alaun kommt von dem latein. Worte Alumen, welches generell eine zusammenziehende Substanz darstellt. Zunächst nur für  $Al_2(SO_4)_3$  angewandt, ging sie bald auf die K- u.  $NH_4$ -Verb. über, um später auch auf dem Kalialaun isomorphe Doppelsalze ausgedehnt zu werden. (Ind. and Engin. Chem. 18. 634—35. Yellow Springs [Ohio].) GRIMME.

—, *Dr. Julius Bertram*. Nachruf. (Ber. von SCHIMMEL & Co. 1926. 3 Seiten. Miltitz. Leipzig.) SPIEGEL.

**A. F.**, *Francis Robert Japp* †. Nekrolog für den am 8. Februar 1848 geb. u. am 1. August 1925 gest. Forscher FRANCIS ROBERT JAPP. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1008—20.) TAUBE.

**H. B. B.**, *Francis Jones* †. Biographie des am 22. Oktober 1925 verstorbenen Chemikers FRANCIS JONES. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1020—21.) TAUBE.

**Alfred Réé**, *Edmund Knecht* †. Nekrolog für den am 29. Januar 1861 geb. u. am 8. Dezember 1925 verstorbenen Chemiker EDMUND KNECHT. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1021—24.) TAUBE.

**W. Lash Miller**, *William Robert Lang* †. Biographie des am 20. November 1925 gest. Chemikers WILLIAM ROBERT LANG. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1024 bis 1025.) TAUBE.

**J. T. Hewitt**, *Frank George Pope* †. Nekrolog für den am 13. November 1867 geb. u. am 29. Oktober 1925 gest. Chemiker FRANK GEORGE POPE. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1025—27.) TAUBE.

**Ira D. Garard**, *Eine einfache Regel und Anordnung der Elemente*. Der Vf. ordnet die Elemente in einer Reihe auf Grund der Atomzahlen u. der Elektronenzahlen, die sich nach der Berechnungsweise von LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 868; C. 1919. III. 742) ergeben. Auch diese Anordnung reicht nicht aus, um alle seltenen Erden ohne gewisse willkürliche Annahmen in das System einzugliedern. (Journ. Chem. Education 3. 542—46.) GROSSMANN.

**Leason H. Adams**, *Chemie als ein Zweig der Mathematik*. Vf. weist auf Berührungspunkte zwischen Chemie u. Mathematik u. die steigende Notwendigkeit mathemat. Kenntnisse für den Chemiker hin. Nach einer Schilderung der histor. Entwicklung der chem. Wissenschaft legt Vf. dar, daß die chem. Symbole mathemat. Formulierungen darstellen, u. daß mit fortschreitender Entwicklung der physikal. Chemie auch die mathemat. Beziehungen immer mehr in den Vordergrund treten. Im einzelnen wird die Wichtigkeit geeigneter graph. Darst. von Versuchsergebnissen betont u. Beispiele hierfür angeführt; auf die Phasenregel u. die chem. Thermodynamik u. deren mathemat. Gesetzmäßigkeiten eingegangen u. noch die Wichtigkeit der klaren mathemat. Formulierung für die chem. Affinität u. die Atommechanik hervorgehoben. (Journ. Washington Acad. of Sciences 16. 266—76. Geophysical Lab.) FRANKENBURGER.

**Fr. Swarts**, *Die Atome im Molekül*. Zusammenfassender Bericht über die Entwicklung der atomist. Vorstellung in der Chemie von DALTON bis zu den neuesten Atommodellen von BOHR u. ihrer Ausbildung für die Chemie durch KOSSEL, LANGMUIR u. LEWIS. Vf. kommt zu dem Schluß, daß trotz aller Erfolge der modernen Atomphysik die

Chemie nie ein Teilgebiet der Physik werden kann, sondern ihr eigenes Arbeitsbereich behalten wird. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 11. 795—818. 1925.)

STEINER.

**A. Sommerfeld**, *Das periodische System, chemische Bindungen und Krystallstruktur*. Zusammenfassende Darst. der Beziehung zwischen der Elektronenanordnung in den Untergruppen der Elemente, den chem. Bindungen u. der Krystallstruktur der Verbb. (Nature 117. 793—95. München, Univ.)

JOSEPHY.

**Andreas Smits und Pieter Schoenmaker**, *Die Komplexität des festen Zustandes*. III. *Das Verhalten von reinem Schwefeltrioxyd*. II. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 2554; C. 1925. I. 1381.) Vff. setzen die Unterss. über die Eisform des  $SO_3$  fort. Der Dampfdruck der Fl. im inneren Gleichgewicht wird bis  $90^\circ$  bestimmt u. daraus berechnet: molekulare Sublimationswärme 11 900 cal., molekulare Verdampfungswärme 10 100 cal., molekulare latente Schmelzwärme 18 000 cal.,  $Kp_{-760}$   $44,8^\circ$ ; Troutonscher Quotient 31,8. Der Tripelpunkt liegt bei  $16,8^\circ$  u. 158,5 mm Hg. Dampfdruckmessungen an der niedrigschm. Asbestform im inneren Gleichgewicht ergeben folgende therm. Daten: molekulare Sublimationswärme 13 000 cal., molekulare Schmelzwärme 2900 cal., Tripelpunkt  $32,5^\circ$  bei 398 mm Hg. Die intensiv getrocknete, niedrigschm. Asbestform kann nicht aus der intensiv getrockneten Eisform gewonnen werden; das intensive Trocknen der niedrigschm. Asbestform selbst erfordert sehr lange Zeit. Durch wiederholte Vakuumdest., wobei sich das Destillationsgefäß auf Zimmertemp. befindet u. das Kondensationsgefäß durch fl. Luft gekühlt wird, kann die Eisform ohne besondere Trocknung fast vollständig in die vollkommen trockene hochschm. Asbestform verwandelt werden. Diese hat bei Zimmertemp. einen sehr geringen, zeitlich konstanten Dampfdruck (d. h. sehr langsame Einstellung des inneren Gleichgewichts), bei höheren Temp. (über  $30^\circ$ ) steigt der Dampfdruck mit der Zeit erst schnell, dann immer allmählicher an u. nähert sich asymptot. dem Gleichgewichtswert. Wird nach längerem Stehen bei höherer Temp. ein Teil abdest., so ist der Dampfdruck des Rückstandes bedeutend geringer, steigt aber wieder an, d. h. es wird aus einer weniger flüchtigen eine leichter flüchtige Substanz gebildet. Aus den Dampfdruckkurven der hochschm. Asbestform im inneren Gleichgewicht ergibt sich: molekulare Sublimationswärme 16 300 cal., molekulare latente Schmelzwärme 6200 cal., Tripelpunkt  $62,2^\circ$  bei 174,3 cm Hg. Durch intensive Trocknung konnten Präparate mit sehr niedrigem Dampfdruck u. FF. bis  $33^\circ$  über dem n. Wert erhalten werden, beim Schm. steigt dann der Dampfdruck außerordentlich stark. — Die hochschm. Asbestform wird als ein Mischkrystall aus mindestens 2, in Flüchtigkeit u. F. erheblich verschiedenen Pseudokomponenten aufgefaßt. Vff. besprechen die Gleichgewichte zwischen den Formen der  $SO_3$  vom Standpunkt ihrer Theorie der *Allotropie*. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1108 bis 1127. Amsterdam, Univ.)

KRÜGER.

**Gerhard C. Schmidt**, *Binäre Gemische*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 99. 71. 101. 286; C. 1922. I. 617. III. 904.) Vf. unterwirft die Dolezaleske Theorie der binären Gemische (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 727. 71. 191; C. 1909. I. 57. 1910. I. 982) u. die Arbeit von DEUTSCHMANN (Diss. Berlin 1911) einer Kritik u. kommt zum Ergebnis, daß durch passende Wahl der Rkk. sich stets erreichen läßt, daß die Dolezaleschen Formeln die gemessenen Partialdruckkurven wiedergeben; aber bevor auf irgendeine andere Weise bewiesen ist, daß diese der Rechnung zugrunde gelegten Rkk. u. nur diese der Wirklichkeit entsprechen, ist die Theorie nicht bewiesen. — Es wird die Genauigkeit der in den früheren Arbeiten des Vf. (s. o.) beschriebenen Methoden angegeben, auf die mangelhafte Reinheit der Substanz als die Hauptfehlerquelle bei den Messungen hingewiesen u. ein umfangreiches experimentelles Material gebracht. Mischungswärmen, Volumänderungen beim Mischen, spezif. Wärme, D., ferner Dampfdrucke der Gemische (Isothermen) sind für verschiedene Mischungsverhältnisse folgender binären Gemische angegeben: *Benzol-Äthyläther*, *Toluol-Tetra-*

chlorkohlenstoff, Äthylalkohol-Methylalkohol, Äthylacetat-Methylacetat, Benzol-Toluol, Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, Benzol-Äthylacetat, Äthylacetat-Amylacetat, Methylalkohol-Propylalkohol, Äther-Äthylacetat, Benzol-Chloroform, Toluol-Schwefelkohlenstoff, Benzol-Essigsäure, Benzol-Methylacetat, Schwefelkohlenstoff-Chloroform, Benzol-Schwefelkohlenstoff, Benzol-Methylalkohol, Benzol-Propylalkohol, Aceton-Schwefelkohlenstoff, Chloroform-Aceton, Äther-Chloroform. — Bei der Prüfung der Dolezalekschen Theorie auf Grund dieses Materials stellten sich mehrere Unstimmigkeiten u. Widersprüche heraus, u. es erwies sich z. B., daß aus der Geradlinigkeit der Dampfdruckkurven sich nichts über den Molekularzustand der reinen Fl. schließen läßt u. daß keine Beziehungen zwischen Mischungswärmen u. Volumänderungen, wie auch zwischen letzteren und dem Verlauf der Dampfdruckkurven bestehen. Es ergibt sich doch eine Regelmäßigkeit: Ist die Dampfdruckkurve konkav, so wird Wärme gebunden, ist sie konvex, so wird Wärme frei; wahrscheinlich zeigen die konkaven Kurven eine Dissoziation der assoziierten Fl. u. die konvexen eine Verbindungsbildung an. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 221—53. Münster i. W.)

ANDRUSSOW.

A. Arbusow, Über die nicht umkehrbaren endothermischen chemischen Prozesse. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3301; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 637; C. 1907. II. 891.) In der Verseifung der Ketale sieht der Vf. einen seltenen Fall einer nicht umkehrbaren Rk. von stark ausgeprägtem endotherm. Charakter; dieses steht in vollem Widerspruch zu dem Prinzip der maximalen Arbeit von BERTHELOT. Die Wärmetönung beträgt für das Acetal des Acetons —4,51 cal auf Grammol. Auf kalorimetr. Wege wurde der Einfluß der Natur der Ketalradikalen, wie der Natur u. der Masse der Katalysatoren Säuren auf die Verseifungsgeschwindigkeit untersucht. Wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Wasserstoffionen können diese Rkk. zur Best. der chem. Aktivität der Säuren dienen. Gegen schwache Alkalien sind die Ketale verhältnismäßig stabil. Es wurden eine Reihe von Ketalen hergestellt u. in einer Tabelle die wichtigsten Daten (Kp., spezif. Gew., Ausbeute, Wärmetönung) für die *Acetale des Acetons, Methyläthylketons, Methylpropylketons, Methylisopropylketons, Methylbutylketons, Äthylpropylketons, Methylisobutylketons* u. *Dipropylketons* gebracht. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 209—20. Kasan, Univ.)

ANDRUSSOW.

Georg-Maria Schwab und Erich Pietsch, Thermische Spaltung von Methan am Glühdraht. Durch mehrfache fraktionierte Dest. mittels fl. Luft gereinigtes Methan wurde unter einem Anfangsdruck von  $4-6 \cdot 10^{-2}$  mm Hg in einen auf Hochvakuum gebrachten Glaskolben, in dem sich ein einseitig mit Erdalkalioxyd bedecktes u. durch Wechselstrom auf bestimmte Temp. erhitztes Platinband befand, eingefüllt. Der Zeitverlauf des heterogenen Zerfalls des Methans in C u. H<sub>2</sub> wurde mit einem McLeod-Manometer verfolgt. Die qualitativen Vorverss. zeigten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit streng proportional der ersten Potenz des Methanpartialdrucks ist; dieses deutet darauf hin, daß die freien CH<sub>3</sub>-Moll. nur bei Stoß auf den Glühdraht, nicht aber bei Zusammenstoßen miteinander zerfallen. Die aus den Versuchsdaten berechneten Stoßausbeuten konnten durch die Arrheniussche Formel in ihrer Temperaturabhängigkeit dargestellt werden [ $\log E = 4,55 - 12\,000/T'$ ; Bereich der Messungen 1100 bis 1278°]; bei 1200° unterliegt etwa jede 10<sup>4</sup>-te Methanmolekel, die den Glühdraht erreicht, der Spaltung. Aus dem Temp.-Koeffizienten der Stoßausbeute wurde die Aktivierungswärme der Rk. zu 55 000—60 000 cal berechnet, u. aus diesem Wert geschlossen, daß der Primärvorgang zu fester Kohle u. molekularem Wasserstoff führt, was nur an festen Oberflächen möglich ist; für die homogenen Gasrkk. reicht die gefundene Aktivierungswärme nicht aus. In ausführlichen theoret. Betrachtungen wird gezeigt, daß zur Erklärung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten außer der Translationsenergie des CH<sub>3</sub>-Moleküls auch die der getroffenen Atome des Glühdrahts oder die Rotationsenergie der CH<sub>3</sub>-Moll. mit herangezogen werden müssen. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 189—208. Berlin, Würzburg.)

ANDRUSSOW.

**C. N. Hinshelwood** und **W. K. Hutchison**, *Eine homogene monomolekulare Reaktion — die thermische Zersetzung von Aceton im gasförmigen Zustand*. Vff. suchen nach einer, dem therm. Zerfall des  $N_2O_5$  analog homogen monomolekular verlaufenden Gasrk. u. finden für den Zerfall von gasförmigem Aceton einen derartigen Reaktionsverlauf. Die Geschwindigkeiten werden zwischen 500 u. 600° in Quarzgefäßen gemessen, indem die Druckänderungen im Gasraum bestimmt werden. Unabhängig von seiner Konz. ist der pro Zeiteinheit sich zersetzende Bruchteil des Acetondampfes eine konstante Größe; sowohl Vergrößerung der Gefäßwand als auch Zuzusammen anderer Gase (CO) ändert hieran nichts. Nach Anbringen einer Korrektur, welche den Einfluß sekundärer Zers. der primären Zerfallsprodd. auszuschalten gestattet, läßt sich die Geschwindigkeitskonstante errechnen. Eine Analyse der Rk. Prodd. läßt erkennen, daß der Zerfall der  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ -Molekel hauptsächlich zu gesätt. KW-stoffen ( $CH_4$ ),  $H_2$ , CO u. geringeren Mengen von  $C_2H_4$  u.  $CO_2$  führt. Aus dem Temp.-Koeffizienten errechnet sich die Aktivierungswärme zu  $68,500 \pm 500$  cal., die Geschwindigkeit selbst läßt sich mittels der Gleichung:  $\ln K = 34,95 - 68500/RT$  darstellen. Vf. kommt auf Grund der Feststellung, daß der Ausdruck  $E/RT$  ( $E =$  Aktivierungswärme) sowohl für bimolekulare als auch monomolekulare Rkk. gleiche Größenordnung besitzt, zu der Ansicht, daß der Reaktionsmechanismus in all diesen Fällen der gleiche ist. So hat für den  $N_2O_5$ -Zerfall dieser Bruch bei 328° absol. den Wert 38, für den  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ -Zerfall bei 835° absol., bei welcher Temp. die Gesamtgeschwindigkeit denselben Wert besitzt wie die erstere Rk. bei 328° absol., den Wert 41,4. Vf. diskutiert hierauf die bisher vorgeschlagenen Deutungen des Reaktionsverlaufes homogener monomolekularer Umsetzungen, vor allem die „Strahlungstheorie“ u. die Theorie der „Kettenreaktionen“ (CHRISTIANSEN) sowie die Ansichten von LINDEMANN (PERRIN). Er kommt zu dem Schluß, daß Übertragung der Aktivierungswärme durch Stöße sich zu langsam vollzieht, um die beobachteten Geschwindigkeiten zu erklären, u. daß andererseits über die Geschwindigkeit einer Energieübertragung in der Form von Strahlung wenig bekannt ist. Die Durchrechnung ergibt für die Annahme mechan. Stoßübertragung der Aktivierungswärme, daß die tatsächlich reagierenden Molekeln  $10^5$  mal mehr sind als die durch Stoß in derselben Zeit aktivierbaren. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 111. 245—57. Oxford.) FRBU.

**D. Balarew**, *Zur Kenntnis der Reaktionen im festen Zustande*. VI. (V. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 145. 117; C. 1925. II. 1005.) Es wurden die Arbeiten von TAMMANN, WESTERHOLD, GARVE, KORDES u. KALSING über die Rk. zwischen pulverförmigen Stoffen nachgeprüft u. gefunden, daß dieselben keine reinen Rkk. zwischen zwei Krystallarten sind. In den Systemen  $CaO-WO_3$ ,  $CaO-MoO_3$  u.  $BaO-MoO_3$  werden die Rkk. durch lokale Überhitzung über den F. einer Komponente eingeleitet u. setzen sich dann durch das ganze Gemisch hindurch fort. Einen großen Einfluß auf die Rk.-Temp. hat dabei die Dichtigkeit des Pulvers, so verläuft die Rk. zwischen  $CaO$  u.  $WO_3$ , welche einfach gemischt sind, bei 850—1200°, bei einem stark gepreßten Gemenge aber schon bei 420—840°. Bei anderen untersuchten Rkk. tritt z. T. bereits Dissoziation, ( $CdS$ ,  $CuS$ ), ein, z. T. besitzen die Komponenten bei der Reaktionstemp. erhebliche Dampfspannung. Es scheint aus diesen Gründen sicher, daß die betrachteten Rkk. zwischen pulverförmigen Stoffen keine reinen Rkk. von festen Stoffen sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 184—90. Sofia, Univ.) ENSZLN.

**Lothar Nordheim**, *Zur Theorie der Anregung von Atomen durch Stöße*. Es wird eine Korrespondenzbeziehung zwischen den mechan. Störungen u. den Wahrscheinlichkeiten von Quantensprüngen beim Stoß von Atomen aufgestellt u. rechner. durchgeführt. Die so gewonnene Theorie vermag qualitativ viele Beobachtungsergebnisse befriedigend wiederzugeben. (Ztschr. f. Physik 36. 496—539. Göttingen, Univ.) CASS.

**W. Herz**, *Beziehungen des Nullpunktsmolvolums zu anderen Eigenschaften*. Ausgehend von einem Zusammenhang zwischen Nullpunktsvol. u. krit. Koeffizienten

(vgl. LORENZ u. HERZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 141. 375; C. 1925. I. 1930) stellt Vf. einfache Beziehungen zwischen dem Nullpunktsvol.  $V_0$  einerseits, der Verdampfungswärme  $L$ , bzw. der molekularen Siedepunkterhöhung  $c$ , bzw. der Capillarkonstanten  $a$ , bzw. der Differenz der spezif. Wärmen andererseits auf. Diese Relationen:

$$\begin{aligned} 1. L &= 5,7 T_s/V_0 d_k; & 2. V_0 &= 4,275 c/T_k d_k \\ 3. a &= 0,31464 T_s/V_0 d_k; & 4. C_p - C_v &= 0,50595/V_0 d_k \end{aligned}$$

( $T_s = \text{Kp.}$ ;  $d_k = \text{krit. D.}$ ;  $T_k = \text{krit. Temp.}$ ) werden durch eine Anzahl von ausgerechneten Beispielen belegt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 269—72. Breslau, Univ.) JOSEPHY.

**S. Mokuschin**, Die Molekulardurchmesser beim Siedepunkte. Die früher vom Vf. aufgestellte Formel zur Berechnung des Moleküldurchmessers  $d$  beim Kp. aus der Oberflächenspannung (vgl. Philos. Magazine [6] 48. 765; C. 1925. I. 328) wird in die Gleichung  $d = k \sqrt{M/d_s}$  umgeformt, worin  $M$  das Mol.-Gew.,  $d_s$  die D. beim Kp. u.  $k_s$  eine Konstante bedeutet, die gleich  $1,79 \times 10^{-8}$  ist. Auf Grund dieser Formel berechnen sich die Molekulardurchmesser (angegeben als  $d \cdot 10^{-8}$  cm) wie folgt: Ar 5,7; Br<sub>2</sub> 6,7; Cl<sub>2</sub> 6,5; F<sub>2</sub> 5,7; He 5,7; J<sub>2</sub> 7,3; Na 5,6; P 7,8; O<sub>2</sub> 5,5; N<sub>2</sub> 5,8; NH<sub>3</sub> 5,2; CO<sub>2</sub> 5,5; CO 6,1; Bzl. 7,9; CCl<sub>4</sub> 8,4; Chlorbenzol 8,7; CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 8,4; Ae. 8,4; Äthylpropionat 8,9; CS<sub>2</sub> 7,2; n-Hexan 9,3; Toluol 8,8; o-Xylol 9,4; Äthylbenzol 9,4; Mesitylen 9,9; Chlf. 7,9; Brombenzol 8,8. Die so berechneten Molekulardurchmesser stimmen mit denjenigen, die nach anderen Methoden bestimmt worden sind, überein, nur die Werte für Moleküldurchmesser, die nach der Viscosität der Gase berechnet worden sind, sind bedeutend kleiner als die nach der Formel des Vf.s berechneten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 273—75. Swerdlowsk, Physikal.-chem. Lab. d. Uralien Polytechn. Inst.) JOS.

**Erwin Birk** und **Wilhelm Biltz**, Über Molekular- und Atomvolumina. X. Volumina einiger komplexer Kobaltsalze. (IX. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. 20; C. 1926. I. 1498.) Aus dem Versuchsmaterial der Vff. folgt, daß die komplexen Kobaltverbind. u. die entsprechenden Kobaltverbind. entweder gleichräumig sind; oder es sind, wenn das nicht der Fall ist, die Voll. additiv aus den Nullpunkträumen zusammengesetzt. Zur ersten Klasse gehören hier die Salze einwertiger u. nicht allzu großer Anionen, zur zweiten Klasse Salze mit zweiwertigen Anionen u. die  $\beta$ -Naphthalinsulfonate mit zwar einwertigem, aber extrem großem Anion. Für das Vol. des F wird 7,5, für HF 7,7 gefunden. —  $\text{Co}^{\text{II}}\text{F}_2$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 4,460, Mol.-Vol. 21,74), durch langdauerndes Erhitzen im Vakuum aus Kobaltofluoridtetrahydrat, welches Vff. aus Kobaltcarbonat u. wss. HF erhielten, entgegen den Angaben von G. L. CLARK u. H. K. BUCKNER (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 230; C. 1922. III. 21), welche auf nassem Wege ein Trihydrat erhalten haben. — (Mit E. Rahlfs.)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{F}_2$  (D.<sup>0</sup><sub>4</sub> 1,595, Mol.-Vol. 125,5), durch Extraktion des Tetrahydrates mit fl. NH<sub>3</sub>; das von CLARK u. BUCKNER (l. c.) beschriebene fl. Hexaminkobaltofluorid wurde nicht erhalten. —  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{F}_3 \cdot 6\text{HF}$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,97, Mol.-Vol. 171,7), durch Fällen der Lsg. des Hexaminkobaltohydroxydes bei 0° mit 40%ig. HF. Neutralisiert man dagegen die Hydroxydls. genau mit HF, so entsteht das II. neutrale  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{F}_3$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,74, Mol.-Vol. 125,4), weinrote Krystalle. — Entsprechend erhielten Vff.  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_3$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,706, Mol.-Vol. 127,9), hieraus fällt 50%ig. HF u. A.  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_3 \cdot 6\text{HF}$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,938, Mol.-Vol. 174,5). —  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CNS})_2$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,955, Mol.-Vol. 89,6);  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6](\text{CNS})_2$  (D.<sup>-32</sup><sub>4</sub> 1,276, Mol.-Vol. 217,3);  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6](\text{CNS})_3$  (D.<sup>-32</sup><sub>4</sub> 1,537, Mol.-Vol. 218,2);  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6] \cdot (\text{NO}_3)_2$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,476, Mol.-Vol. 193,2);  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,804, Mol.-Vol. 192,5). —  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,598, Mol.-Vol. 225,4);  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 2,048, Mol.-Vol. 224,4). — Die  $\beta$ -Naphthalinsulfonate (vgl. EPHRAIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 965; C. 1921. III. 221) fielen aus der Lsg. der entsprechenden Chloride mit  $\beta$ -naphthalinsulfosaurem Na oder der freien Säure zunächst als Hydrate  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,591, Mol.-Vol. 365,4) bzw.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Bei 140° wurde

das W. entfernt:  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,583, Mol.-Vol. 299,0);  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,408, Mol.-Vol. 408,7);  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,414, Mol.-Vol. 553,4). —  $\text{Co}^{\text{II}}\text{SO}_4$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 3,791, Mol.-Vol. 40,90);  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,654, Mol.-Vol. 155,5);  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,797, Mol.-Vol. 339,8). —  $\text{Co}^{\text{II}}\text{C}_2\text{O}_4$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 3,021, Mol.-Vol. 48,7), hieraus durch fl.  $\text{NH}_3$  u. durch tensimetr. Abbau  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{C}_2\text{O}_4$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,505, Mol.-Vol. 165,6);  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,593, Mol.-Vol. 368,1) wird als Tetrahydrat aus der Lsg. des Chlorides mit Ammoniumoxalat gefällt. — Aus  $\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 2,769, Mol.-Vol. 184,6) bei 200°  $\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 2,587, Mol.-Vol. 141,8), wird von trockenem  $\text{NH}_3$  auch unter Druck nicht angegriffen. Dagegen ist frisch gefälltes  $\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$  ll. in konz.  $\text{NH}_3$ -W., hieraus fällt A. ein blaues Öl, welches zu dunkelblauen Krystallschuppen erstarrt:  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{PO}_4$  (D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,864, Mol.-Vol. 137,4). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 115—25. Hannover, Techn. Hoohsch.) ULMANN.

**F. Wratschko**, *Zahlenmäßige Beziehungen zwischen der Dichte und der chemischen Konstitution flüssiger Stoffe*. Vf. stellt folgendes Gesetz auf: „Die D. einer jeden Fl. von einheitlicher chem. Zus. ist (auf W. als Einheit bezogen) gleich dem Mol.-Gew. dividiert durch die sechsfache Summe aus der Anzahl der Atome u. einer Variablen, die für alle Glieder einer homolog. Reihe durch dieselbe Gleichung ausgedrückt werden kann“. (Pharm. Presse 31. 187—90.) ROJAHN.

**E. Moles**, *Das Gesetz von der Additivität der Molekularvolumina in kristallinischen anorganischen Verbindungen*. (Vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 557. 23. 524; C. 1926. I. 2527.) Vf. dehnt seine früheren Unters. auf das *Pyridin* u. das *Äthylendiamin* in anorgan. Verbb. aus. Pyridin hat beim absol. Nullpunkt das Mol.-Vol. 65 cem; aus anorgan. Komplexverbb. folgt im Mittel 65,4; für das Äthylendiamin ist das Mol.-Vol. bei  $-273^\circ$  55, in anorgan. Komplexverbb. im Mittel 56 cem. Das Gesetz von W. BILTZ gilt also auch hier; Vf. stellt die bisher gefundenen Mol.-Voll. tabellar. zusammen. — Bei den *Chlorosäuren* stimmt die Regel von ENGEL, daß Chloride, die keine Hydrate bilden können, wie  $\text{SbCl}_3$  u.  $\text{BiCl}_3$ , die Gruppe  $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu addieren vermögen: Die dabei auftretende Kontraktion ist für alle Chlorosalze die gleiche (0,9—1,0 cem). — Vergleicht man die Mol.-Voll. der *Octahydrate der dreiwertigen Sulfate der seltenen Erden* mit den Daten für die *18-Hydrate ihrer Äthylsulfate*, so ergibt sich für die Differenz  $3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  eine fast konstante Differenz (Y bis Yt) von 468, während sich aus den Mol.-Voll. von  $3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$  u. von  $10\text{H}_2\text{O}$  beim absol. Nullpunkt  $324 + 145 = 469$  berechnet; die größten Abweichungen treten beim La u. Er auf, wozu zu bemerken ist, daß das Lanthansulfat mit  $9\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert. — Die Differenz der Mol.-Voll. der Sulfate u. der Chloride der seltenen Erden auf je 1 Atom Metall bezogen, berechnet sich zu 67, gefunden ist 60—66,5. Hingegen sind die Abweichungen beim Vergleich der Doppelnitrate mit Mg u. der Äthylsulfate (Differenzen  $-1$  bis  $+62$ ), wie schon früher konstatiert, nicht zu erklären. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 24. 199—209. Madrid, Lab. de Invest. fis.) W. A. R.

**G. E. Muchin** und **G. P. Faermann**, *Diffusionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel*. Die Diffusionskoeffizienten von *Essigsäure* u. *Anilin* in *Alkohol*, *Benzol*, *Acetonitril* u. deren binären Gemischen (50% nach Gewicht) wurden nach OEHOLMS Methode (Ztschr. f. physik. Ch. 50. 309. 70. 378; C. 1905. I. 322. 1910. I. 1317) bestimmt u. nach der Tabelle von KAVALKI (Ann. der Physik 59. 637) berechnet. Die Analyse der Schichten wurde bei den Verss. mit Essigsäure durch Titration mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  durchgeführt, bei den Verss. mit Anilin refraktometr. — Die erhaltenen Resultate sind in Tabellen zusammengefaßt u. mit den Viscositäten der Lösungsm. verglichen; die Viscositäten von Acetonitril u. obenerwähnten Lösungsmittel-mischungen wurden neu bestimmt:  $\eta_{16,1} \cdot 10^{-4} = 39,1$  für  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $\eta_{15,5} \cdot 10^{-4} = 99,7$  für  $\text{C}_6\text{H}_6$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  $\eta_{16,9} \cdot 10^{-4} = 62,8$  für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  u.  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $\eta_{17,5} \cdot 10^{-4} = 45,75$  für  $\text{C}_6\text{H}_6$  u.  $\text{CH}_3\text{CN}$ . — Die Formel von EINSTEIN (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 235;

C. 1908. I. 1870), die eine Proportionalität zwischen Viscosität u. Diffusionskonst. verlangt, ist nicht anwendbar, da in ihr der Einfluß der chem. Natur des Lösungsm. (Veränderung des molekularen Zustands, Solvatbildung) nicht berücksichtigt ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 180—88. Charkow, Ukraine.) ANDRUSSOW.

M. Volmer und A. Weber, *Keimbildung in übersättigten Gebilden*. Die Lehre von der Phasenbildung aus metastabilen Zuständen, wie sie von OSTWALD begründet, von TAMMANN gefördert u. neuerdings wieder von HABER zum Gegenstand der theoret. Erörterung gemacht wurde, befand sich trotz dieser Bemühungen bisher noch immer im Stadium der beschreibenden Naturwissenschaft. Im Anschluß an Gedankengänge von GIBBS suchen die Vff. die Gesichtspunkte zu gewinnen, die auch dieses Gebiet, u. zwar vom Standpunkt der Thermodynamik u. der Schwankungslehre der mathemat. Behandlung zugänglich machen.

Die für diese Theorie charakterist. Größe ist die Keimbildungsarbeit  $W$ , welche gegen die Grenzflächenkräfte aufgewendet werden muß, um aus der metastabilen Phase ein mit ihr im Gleichgewicht befindliches Tröpfchen oder Kryställchen, den „Keim“, zu erzeugen. Im Fall der Tropfenbildung ist  $W = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma$ , wo  $\sigma$  die Oberflächenspannung bedeutet u. der Radius  $r$  vermöge der Helmholtz-Thomson'schen Gleichung mit der „Übersättigung“  $\ln p_r - \ln p_\infty$  zusammenhängt. Wächst ein Teilchen über die Kerngröße hinaus, so wird die Übersättigung aufgehoben. Daher ist  $W$  das Maß für die Stabilität des übersättigten Gebildes. Mit steigendem  $p_r$  nimmt  $W$  proportional dem reziproken Quadrat der „Übersättigung“ unbegrenzt ab. Für  $p_r = p_\infty$  wird  $W = \infty$ . Grenzt an die metastabile Phase  $a$  ein Fremdkörper  $b$ , welcher als Unterlage für neue Keime  $c$  dienen kann, so vermindert sich die Keimbildungsarbeit um den von den Adsorptionskräften geleisteten Beitrag auf:

$$W = \frac{1}{3} \{ \sigma_{ac} f_{ac} + \sigma_{bc} f_{bc} - \sigma_{ab} f_{ab} \}.$$

So kann die Stabilität eines Systems aus zwei Phasen, die bzgl. einer Komponente übersättigt sind, Null werden, wenn die Grenzfläche dieser beiden Phasen durch die zu bildende neue Phase völlig benetzbar ist.

Die Keimbildungsarbeit steht nun in einer durch die Statistik vorgeschriebenen Beziehung zu der Häufigkeit, mit der die Keimbildung in einem metastabilen, hinreichend großen, abgeschlossenen System infolge der natürlichen Energieschwankungen freiwillig erfolgt. Diese Gesetzmäßigkeit (unter Verzicht auf die größte erreichbare Strenge) wird am Beispiel der Tropfenbildung aufgewiesen, wodurch die Methode zur allgemeinen Behandlung der großen Gruppe der bisher nicht einheitlich erklärten Kondensationserscheinungen vorgezeichnet wird. Hierbei spielt die Arbeit  $W$  eine ähnliche Rolle wie die Aktivierungswärme in der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit. Das relative Maß für die in der Zeiteinheit gebildeten Keime verschiedener Ausdehnung u. Form wird durch eine  $e$ -Funktion gegeben, deren Exponent  $W/kT$  ist, worin  $k$  die Boltzmann'sche Konstante u.  $T$  die absol. Temp. bedeutet.

Für diese neue Auffassung der Überschreitungserscheinungen ist gegenüber der bisher geltenden Lehre die Hinfälligkeit des Begriffes der „metastabilen Grenze“ kennzeichnend. Die Prüfung dieser Theorie wird an einem reichen, z. T. neuen Beobachtungsmaterial vorgenommen. Eine Reihe früher schwer deutbarer Tatsachen finden ihre zwanglose Erklärung, andere vermeintlich gelöste Fragen erfordern erneute Bearbeitung. Wegen näherer Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 277—301. Berlin, Techn. Hochsch.) CASSEL.

Waldemar M. Fischer, *Studien an übersättigten Lösungen*. II. *Die übersättigten Lösungen des Magnesiumoxalates und die Oxalattrennung von Calcium und Magnesium*. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 145. 311; C. 1925. II. 1125.) (Vers. mit Alma Steikmann u. Anna Dambrowski.) Vf. weist nach, daß die Trennung des Ca vom Mg nach der Oxalatmethode vollständig exakt ist u. sich besonders für die Trennung kleiner Ca-Mengen von größeren des Mg eignet. Es wurden die Stabilitätsverhältnisse

der übersätt. Lsgg. des *Magnesiumoxalates*, welche durch Vermischen von Ammonoxalat u.  $MgCl_2$ -Lsgg. entstehen, untersucht. Die bis vierfach übersätt. Magnesiumoxalat-lsgg. sind bei Zimmertemp., im Gegensatz zu den höher übersätt., fast unbegrenzt haltbar. Alle übersätt. Lsgg. sind bei der Siedetemp. der Lsg. instabil. Durch Alizarinbordeaux, sowie durch Diamantfuchsin lassen sich die übersätt. Lsgg. bei Zimmertemp. noch weiter stabilisieren. — Bei der Trennung des Ca vom Mg nach der Oxalatmethode findet kein Mitreißen des Magnesiumoxalates statt, wenn die Zugabe des Fällungsmittels  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  langsam bei  $70-80^\circ$  erfolgt u. dessen Menge so bemessen wird, daß nicht höher als wie vierfach übersätt. Lsgg. des Magnesiumoxalates entstehen können. *Calciumoxalat* gehört zu den sich langsam ausscheidenden Stoffen, besonders in neutraler Lsg., weshalb die Filtrierung besonders kleiner Calciumoxalatenmengen erst nach einigen Stunden zu erfolgen hat. Durch verd.  $NH_3$  wird die Ausscheidungsgeschwindigkeit bedeutend vergrößert, durch Alizarinbordeaux verzögert. In Lsgg. von  $MgCl_2$ , welche mehr wie 0,15 g Mg in 200 ccm oder die 0,0308 molar sind, ist das Calciumoxalat merklich löslich. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 62—76. Riga, Univ.)

ULMANN.

A. Hantzsch, *Optische und chemische Untersuchung der Lösungen von Alkalihaloiden und Halogenwasserstoffen*. Die Alkalihaloide werden durch Übergang in wss. Lsg. opt. wesentlich verändert u. nehmen in Lsg. auch chem. eine Sonderstellung gegenüber den Alkalisalzen aller starken Sauerstoffsäuren ein. In festem Zustande sind sie sämtlich durchlässig, im Gegensatz zu den homogenen Säuren, deren Absorption symbat mit ihrer Acidität in der Reihenfolge  $HCl < HBr < HJ$  steigt. Verunreinigungen in NaCl täuschen eine selektive Absorption vor. Nach Entfernung von Spuren  $Cl_2$  erwies sich NaCl als opt. durchlässig. Wss. HCl ließ sich viel schwerer zur opt. Konstanz bringen. Vf. vermutet, daß Trichlorwasserstoffsäure die selektive Absorption bewirkt, die nach Schütteln der Säure mit molekularem Ag u. Dest. vollkommen verschwindet. Auch *Lithiumchlorid* zeigt in einer mit durchlässiger HCl bereiteten Lsg.  $LiCl, 5,1 H_2O$  keine selektive Absorption. Die Unters. von klaren *KBr-* u. *KJ-*Krystallen hatte das überraschende Ergebnis, daß auch diese Salze in festem, homogenem Zustand durchlässig sind. Es tritt also beim Lösen in W. „Solvatochromie“ auf, die bei den wss. Lsgg. der Alkalihaloidsalze verschieden stark ist u. in der Reihenfolge  $MeCl, n H_2O < MeBr, n H_2O < MeJ, n H_2O$  steigt. Die Absorption ist aber viel schwächer als die der homogenen Säuren u. bei den K- u. Na-Salzen entgegen den Literaturangaben nicht selektiv. Die Absorption der Lsgg. der Bromide u. Jodide wird mit der der Lsgg. von HBr bezw. HJ schon bei mäßiger Verdünnung ident. W. wirkt also als Lösungsm. auf HBr u. HJ so stark hypsochrom u. auf MeBr u. MeJ so stark bathochrom, daß die großen opt. Unterschiede zwischen den stark absorbierenden Wasserstoffverb. u. ihren gar nicht absorbierenden Alkalisalzen in wss. Lsg. verschwinden; durch die opt. nivellierende Wrkg. des W. entstehen Lsgg. von mittelstarker Absorption. Die opt. Identität der Säure- u. Salzlsgg. wird chem. dadurch hervorgerufen, daß die homöopolaren Wasserstoffverb.  $XH$  durch W. hypsochrom primär in Hydroxoniumsalze  $X[H_3O]$  übergehen, während der bathochrome Effekt bei der Lsg. der durchlässigen heteropolaren Salze dadurch entsteht, daß die in festem Zustand nicht absorbierenden Halogenionen sekundär in absorbierende Aquoionen übergehen. Die opt. Wrkg. des W. verläuft jedoch nicht proportional der Konz., da die konzentriertesten Lsgg. wie auch die des verflüssigten Salzes  $CaBr_2 + 6 H_2O$  am stärksten absorbieren. Der Lösungsvorgang der Alkalihaloide vollzieht sich wahrscheinlich über die Bldg. von wasserarmen Hydraten vom Typus  $Me \leftarrow (OH)_n \rightarrow X$ , die bei Wasserüberschuß schließlich in die wasserreichsten, am schwächsten absorbierenden Aquosalze  $[Me(OH_2)_n][[(OH_2)_mX]$  übergehen.

Bei Anwesenheit von  $SO_2$  wird die Absorption durch B. anionischer Komplexe vom Typus  $[(OH_2)_nX(SO_2)_m]^-$  so gesteigert, daß dieser Effekt auch bei den Chloriden

nachweisbar ist; hierdurch bestätigt sich die Annahme, daß das Chlorion, wenn auch dessen Hydratation wegen seiner Durchlässigkeit opt. nicht direkt nachgewiesen werden kann, ebenfalls gleich dem Jod- u. Bromion Aquoionen bildet. Im Gegensatz zu diesem Verh. der Alkalihaloide bleiben die Alkalisalze der durchlässigen Sauerstoffsäuren in Lsg. durchlässig. Auch die starke Selektivabsorption des Nitrations u. der verflüssigten Gemische von Alkalinitraten wird in wss. Lsg. so wenig durch Hydratation verändert, daß dies durch die Absorptionsmethode nicht nachweisbar ist. — Der opt. Sonderstellung der Alkalihaloide entspricht auch ihre chem. Sonderstellung hinsichtlich ihrer besonders großen „Neutralsalzwirkg.“ Durch den verstärkenden Einfluß auf die sogen. katalyt. Wirkg. von HCl, HBr u. HJ infolge ihrer wasserentziehenden Wirkg. unterscheiden sie sich von den Salzen der Sauerstoffsäuren. Dies gilt für ihr Verh. bei der Diazospaltung u. in noch höherem Grade bei der Verseifung von Carbonsäureestern. Bei dieser letzten Rk. — untersucht wurde die Verseifung des *Äthylformiats* — ist die positiv katalyt. Wirkg. der Neutralsalze überhaupt nur bei den Haloidsalzen vorhanden, da die Salze der Sauerstoffsäuren,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ , hier umgekehrt als Reaktionsverzögerer wirken. Die drei Halogenwasserstoffe wirken bei der Esterverseifung in der Reihenfolge  $\text{JH} < \text{BrH} < \text{ClH}$ , wohl deshalb, weil bei der Esterkatalyse als Zwischenprodd. keine Salze, sondern homöopolare Additionsprodd. vom Typus der Orthocarbonsäure entstehen.

Die Unters. der Leitfähigkeiten u. Zähigkeiten konz. Lsgg. ergibt Anhaltspunkte über die quantitative Zus. der Hydrate in Haloidsalzlsgg. Danach bestehen folgende Hydrate als Aquosalze:  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KSCN} + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBr} + 8\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{NaJ} + 8\text{H}_2\text{O}$ . Auch in den Lsgg. der Halogenwasserstoffe sind bestimmte Hydrate chem. nachweisbar. So ist in einer Salzsäure  $\text{ClH} + 4\text{H}_2\text{O}$  das gesamte W. chem. gebunden. Die bei  $110^\circ$  sd. Säure enthält ein salzartiges Oktohydrat  $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_8\text{H}$ . Es ist anzunehmen, daß die Oktohydrate, die auch für NaBr u. NaJ nachgewiesen sind, die Wassermoleküle gleichartig an die Alkalimetallionen u. an die Halogenionen gebunden enthalten, im Sinne der Formel  $[\text{Na}(\text{OH}_2)_4][(\text{OH}_2)_4]\text{X}$ . Mit Hilfe dieser Annahme, daß die Halogenionen in wss. Lsg. primär Tetraquoionen bilden, erklärt Vf. die annähernd gleiche Wanderungsgeschwindigkeit von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  u.  $\text{J}^-$  in wss. Lsgg., die deshalb besonders merkwürdig erscheint, weil einerseits die Anionen der Säuren  $\text{ClO}_3\text{H}$ ,  $\text{BrO}_3\text{H}$  u.  $\text{JO}_3\text{H}$  u. andererseits die Kationen der Alkalimetalle, letztere wegen Verschiedenheit ihres Hydratationsgrades, verschieden schnell wandern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1096—1119.)

SIEBERT.

**Albert Cherbury David Rivett**, *Die Konstitution von Magnesiumacetatlösungen*. In dem binären System *Mg-Acetat*-W. ließen sich auf der Eiskurve Lsgg. von mehr als ca. 30%  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  wegen ihrer hohen Viscosität, auf der Kurve Salz-Lsg. solche von mehr als ca. 50% wegen ihrer starken Hydrolyse nicht genau untersuchen; durch Extrapolation ergibt sich für die eutekt. Temp.  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Eis-Lsg. ca.  $29^\circ$  mit ca. 34,5%  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Bei ca.  $68^\circ$  schmilzt das Hydrat. Die Viscosität der Lsgg. u. der Temperaturkoeffizient der Viscosität nimmt mit der Konz. sehr schnell zu, eine gesetzmäßige Beziehung zwischen Viscosität u. Konz. ließ sich nicht finden. Messungen der spezif. elektr. Leitfähigkeit  $K$  bei  $18^\circ$  u.  $25^\circ$  ergeben ein Maximum bei ca. 1 Gew.-mol. Lsgg.;  $K$  ist nur  $\frac{1}{5}$  des entsprechenden Wertes für  $\text{MgCl}_2$ . Bis zu ca. 1 Gew.-mol. Lsgg. ist der Temperaturkoeffizient von  $K$  annähernd n., dann steigt er sehr rasch mit der Konz. Mg-Acetat gibt leicht übersätt. Lsgg. Die im Vergleich zu  $\text{MgCl}_2$  u. Na-Acetat außerordentlich hohe Viscosität konzentrierterer Mg-Acetatlsgg. sowie das Verh. der elektr. Leitfähigkeit beruht nicht auf Hydratation; die Kurve der molekularen Gefrierpunktserniedrigung für Mg-Acetat liegt unterhalb derjenigen von  $\text{MgCl}_2$ . Vf. nimmt an, daß bei höheren Konz., ähnlich wie in Be-Acetat-lsgg., Polymerisation unter B. von Ketten  $\text{Mg} \begin{smallmatrix} \text{Ac} \\ \text{Ac} \end{smallmatrix} \text{Mg} \begin{smallmatrix} \text{Ac} \\ \text{Ac} \end{smallmatrix} \text{Mg} \begin{smallmatrix} \text{Ac} \\ \text{Ac} \end{smallmatrix} \text{Mg} \begin{smallmatrix} \text{Ac} \\ \text{Ac} \end{smallmatrix}$  stattfindet;

jedes Kettenglied ist  $\text{>Mg} \left\langle \begin{array}{c} \text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O} \\ \text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O} \end{array} \right\rangle$ , indem das Mg gegen O die Koordinationszahl 4 betätigt. — Die Oberflächenspannung der Lsgg. nimmt mit steigendem Mg-Acetatgehalt erst etwas zu, dann fällt sie etwas unter den Wert für W. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1063—70. Melbourne, Univ.) KRÜGER.

**A. Balandin**, *Über die Kontraktionskonstanten der Metallsalzhydrate*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 116. 123; C. 1925. II. 878.) Es wird der Einfluß steigender Komplexität der Vereinigung nach dem Schema  $\text{Me} + \text{O} = \text{MeO}$ ,  $\text{MeO} + \text{SO}_4 = \text{MeSO}_4$ ,  $\text{MeSO}_4 + n \text{H}_2\text{O} = \text{MeSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  auf die Kontraktionskonstante untersucht (57 Rkk.). Metallsalzhydrate zeigen infolge der Konstanz ihrer relativen Kontraktionen eine Additivität des Molekularvol.; dieses gilt für die Wernerschen Anlagerungsverbb. nicht. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 299—306. Moskau, Univ. I.) ANDRUSSOW.

**Friedrich L. Hahn** und **Karl Brunnhäuser**, *Über Löslichkeit von Erdalkalicarbonat in wässrigen Hydroxylaminlösungen*. Vff. untersuchen die Verhältnisse, welche bei der Fällung der Erdalkalien mittels  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  u.  $\text{NH}_3$  auf Zusatz von Hydroxylaminchlorid herrschen. (Vgl. HERMANN, Dissert. Frankfurt a. M., 1923.) Aus den Vers. der Vff. geht mit völliger Sicherheit hervor, daß eine Trübung von  $\text{BaCO}_3$  in hydroxylaminhaltigen Lsgg. nicht auftritt unter Bedingungen, bei denen sie in hydroxylaminfreien sicher erscheint.  $\text{BaCO}_3$  u. Hydroxylamin enthaltende trübungsfreie Lsgg. werden durch Zusatz von carbonatfreier NaOH getrübt. Bei den von Vff. ausgeführten Trübungstitrationen lassen sich ohne Veränderung der Resultate die Rollen der Ba- u.  $\text{CO}_3$ -Lsg. vertauschen. Es ist wohl anzunehmen, daß zwischen den Konz. an Hydroxylamin,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{CO}_3^{--}$  u.  $\text{OH}^-$  in eben sich trübenden Lsgg. einfache Gesetzmäßigkeiten bestehen müssen. Es scheint aber, als ob die Übersättigung zwar bei Wiederholung eines bestimmten Vers. unter gleichen Bedingungen nahezu konstant bleibt, dagegen längs einer Versuchskurve sich so stark ändert, daß Vers., die unter verschiedenen Bedingungen angestellt wurden, in keiner Weise vergleichbar sind. Eine quantitative Auswertung ist aus letzteren Gründen nicht möglich. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 77—87.) ULMANN.

**Friedrich L. Hahn** und **Karl Brunnhäuser**, *Die Übersättigung bei Trübungstitrationen und ein Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. geben einen Weg an, um die Löslichkeit wl. Salze durch Trübungstitration zu ermitteln. Der bisher dem Trübungsverf. anhaftende grundsätzliche Fehler, daß zur Aufhebung der Übersättigung das Löslichkeitsprod. in der gesamten Lsg. mehr oder minder stark überschritten werden muß, ehe eine Trübung beobachtet werden kann, vermeiden Vff. dadurch, daß ein sehr kleiner Tropfen der einen Lsg. in ein ihm gegenüber sehr großes Vol. der andern gegeben wird. Hierdurch entsteht an der Einfallstelle eine starke lokale Übersättigung, die zur Keimbildung u. zur Trübung der gesamten Menge der Fl. nach dem Umschwenken führt, wenn in ihr dabei das Löslichkeitsprod. erreicht ist. Durch Beobachtung der Prozentzahlen aller Fälle, in denen bei gleicher Versuchsanordnung Trübung eintritt, kann der Wert des Löslichkeitsprod. sehr genau festgelegt werden. Beim  $\text{BaCO}_3$  erhalten Vff. für das Löslichkeitsprod.  $1,7 \cdot 10^{-5}$ , oder  $2,5 \cdot 10^{-2}$  g im l, was mit anderen Bestst. gut übereinstimmt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 88 bis 96.) ULMANN.

**Friedrich L. Hahn** und **Raymund Schleipen**, *Untersuchungen über Zerfallsgeschwindigkeit und Reduktionsvermögen von Aluminiumamalgam*. (Vgl. vorst. Ref. u. F. HAHN u. E. THIELER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 671; C. 1924. I. 2417.) In Fortsetzung früherer Arbeiten bringen Vff. Beobachtungen über das Reduktionsvermögen von Al-Amalgam. Es zeigte sich, daß verschiedene Proben angeblich gleich reinen Al-Blechtes sich bei der Aktivierung völlig verschieden verhielten. Manche Al-Sorten geben bei alkal. Aktivierung ein silberglänzendes Amalgam, das erst nach meßbarer Zeit mit W. zu reagieren beginnt; dieses Amalgam zerfällt besonders gleichmäßig u. voll-

ständig, u. zwar typ. in den Formen einer autokatalyt. Rk. — Mit auf gleiche Weise aktiviertem Al verfolgen Vff. messend in einer besonderen Apparateanordnung in regelmäßigen Abständen den frei entwickelten u. den an reduzierbare Verbb. angelagerten  $H_2$ . Graph. bringen Vff. den Verlauf der Zers. von aktivem Al unter W. u. unter einer Lsg. von *anthrachinon-monosulfosaurem Na* (*Ag-Salz*) (schnelles Ansteigen der  $H_2$ -Entw.) bei alkal. u. neutraler Aktivierung. Unter Verwendung einer Lsg. von *zimtsaurem Na* gelang es Vff., während der ganzen Dauer des Zerfalls den frei entwickelten u. den an die Zimtsäure angelagerten  $H_2$  zu bestimmen. Durch die Zimtsäure wird die Zerfallskurve vollkommen verändert. Der Zerfall setzt sofort lebhaft ein u. ist bis gegen Schluß prakt. gleichmäßig; im Diagramm Zeit- $H_2$  werden freier wie angelagerter  $H_2$  durch gerade Linien dargestellt. Die Ausnutzung des  $H_2$  ist bei alkal. aktiviertem Al erheblich besser als bei neutral aktiviertem. Wird *Zn-Lsg.* dem aktivierten Al zugefügt, so entwickelt sich ein Teil des  $H_2$  binnen weniger Minuten, während der Rest des Al mit W. nicht mehr reagiert, „totes Al“. Die tötende Wrkg. des Zn kann durch solche Stoffe, die wl. Zn-Salze bilden oder durch hydrierbare Stoffe teilweise oder völlig aufgehoben werden. Es gelingt z. B. in wenigen Minuten bis zu 80% des verfügbaren  $H_2$  bei Ggw. von  $ZnSO_4$  in Zimtsäure hineinzupressen; totes Al entsteht dabei nur in Spuren. Die Beobachtungsergebnisse werden graph. gebracht. Anschließend untersuchen Vff. die gegenseitige Einw. von Amalgam auf andere hydrierbare Substanzen unter verschiedenen Bedingungen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 97—114. Frankfurt a. M., Univ.)

ULMANN.

**R. Vogel**, *Über die Bildung von Deformationszwillingen im Eutektikum*. Vf. bespricht an Hand von einigen Schlißbildern die merkwürdige Tatsache der Zwillingsbildung in Eutektika infolge Deformation, u. weist besonders auf die B. von Zwillingsspiralen als Folge sphärolith. Wachstums hin. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 399 bis 404. Göttingen.)

LÜDER.

**H. Bredemeier**, *Kurzer Beitrag zur thermodynamischen Behandlung des Auftretens von Mischungslücken und Verbindungen in festen Lösungen binärer Systeme*. Ausgehend vom thermodynam. Potential gibt Vf. eine einheitliche thermodynam. Behandlung der lückenlosen Mischkristallreihe, der Mischungslücke im festen Zustande u. der B. von Verbb. in festen Lsgg. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 405—12. Düsseldorf.)

LÜDER.

**W. Fraenkel**, *Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Entmischung übersättigter Mischkristalle*. Die Vorgänge bei der Entmischung übersättigter Mischkristalle, welche bekanntlich bei den vergütbaren Legierungen (Duralumin) die Hauptrolle spielen, hat Vf. in gemeinsamen Verss. mit **P. Schaller** an dem System *Ag-Cu* studiert. An Proben, welche bei verschiedenen Temp. angelassen worden waren, wurden die Brinellhärte u. Leitfähigkeit in gewissen Zeitabschnitten gemessen. Die erhaltenen Kurven der Alterungserscheinungen wurden mit denen anderer vergütbarer Legierungen verglichen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 386—94. Frankfurt.)

LÜDER.

**S. F. Shemtschushny**, *Die Zustandsdiagramme einiger Silber- und Alkalisalze*. Messungen des Vfs. zeigen, daß das Schmelzdiagramm von *AgBr + NaBr* (F. 419 u. F. 766°) die Form einer stetigen Kurve hat, die bei der Ordinate des F. des *AgBr* beginnt u. bis zu der entsprechenden Ordinate des F. von *NaBr* ansteigt. Auf den Abkühlungskurven lassen sich keine Haltepunkte beobachten, die Schmelze erstarrt in einem gewissen Temperaturintervall. Ein derartiger Charakter der Abkühlungskurve weist auf die B. einer ununterbrochenen Reihe fester Lsgg. hin; es treten jedoch gewisse Anomalien auf, die in Wärmeentw. fast am Ende der Erstarrung zum Ausdruck kommen. Vf. sucht diese Erscheinung unter Zugrundelegung von Diffusionsvorgängen theoret. zu deuten. Die festen Lsgg., die dieses System liefert, sind nicht besonders stabil, bei niedriger Temp. zerfallen sie allmählich u. werden trübe. — Unters. des Systems *AgCl + NaCl* (F. 451 u. F. 816°) ergab ein Temp.-Konz.-Diagramm ähnlich

dem vorangehenden; auch hier handelt es sich um ein System, das infolge geringer Diffusionsgeschwindigkeit das Gleichgewicht noch nicht erreicht hat. Die festen Lsgg. zerfallen allmählich u. werden trübe. — Das Schmelzdiagramm von  $AgBr + KBr$  ( $KBr$  F. 748°) besteht aus zwei Ästen, die sich im eutekt. Punkte bei 285° schneiden; das Eutektikum entspricht der Zus. 67 Mol-%  $AgBr + 33$  Mol-%  $KBr$ . Aus den Unterss. des Vfs. folgt, daß das System keine festen Lsgg. bildet, u. daß sich die Komponenten beim Krystallisieren aus der Schmelze in reinem Zustande ausscheiden.

Die zur Unters. der Mikrostruktur von Salzschnmelzen notwendigen Dünnschliffe stellt Vf. durch Schmelzen kleiner Substanzmengen zwischen Objektträger u. Deckglas her. Die Struktur der Gemische von  $AgBr + NaBr$  erinnert an die Struktur fester Metallsgg., Krystallisation in Form von Polyedern. Ähnliche Bilder ergeben  $AgCl + NaCl$ . Die Komponenten dieser beiden Systeme krystallisieren sämtlich im regulären System, sie sind also opt. vollkommen isotrop. Was die Systeme  $AgBr + NaBr$  u.  $AgCl + NaCl$  betrifft, so ist ersteres bis zur Konz. von 75 Mol-%  $NaBr$ , letzteres bis zu 60 Mol-%  $NaCl$  opt. anisotrop. Die Struktur der Gemische  $AgBr + KBr$  steht in vollem Einklang mit dem Schmelzdiagramm, das Eutektikum ist deutlich, je nach der prozentualen Zus. der Komponenten bemerkbar. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 47—61. Petrograd, Polytechn. Inst.)

ULMANN.

**Ernst Wertheimer, Ein autoxydables System als Modell einer Schwermetallkatalyse.**

Die spontane Oxydation von  $\alpha$ -Naphthol u.  $p$ -Phenylendiamin zu Indophenolblau wird als Modell einer Schwermetallkatalyse beschrieben u. kann damit auch als Modell eines bestimmten Anteils der Zellatmung dienen. Sie wird durch  $HCN$  in  $1/100000$ -n. Lsgg. noch deutlich gehemmt. Spuren von Schwermetall (bis  $1/500000$ -n.  $CuSO_4$  oder 0,5/1000 mg  $Cu$ ) steigern die Oxydation schon deutlich. Die  $HCN$ -Hemmung wird durch entsprechenden Zusatz von  $Cu^{++}$  aufgehoben. (Fe-Salze ließen sich als Katalysator nicht verwenden, da sie mit Naphthol reagieren.) Die  $HCN$ -Hemmung ist abhängig von der Rk., ebenso die Beständigkeit des Metall-CN-Komplexes. Acetonitril hat im Vergleich zu  $NaCN$  nur minimale hemmende Wrkg., es besitzt auch keine Neigung zu Komplexbindungen mit Schwermetall.  $H_2S$  hemmt noch in Verdünnungen von  $1/1000000$  ganz intensiv. Die Wrkg. der  $HCN$  ist reversibel. Salze, die mit Schwermetallen leicht Komplexsalze bilden, hemmen die Spontanoxydation ebenfalls. So wirkte  $Na_2P_2O_7$ , in  $1/3200$ -m. Lsgg. bei saurer Rk. in Ggw. von Phosphatpuffer noch deutlich hemmend,  $Na$ -Citrat in  $1/8000$ -n. Lsgg., ähnlich auch  $Na$ -Tartrat. Aminosäuren u. Polypeptide hemmen noch in  $1/1000$ -n. u.  $1/10000$ -n. Lsgg. Die Hemmung geht parallel mit der Fähigkeit zur B. komplexer Schwermetallsalze. Glykokoll, Alanin, Leucin, Tyrosin, Dijodtyrosin, Cystin, Prolin, Asparagin, Glutaminsäure hemmen stark;  $d,l$ -Leucylglycin, Diglycylcystin,  $d,l$ -Leucylglycin- $d,l$ -leucin, Sarkosin hemmen deutlich; Tyramin, Pyrrolidincarbonsäure,  $\gamma$ -Aminobuttersäure, Glycinanhydrid, Glycyl- $d$ -alaninanhydrid, Betain, Hippursäure hemmen nicht. Wird kein Komplexsalz gebildet, so tritt auch keine Hemmung ein. Die hemmende Wrkg. der Aminosäuren wird aufgehoben durch gleichzeitigen Zusatz von Schwermetallsalzen in stöchiometr. Mengen. Fügt man eine den Aminosäuren äquivalente Menge Schwermetallsalze zu, so erfolgt keine Hemmung; auch die komplexen  $Cu$ -Salze der Aminosäuren hemmen nicht. Bei saurer Rk. wird die Oxydationshemmung durch Aminosäuren abgeschwächt. Aminosäureanhydride, die als solche nicht hemmen, erlangen eine hemmende Wrkg., wenn sie durch Veränderung der Rk. in Komplexsalzbildende Dipeptide aufgespalten werden. Pepton (Seidenpepton) hemmt die Oxydation noch in Verdünnungen von  $1/100000$  bis  $1/300000$  sehr deutlich. Die Hemmung kann eventl. unter bestimmten Voraussetzungen zur Erkennung von Eiweißspaltprodd. benutzt werden. Die spontane Oxydation von  $\alpha$ -Naphthol u.  $p$ -Phenylendiamin zeigt ein Optimum zwischen  $pH$  8 u. 9. Nach alkal., noch deutlicher nach der sauren Seite zeigt sich ein Abfall der Kurve. Die Autoxydation des Cysteins u. der

Fructose besitzt eine ähnliche Abhängigkeit von der  $[H^+]$ . Der Einfluß der Anionen äußert sich in einer typ. Hemmungsreihe:  $CNS > J > Cl, PO_4 > NO_3 > Acetat > SO_4$ , wobei CNS am stärksten hemmt. Bei  $J'$  u.  $CNS'$  zeigt sich auch in Lsgg. von  $1/8000$ -M. noch deutlich hemmende Wrkg. Die entsprechende Kationenreihe lautet:  $Na > NH_4 > Cs > K > Mg > Ca$ . Die Unterschiede in der Kationenreihe sind nicht so groß wie in der Anionenreihe. Bei Veränderungen der Rk. zeigen sich Übergangsreihen, bis bei ausgesprochen saurer Rk. die Anionenreihe gerade umgekehrt ist; wobei die Ionen nicht mehr hemmend, sondern fördernd wirken in folgender Reihe:  $J > CNS > Cl > PO_4 > SO_4$ , u. J am stärksten die Oxydation steigerte. Diese Wrkg. der Ionen in Hofmeisterschen Reihen wird auf den Einfluß derselben auf den Dispersionszustand des Schwermetalls zurückgeführt. Es wird angenommen, daß die Schwermetallkatalyse an einer größeren Oberfläche fein verteilter Schwermetallteilchen erfolgt u. daß jede Veränderung der Oberfläche eine Veränderung in der Geschwindigkeit der Katalyse hervorruft. Auch die Wrkg. der H- u. OH-Ionen wird in gleicher Richtung gesucht. (Fermentforschung 8. 497—517. Halle a. S., Univ.) GU.

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

**E. A. W. Schmidt**, *Atomzertrümmerung mit Polonium als Strahlungsquelle*. Polonium, dessen  $\alpha$ -Strahlen in Luft eine Reichweite von 4 cm besitzen, u. das prakt. frei von  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen ist, eignet sich daher besonders gut als Strahlungsquelle bei Atomzertrümmerungsverss. Mit Po als Strahlungsquelle wurden nach der retrograden Methode größere Ausbeuten an H-Strahlen aus Al erhalten als mit  $\alpha$ -Strahlen aus Ra C. (Vgl. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Mathem.-naturw. Kl. IIa 134. [1925].) Zur Unters. der nach vorwärts ausgesandten H-Strahlen wurde ein von Frau M. CURIE zur Verfügung gestelltes, äußerst konz. Poloniumpräparat (ca. 9000 stat. Einheiten auf 12 qmm Silber) benutzt. Vf. fand, daß die allerdurchdringendsten H-Strahlen noch bis über 50 cm reichen. Die Zahl der H-Teilchen bei 18 cm Reichweite aus Al mit 4 cm L.-Ä. entspricht etwa 1 pro Million, bei 50 cm 3 pro 100 Millionen  $\alpha$ -Teilchen. Diese Ergebnisse schließen sich den früher gefundenen Absorptionskurven an, aber sie stehen wie die mit  $\alpha$ -Strahlen von Ra C (l. c.) ausgeführten Verss. im Widerspruch zu dem Befund von RUTHERFORD u. CHADWICK (Philos. Magazine [6] 42. 809; C. 1922. I. 229), wonach der Zertrümmerungsfähigkeit der  $\alpha$ -Strahlen bei einer Restreichweite von 4,9 cm eine untere Grenze gesetzt sein soll. (Naturwissenschaften 14. 620—21. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) JOSEPHY.

**Rudolf Holoubek**, *Die Sichtbarmachung der Atomtrümmer*. Vf. macht die Bahnspuren der Atomtrümmer nach der Wilsonschen Nebelmethode sichtbar. Bei der benutzten Anordnung wird die starke  $\alpha$ -Strahlung ganz außerhalb der Wilsonkammer verlegt, so daß innen nur die von ihr erregten Protonen großer Reichweite als Nebelstreifen sichtbare Bahnspuren erzeugen können. Als Strahlungsquelle diente ein äußerst starkes Po-Präparat (vgl. vorst. Ref.) mit 9000 stat. Einheiten. Pro Sek. dringen rund 60 000 000  $\alpha$ -Teilchen mit 3,9 cm Reichweite in die Al-Folie mit 2,4 cm L.-Ä. Von den entstehenden H-Teilchen dringen nur die von mindestens 18 cm Reichweite durch die Glimmerabsorption in die Wilsonkammer ein. Da die aus wasserstoffhaltigen Verunreinigungen stammenden H-Teilchen höchstens eine Reichweite von 16 cm besitzen, werden diese durch die Versuchsanordnung ausgeschlossen. Die Spuren der H-Teilchen sind denen von  $\alpha$ -Teilchen ähnlich, aber viel schmaler. Die Ergebnisse waren gut reproduzierbar. Die Ausbeute an H-Teilchen aus Al mit einer 18 cm Luft übersteigenden Reichweite ergab sich zu etwa 1 pro Million zertrümmernder  $\alpha$ -Teilchen. Das Resultat bestätigt also die Ergebnisse von SCHMIDT (vorst. Ref.) sowohl qualitativ als auch quantitativ. (Naturwissenschaften 14. 621. Wien, II. Physik. Inst. d. Univ.) JOSEPHY.

**K. F. Niessen**, *Über die Ionenladungen in chemischen Verbindungen von tetraedrischer Krystallstruktur*. Im Anschluß an die von GRIMM u. SOMMERFELD entwickelten Ansichten über die Tendenz zur B. von „Viererelektronenschalen“ bei gewissen Atomen u. der damit verknüpften Neigung zur B. diamantähnlicher, tetraedersymmetr. aufgebauter Krystallgitter sucht Vf. ein näheres, die Anordnung der Elektronen u. damit die Ionenladung betreffendes Bild über die Anordnung u. Kraftfelder in derartigen Gittern zu entwickeln. Es wird angenommen, daß sowohl die Kationen als auch die Anionen des betreffenden Gitters ihre Valenzelektronen (also z. B. das  $\text{Be}^{++2}$ ,  $\text{O}^{++++6}$  Elektronen) derart „abgeben“, daß diese auf z. T. gemeinsamen, nach tetraedr. Symmetrie angeordneten Bahnen die beiden Atomreste umkreisen, so daß sie keinem derselben bevorzugt zugeteilt zu werden vermögen u. z. B. für  $\text{BeO}$  eine durchschnittliche (statist. zeitliche) Aufladung des Be zu  $\text{Be}^{-}$  u. des O zu  $\text{O}^{+}$  resultiert. Vf. formuliert das Problem mathemat. um zu entscheiden, ob diese Annahme der im Mittel gleichen Verteilung von 8 Elektronen auf ungleich geladene Atomreste berechtigt ist. Die Rechnungen ergeben, daß die auf Grund der Bahngeschwindigkeiten der Elektronen u. ihrer mittleren „Verweilzeiten“ bei den einzelnen Atomresten ermittelten Werte für das X-Strahlenstreuvermögen der Krystallgitterkomponenten besser mit den gemessenen Werten für tetraedr. krystallisierte Verbb. ( $\text{SiC}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnS}$ ) übereinstimmen als die auf Grund einer heteropolar aufgefaßten Bindung der Gitterionen errechneten Werte. (Physikal. Ztschr. 27. 299—306. Utrecht, z. Z. München, Inst. f. theoret. Physik.)

FRANKENBURGER.

**Ralph W. G. Wyckoff**, **J. W. Greig** und **N. L. Bowen**, *Die Röntgendiagramme von Mullit und Sillimanit*. (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 10. 383; C. 1926. I. 863.) Die Pulver- u. Lauediagramme von Mullit u. Sillimanit zeigen nur sehr geringe Unterschiede. Für den ersteren werden die Parameter der Elementarzelle zu  $a = 5,70 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,66 \text{ \AA}$  u.  $c = 2,85 \text{ \AA}$  nach der Pulvermethode bestimmt. Die Lauediagramme stimmen mit diesem Befund überein. Die Elementarzelle des Sillimanits ist ganz ähnlich. Sie enthält 2 Moll., während die des Mullits  $\frac{3}{4}$  Moll. enthalten sollte. Da dies aber unmöglich ist, ist anzunehmen, daß die Zelle größer ist u. zwar wäre eine Zelle mit 3 Moll. Mullit oder 8 Moll. Sillimanit möglich. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 11. 459—72. Washington, Geophysikal. Lab.)

ENSZLIN.

**William Zachariasen**, *Die Krystallstrukturen von Berylliumoxyd und Berylliumsulfid*. Das hexagonale  $\text{BeO}$ , welches sowohl bei  $2500^\circ$  als auch bei  $400^\circ$  beständig ist, besitzt folgende Krystallstruktur:  $a = 2,694$ ,  $c = 4,392 \text{ \AA}$ ; Atomkoordinaten: Be ( $\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$ ), ( $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ ); O ( $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8}$ ), ( $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{7}{8}$ ).  $\text{BeS}$  krystallisiert regulär im Zinkblendetypus  $a = 4,85 \text{ \AA}$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 201—13.)

BECKER-ROSE.

**Adolfo Ferrari**, *Die Krystallstruktur der Fluoride zweiwertiger Metalle.  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$* . (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 186; C. 1926. I. 826.) Nach dem Debye-Scherrer-Verf. werden die Krystallstrukturen folgender tetragonalen (im Rutiltypus krystallisierenden) Verbb. untersucht:

	a	c	c/a	D.ber.
$\text{FeF}_2$ . . . . .	4,670 $\text{ \AA}$	3,297 $\text{ \AA}$	0,706	4,333
$\text{CoF}_2$ . . . . .	4,695 $\text{ \AA}$	3,193 $\text{ \AA}$	0,680	4,574
$\text{NiF}_2$ . . . . .	4,710 $\text{ \AA}$	3,118 $\text{ \AA}$	0,662	4,641
$\text{ZnF}_2$ . . . . .	4,715 $\text{ \AA}$	3,131 $\text{ \AA}$	0,664	4,932

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 3. 324—31.)

BECKER-ROSE.

**A. Ferrari**, *Die röntgenographische Untersuchung der Krystallstruktur des Manganfluorids und Mangandioxyds*. Es wird nach dem Debye-Scherrer-Verf. die Krystallstruktur von  $\text{MnF}_2$  u.  $\text{MnO}_2$  untersucht. Beide Verbb. krystallisieren tetragonal im Rutiltypus mit einem Achsenverhältnis  $c:a = 0,675$ . Das Elementarparallelepiped enthält 2 Moleküle u. besitzt folgende Abmessungen:  $\text{MnF}_2$   $a = 4,865 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,284 \text{ \AA}$ , D.ber. 3,97;  $\text{MnO}_2$   $a = 4,380 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,856 \text{ \AA}$ , D.ber. 5,27. Die Atom-

koordinaten sind: Mn(0 0 0), ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ ); F bzw. O ( $x, -x, 0$ ), ( $-x, x, 0$ ), ( $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$ ), ( $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$ ). Diese Substanzen sind isomorph mit TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 3. 224—30.) BECKER-ROSE.

**W. F. de Jong und H. W. V. Willems**, *Über die Struktur des Zinnobers*. Zinnober kristallisiert trigonal-trapezodrisch in der Raumgruppe D<sub>3h</sub><sup>4</sup> oder D<sub>3h</sub><sup>6</sup>. Das Elementarparallelepiped enthält 3 Moleküle.  $a = 4,12$ ,  $c = 9,43$  Å. Atomkoordinaten: Hg ( $u, 0, \frac{1}{3}$ ), ( $0, u, 0$ ), ( $-u, -u, -\frac{1}{3}$ ); S ( $v, 0, -\frac{1}{6}$ ), ( $0, v, \frac{1}{2}$ ), ( $-v, -v, \frac{1}{6}$ ). Parameter  $u = 0,725$ ,  $v = 0,55$ . (Physica 6. 129—36. Delft, Techn. Hochsch.) BECKER-ROSE.

**Tom. Barth und Gulbrand Lunde**, *Röntgenstrahluntersuchungen an Platinmetallen, Silber und Gold*. Die Vff. machen folgende Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten nach dem Debye-Scherrer-Verf: Rh 3,795; Ir 3,823; Pd 3,873; Pt 3,903; Au 4,070; Ag 4,078; Ru (hexagonal)  $a = 2,695$ ,  $c = 4,273$ ; Os  $a = 2,724$ ,  $c = 4,314$  Å. Es wird auf die Lanthanidenkontraktion bei diesen Metallen hingewiesen. (Norsk geol. Tidsskrift 8. 12 Seiten. 1925. Sep.) BECKER-ROSE.

**O. L. Sponsler**, *Die Molekularstruktur von Pflanzenfasern bestimmt mit Röntgenstrahlen*. (Journ. Gen. Physiol. 9. 677—95. — C. 1926. I. 1931. Univ. of California, Los Angeles.) MÜLLER.

**N. v. Raschewsky**, *Zur Theorie des Thermioneneffektes*. I. (Vgl. Ztschr. f. Physik 35. 905; C. 1926. I. 2771.) (Ztschr. f. Physik 36. 628—37. East Pittsburgh.) K. W.

**Marcel Laporte**, *Ionenbeweglichkeit in Gasen*. Vf. verweist auf die in einer vorhergehenden Mitteilung (S. 161) beschriebene Anordnung zur Messung von Ionenbeweglichkeiten. Die Theorie der Apparatur wird näher diskutiert u. festgestellt, daß Ionen verschiedener Beweglichkeiten in einem homogenen Gas entstehen, was zu den sonstigen Messungen über Ionenbeweglichkeiten nicht im Widerspruch steht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 781—84.) FRANKENBURGER.

**A. Güntherschulze**, *Kathodenzerstäubung*. I. *Die elektrochemische Zerstäubung*. (Vgl. SCHOTTKY u. ISSENDORFF, Ztschr. f. Physik 26. 85; C. 1924. II. 1662.) Vf. untersuchte zunächst qualitativ die Kathodenzerstäubung von 24 Elementen in H<sub>2</sub>. Hierbei zeigen sich bei C, Se, Te, As, Sb, Bi besondere Erscheinungen, als deren Ursache eine elektrochem. Kathodenzerstäubung erkannt wird. Ein systemat. Vergleich dieser Sondererscheinungen mit den n. ergibt folgendes: Die Gefäßwand dicht über der Kathode bleibt vom Nd. völlig frei. Dieser verteilt sich über die entfernteren Teile der Gefäßwand bis in die Nähe der Anode. Die zerstäubte Menge ist vom Elektrodenabstand prakt. unabhängig. Beim n. Kathodenfall ist noch eine beträchtliche Zerstäubung vorhanden. Sie ist bei As sehr groß, bei Sb mittelgroß, bei Bi am geringsten. Die Elemente zerstäuben, auch wenn sie ohne Verb. mit den Elektroden in die Entladungsbahn gelegt werden; ein Zeichen, daß das Vorhandensein von Wasserstoffionen für die Zerstäubung genügt. Bei steigendem Kathodenfall tritt zu der elektrochem. Zerstäubung die n. hinzu. Bei hohem Kathodenfall überwiegt die letztere. Die benutzte Meßmethode u. Gefäßform wird an Hand einer Abbildung beschrieben. 5 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. (Ztschr. f. Physik 36. 563—80. Berlin, Physik.-Techn. Reichsanstalt.) K. WOLF.

**F. Struwe**, *Über die kritischen Spannungen von Emanation*. Die von TURNER (Philos. Magazine [6] 48. 1010; C. 1924. II. 2733) berechneten Ionisierungsspannungen von Em werden kritisiert u. sein Wert von 27,5 Volt als viel zu hoch u. der von 4,66 Volt als zu niedrig betrachtet. Vf. nimmt eine neue Extrapolation vor, die sich auf einer linearen Abhängigkeit der krit. Spannungen von Ar, Kr u. Xe von der Periodennummer bzw. von der Ordnungszahl gründet. Vf. erhält folgende Werte: 1. Anregungsspannung 6,7 bzw. 5,5 Volt; 2. Anregungsspannung 8,4 bzw. 7,2 Volt; Ionisierungsspannung 9,5 bzw. 8,0 Volt. (Ztschr. f. Physik 36. 410—13.) STEINER.

**G. Hoffmann**, *Bestätigung der Höhenstrahlung auch durch Messungen in Blei*. Vf. konnte nachweisen, daß auch bei Messungen in Blei ein kleiner, aber deutlicher

Strahlungsrest extremer Härte übrig bleibt. Damit ist auch durch Bleimessungen die HESSsche Strahlung in einem geschlossenen Gefäß im Meeresniveau bestätigt. (Naturwissenschaften 14. 622. Königsberg, Physikal. Inst.) JOSEPHY.

R. d'E. Atkinson, *Über Interferenz von Kanalstrahlenlicht*. Vf. äußert Bedenken über den Vers. von EINSTEIN (Naturwissenschaften 14. 300; C. 1926. I. 3299), welcher durch Benutzung von Interferenz von Kanalstrahlenlicht zwischen den Lichttheorien entscheiden sollte, u. führt theoret. als auch techn. Schwierigkeiten bei der Unters. der Interferenz des Kanalstrahlenlichts an. (Naturwissenschaften 14. 599 bis 600. Oxford, Clarendon Labor.) JOSEPHY.

J. C. Jacobsen, *Einfangen von Elektronen durch  $\alpha$ -Teilchen in Wasserstoff*. In schweren Substanzen ändert sich nach RUTHERFORD (Philos. Magazine [6] 47. 277; C. 1924. II. 277) die Wahrscheinlichkeit für das Einfangen u. für den Verlust von Elektronen durch  $\alpha$ -Strahlen gegebener Geschwindigkeit ungefähr mit der 5. Potenz der Geschwindigkeit, in leichten Substanzen müssen sich indessen nach theoret. Überlegungen diese Wahrscheinlichkeiten mit einer viel höheren Potenz der Geschwindigkeit ändern (vgl. BOHR, Ztschr. f. Physik 34. 142; C. 1926. I. 302). Dieses wird vom Vf. durch Verss. in  $H_2$  bestätigt. Der App. war derselbe, wie RUTHERFORD zu seinen Verss. benutzt hat. Die Unterss. zeigen, daß unter Bedingungen, unter welchen die Wahrscheinlichkeit des Verlustes eines Elektrons in  $H_2$  u. Luft gleich ist, die Wahrscheinlichkeit des Einfangens jedoch in Luft bedeutend größer ist als in  $H_2$ . In Übereinstimmung mit RUTHERFORDS Messungen wurde die mittlere freie Weglänge beim Einfangen in Luft zu 2,1 mm, für den Verlust zu  $1,0 \times 10^{-2}$  mm gefunden. Die Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Teilchen betrug  $1,75 \times 10^9$  cm. Bei derselben Geschwindigkeit betrug die mittlere freie Weglänge für den Verlust in  $H_2$   $7,8 \times 10^{-2}$  mm in guter Übereinstimmung mit der Ionisationstheorie. Als untere Grenze der mittleren freien Weglänge für das Einfangen von Elektronen in  $H_2$  ergaben die Verss. 200 mm. Die Ergebnisse bestätigen also qualitativ die Theorie von BOHR (l. c.). (Nature 117. 858, Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik.) JOSEPHY.

Axel Jönsson, *Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen mit Hilfe der Geigerschen Spitzenkammer*. Mit Hilfe des Geigerschen Spitzenzählers werden Intensitätsmessungen in der L-Reihe von Wo u. Pt ausgeführt. Die meisten L-Röntgendoublets scheinen denselben Intensitätsregeln zu gehorchen wie die entsprechenden Linien der Alkalimetalldoublets. (Ztschr. f. Physik 36. 426—56.) STEINER.

A. Dauvillier, *Über die Natur der weichen X-Strahlen*. Vf. weist auf seine Veröffentlichung (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 575; C. 1926. I. 2877), in welcher er die weiche Röntgenstrahlung als in erster Linie durch die Natur des Antikathodenmaterials charakterisiert findet, u. den gegenteiligen Befund von HOLWECK (Thèse, Paris 1922; C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 779; C. 1926. I. 3301) hin. Neuere Verss. des Vf., bei welchen Mo-, Ta- u. W-Antikathoden Verwendung finden, sowie neben dem Celluloidfenster noch zusätzliche Al- u. Au-Lamellen als Abschirmungsmaterial in den Strahlengang gebracht werden, bestätigen seine ursprüngliche Annahme. Es muß nur in Betracht gezogen werden, daß neben der charakterist. den N- bzw. O-Niveaus des Antikathodenmaterials entstammenden weichen X-Strahlung noch sekundäre lichtelektr. Effekte an dem Material der Austrittsfenster einzutreten vermögen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 927—29.) FRANKENBURGER.

Adolf Smekal, *Notiz zur Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Erregungsspannung*. Ergänzende Bemerkungen zu den theoret. Betrachtungen von STUMPEN (Ztschr. f. Physik 36. 1; C. 1926. I. 3005) über den von ihm nachgewiesenen, vom Vf. bereits früher auf theoret. Wege gefolgerten Intensitätseffekt. (Ztschr. f. Physik 36. 638—40. Wien.) K. WOLF.

G. Wentzel, *Über die Intensitäten in den Röntgenspektren*. Vf. berechnet die Intensitäten in den Röntgenspektren nach der neuen Quantenmechanik von SCHRÖ-

DINGER (vgl. Ann. der Physik [4] 79. 734 [1926]), nur mit der Abweichung, daß Vf. statt eines homogenen äußeren Feldes ein inneres Zentralfeld als Störung voraussetzt. (Naturwissenschaften 14. 621—22. München.) JOSEPHY.

**D. Coster und J. H. van der Tuuk**, *Das Röntgenabsorptionsspektrum des Argons*. Die Arbeit ist bereits nach einer kurzen Mitteilung in Nature (vgl. S. 4) referiert. Hinzuzufügen ist nur, daß die Energiedifferenz Hauptkante-Nebenkante beim Ar etwa 1,5 V entspricht. Diese Energiedifferenz wird mit bestimmten opt. Niveauewerten des K in Zusammenhang gebracht. (Ztschr. f. Physik 37. 367—73. Groningen, Univ.) JOSEPHY.

**G. Ortner**, *Neue experimentelle Ergebnisse über das Dublett  $K_{\beta}$* . Vf. wendet sich gegen die Deutung der  $K_{\beta}$ ,  $\beta'$ -Linien als ein relativist. Dublett, wie sie von SELJAKOW u. KRASNİKOW (vgl. S. 5) für das Mn gegeben wurde, u. tritt für die Erklärung von WENTZEL (Ann. der Physik [4] 66. 458 [1921]) ein, der die Satelliten überzähligen Elektronen auf dem M-Niveau zuschreibt. Bei Mo ist die Energiedifferenz zwischen den Linien  $K_{\beta}$  u.  $K_{\beta}'$  0,8  $\nu/R$ . Dieser kleine Wert für Mo läßt vermuten, daß für die Elemente im period. System zwischen Ca u. Zn die entsprechende Energiedifferenz keine trennbaren Linien entstehen lassen kann. Das  $K_{\alpha}$ -Dublett des Fe, dessen Intensitätsverhältnis wie beim Mn von den Vf. zu 2:1 gefunden wurde, u. die Satelliten bei den seltenen Erden lassen keine relativist. Deutung zu. (Nature 117. 823. Wien, Inst. f. Radiumforsch.) JOSEPHY.

**F. H. Loring**, *Eine Bemerkung über berechnete Röntgenlinien*. Nach der früher beschriebenen Methode (vgl. Chem. News 131. 289. 338; C. 1926. I. 857. 858) berechnet Vf. die Linie  $RaLa_1$  zu 1,002,  $PoLa_1$  zu 1,1108 u.  $PoL_{\beta}$  zu 0,9192. (Chem. News 132. 295—96.) JOSEPHY.

**A. Filippow**, *Bemerkung zu der Intensitätsregel von Burger und Dorgelo*. Die Intensitätsregel von BURGER u. DERGELLO versagt in einigen Fällen (Intensitätsverhältnis des Cs-Dubletts  $1s - 3p_{1,2}$  ca. 4:1). Das Intensitätsverhältnis hängt zuweilen von der Hauptquantenzahl  $n$  ab (z. B. haben in der Hauptserie des Cs die Dubletts  $1s - 2p$ ,  $1s - 4p$ ,  $1s - 5p$  die Intensitätsverhältnisse: 2:1, 7:1 u. 9:1). (Ztschr. f. Physik 36. 477—80.) STEINER.

**R. Mecke**, *Die Elektronenniveaus einiger Bandenspektren*. Um zu einer Kenntnis der Elektronenniveaus in Molekülen zu gelangen, wird die Termaufspaltung der Hydridspektren ZnH, CdH u. HgH mit der der benachbarten Elemente Cu, Ag, Au verglichen; sie zeigen weitgehende Ähnlichkeit mit der Aufspaltung dieser Elemente. Vf. schließt daraus, daß die Elektronenanordnung in den Hydridspektren, denen der vorhergehenden Atome am meisten nahekommt. Bei den Oxydspektren HO, BO, C+O u. NO sind die Termaufspaltungen nahezu alle gleich u. mit der Termaufspaltung des N-Atoms vergleichbar. Vf. führt diese Gleichheit auf die Existenz einer Tauchbahn in das O-Atom zurück. Weiter werden Schlüsse über die Anordnung der Elektronen im Mol. gezogen u. über die Termformeln der Rotationsenergie bei Bandenspektren, deren Elektronenenergie aufgespalten ist. (Ztschr. f. Physik 36. 795—802.) STEINER.

**R. Eisenschitz und A. Reis**, *Über die Zuordnung von Bandenspektren zu chemischen Stoffen auf Grund von Flammenversuchen*. Vff. versuchen durch Veränderung der chem. Bedingungen die Natur der Träger der in Flammen auftretenden Bandenspektren sicherzustellen. Gemische von  $CH_4$  oder CO, Luft,  $O_2$ , bzw.  $N_2$  werden zum Verbrennen gebracht; die Flamme wird durch Zerstäuben von  $Ca(NO_3)_2$  oder  $Cu(NO_3)_2$  gefärbt. Die Unters. der Intensität der Spektren in Abhängigkeit von  $O_2$ -Gehalt u. der Salzdampfkonz. führt zu den folgenden Ergebnissen: Das Flammenspektrum von Cu besteht aus zwei Trägern, einem O-freien u. einer Cu-Oxydverb., beide enthalten je ein Atom Cu im Mol. Die roten u. grünen Ca-Banden stammen von einem O-freien Träger, der ein Atom Ca im Mol. enthält; die Fe-Banden gehören dagegen einem Oxyd an. Aus der Abhängigkeit der Intensität vom  $O_2$ -Druck läßt sich ferner

schließen, daß der  $O_2$ -Druck des  $CaO$  u.  $CuO$ , der bei  $1800^\circ$  hälftiger Dissoziation entspricht, zwischen  $10^{-4}$  u.  $10^{-1}$  at liegt. (Ztschr. f. Physik **36**. 414—25.) STEINER.

**V. v. Keußler**, *Über Depolarisation von Resonanzstrahlung durch schwache Magnetfelder*. Vf. untersucht quantitativ die, bereits durch sehr schwache Magnetfelder hervorgerufene Depolarisation der Resonanzstrahlung des Hg ( $2536 \text{ \AA}$ ); diese entspricht in vielen Punkten dem Zeemaneffekt. Die Messungen erfolgen auf lichtelektr. Wege, indem das Licht-, dessen Polarisationszustand bestimmt werden soll, durch ein ultraviolett durchlässiges Nicol in eine empfindliche Photozelle eintritt. Die Messungsergebnisse lassen auf die Verweilzeit des „angeregten Zustandes“ schließen; diese ergibt sich zu etwa  $1,13 \cdot 10^{-7}$  sec. Der Depolarisationseffekt nimmt mit zunehmendem Dampfdruck des Hg ab. (Physikal. Ztschr. **27**. 313—16. München, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) FRANKENBURGER.

**G. Howard Carragan**, *Der Zeemaneffekt für das Spektrum des Fluors*. Vf. beschreibt einen starken, für Messungen des Zeemaneffektes bei hohen Feldstärken verwendbaren Elektromagneten. Fluor wird in einer in näher beschriebener Weise gegen chem. Angriffe geschützten Entladungsröhre Entladungen hoher Spannung ausgesetzt u. das Emissionsspektrum im Rot photographiert, wobei sich 20 Zeeman-komponenten der helleren Linien bestimmen lassen. Vf. diskutiert die Ergebnisse u. schließt aus ihnen auf das Serienschema des F sowie die Existenz eines F-Ions u. Spektren höherer Ordnungen. (Astrophys. Journ. **63**. 145—59. Ryerson Phys. Lab.) FRANKENBURGER.

**J. Frenkel**, *Die Elektrodynamik des rotierenden Elektrons*. Im Sinne der speziellen Relativitätstheorie leitet Vf. Bewegungsgleichungen für das rotierende Elektron (vgl. UHLENBECK u. GOUDSMIT, Nature **117**. 264; C. 1926. I. 2650) ab u. vervollständigt so die schon von THOMAS (vgl. S. 2) auf ähnliche Weise gegebene Erklärung des Ursprungs des anomalen Zeemaneffektes. Ferner wird das durch ein rotierendes Elektron erzeugte elektromagnet. Feld bestimmt u. die Tatsache angedeutet, daß die Struktur der Atomkerne hauptsächlich durch die magnetostat. Wechselwrgg. zwischen Elektronen u. Protonen bedingt ist. (Ztschr. f. Physik **37**. 243—62. Leningrad.) JOSEPHY.

**W. Heisenberg und P. Jordan**, *Anwendung der Quantenmechanik auf das Problem der anomalen Zeemaneffekte*. Vf. untersucht das quantenmechan. Verh. des durch die Hypothese des rotierenden Elektrons (vgl. COMPTON, Journ. Franklin Inst. **192**. 145 [1921]; UHLENBECK u. GOUDSMIT, Naturwissenschaften **13**. 953; Nature **117**. 264; C. 1926. I. 1106. 2650) charakterisierten Atommodells. Das Ergebnis ist, daß die Zeemaneffekte u. die Feinstrukturen der Dublettspektren durch die genannte Hypothese vollständig erklärt werden können. (Ztschr. f. Physik **37**. 263—77. Göttingen.) JO.

**J. Stuart Foster**, *Beobachtungen über den Starkeffekt zweiter Ordnung*. Spektroskop. Messungen über den Starkeffekt 2. Ordnung an 6 senkrechten Komponenten von  $H\delta$  des  $H_2$  in einem Feld von 65 Kilovolt/cm ( $= 0,4 \text{ \AA}$ ). Die zentrale Komponente von  $He$  wird um  $0,73 \text{ \AA}$  verschoben. Weitere Beobachtungen für He-Linien. (Astrophys. Journ. **63**. 191—95. Mc Gill Univ.) FRANKENBURGER.

**E. C. Kemble und D. G. Bourgin**, *Relative Intensitäten der Bandenlinien im infraroten Spektrum eines zweiatomigen Gases*. (Vgl. KEMBLE, Physical Review **25**. 1. Ztschr. f. Physik **35**. 286; C. 1925. I. 1681. 1926. I. 1764.) Vff. führen die Unters. der Banden von  $HCl$  im Infraroten fort. Die Ergebnisse bestätigen die früher aufgestellte Absorptionsformel. Auffallend ist die Größe der Absorption in sehr kurzen Absorptionsröhren. (Nature **117**. 789. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) JOSEPHY.

**K. W. Meissner**, *Über den Bau des Argonspektrums*. Es wird eine Deutung der starken, im äußersten Rot gelegenen Gruppe des „roten“ Argonspektrums als  $1s_i - 2p_k$  gegeben u. eine weitgehende Analogie mit den entsprechenden Linien des Neonspektrums festgestellt. Die von LYMAN u. SAUNDERS (Nature **116**. 358; C. 1926.

I. 16) gemessenen Resonanzlinien werden in Zusammenhang mit dieser Termordnung gebracht. Hiernach kommt dem Grundterm des Ar  $j = 0$  zu, wie sich auch aus Absorptionsverss. (vgl. Physikal. Ztschr. 26. 687; C. 1926. I. 2773) ergibt. (Ztschr. f. Physik 37. 238—42. Frankfurt a. M., Univ.)

JOSEPHY.

H. B. Dorgelo und J. H. Abbink, *Das Spektrum von Neon und Helium im äußersten Ultraviolett*. In Fortsetzung der Arbeit von HERTZ (Naturwissenschaften 13. 489; C. 1925. II. 637) wird das Spektrum einer Ne- u. He-Glimmlichtentladung im äußersten Ultraviolett untersucht. Es wurden 13 Neonlinien zwischen 743 u. 589 Å vermessen. Im He-Spektrum wurden drei Linien zwischen 584 u. 522 Å gefunden. (Physica 6. 150—54. Eindhoven, Philips, Glühlampenfabriken.) BECKER-ROSE.

G. Hertz und J. H. Abbink, *Die Resonanzlinien der Edelgase*. Vff. dehnen die an Ne bereits früher vorgenommenen Messungen (vgl. HERTZ, Ztschr. f. Physik 32. 933; C. 1925. II. 1256) auf Ar, Kr u. Xe aus. Als Bezugslinie diente die gleichfalls auftretende Resonanzlinie des H-Atoms 1215,68 Å. Die Versuchsanordnung war derart, daß gleichzeitig die Resonanzlinien des Ne in 2. Ordnung u. diejenigen von Ar, Kr, Xe u. H in 1. Ordnung aufgenommen werden konnten. Die Wellenlängen der gemessenen Resonanzlinien u. die daraus berechneten Anregungsspannungen sind für Ne 734,6 u. 735,8 Å; 16,60 u. 16,78 V; für Ar 1066,8 u. 1048,3 Å; 11,57 u. 11,78 V; für Kr 1235,8 u. 1164,9 Å; 9,99 u. 10,60 V; für Xe 1469,5 u. 1295,7 Å; 8,40 u. 9,53 V. Diese Anregungsspannungen stimmen mit den nach der Elektronenstoßmethode von HERTZ u. KLOPPERS (Naturwissenschaften 12. 1211; C. 1925. I. 608) gemessenen befriedigend überein. (Naturwissenschaften 14. 648. Halle a. S. u. Eindhoven.) JOS.

Clemens Schaefer und Bernhard Philipps, *Das Trägheitsmoment der CO-Molekel*. Da die Gültigkeit für den Wert des Trägheitsmomentes  $J$  von CO, das BURMEISTER (Verh. d. D. Phys. Ges. 15. 609) aus der Doppelbande bei  $4,6 \mu$  zu  $J = 14,6 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{qcm}$  bestimmt hatte, angezweifelt wurde, nehmen Vff. an der Oktave der Grundschiwingung bei  $2,35 \mu$  eine neue Messung vor. Die Oktave hat die Komponenten  $2,385 \text{ u. } 2,354 \mu$ ; daraus ergibt sich in vollkommener Übereinstimmung mit dem alten Wert  $J = (14,8 \pm 0,3) 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{qcm}$ . (Ztschr. f. Physik 36. 399.)

STEINER.

Clemens Schaefer und Bernhard Philipps, *Das Absorptionsspektrum der Kohensäure und die Gestalt der CO<sub>2</sub>-Molekel*. Es werden die alten ultraroten Banden zum Teil neu ausgemessen u. mehrere neue Banden aufgefunden: eine einfache Bande bei  $1,465 \mu$  (Druck  $p = 8 \text{ Atm.}$ ), ein Doppeldublett bei  $2 \mu$  ( $p = 1 \text{ Atm.}$ ), ein Dublett bei  $2,092 \mu$  ( $p = 1 \text{ Atm.}$ ), ein zweites Dublett bei  $3,277 \mu$  ( $p = 11 \text{ Atm.}$ ), ein weiteres Doppeldublett bei  $9,92 \mu$  ( $p = 8 \text{ Atm.}$ ), schließlich eine Bande bei  $12,7 \mu$ , die zur  $\nu_3$ -Bande bei  $14,3 \mu$  zugehörig ist. Vff. zeigen, daß sich alle alten u. neuen Banden als Kombinationsschwingungen der drei ultraroten Eigenfrequenzen  $\nu_1$  ( $2,72 \mu$ ),  $\nu_2$  ( $4,25 \mu$ ) u.  $\nu_3$  ( $14,87 \mu$ ) darstellen lassen. Aus dem Vorhandensein von drei Eigenfrequenzen folgern Vff., daß die Gestalt des CO<sub>2</sub>-Moleküls im Gaszustand die eines sehr gestreckten gleichschenkligen Dreiecks ist. Von den drei Trägheitsmomenten ( $A, B, C$ ) der Molekel sind zwei ( $B, C$ ) verhältnismäßig groß ( $50 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{qcm}$ ) u. annähernd gleich, das dritte ( $A$ ) ist dagegen klein. Die Molekel läßt sich daher als fast s. Kreisel auffassen, wie das auch von DENNISON (Philos. Magazine [7] 1. 195; C. 1926. I. 2171) in seiner Theorie durchgeführt wurde. Die Theorie stimmt gut mit den Messungen der Vff. überein.  $A$  wird zu  $1,01 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{qcm}$  berechnet. (Ztschr. f. Physik 36. 641—56.) STEINER.

W. Pauli jr., *Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik*. Vf. berechnet mit Hilfe der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik die Energiewerte der stationären Zustände des H-Atoms im ungestörten Zustand u. bei Anwesenheit von äußeren elektr. u. magnet. Feldern. Die Rechnung liefert die Balmerterme u. den Starkeffekt in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Schwierigkeiten, die in der alten Theorie im Falle der gekreuzten Felder auftreten, verschwinden in der neuen Theorie von selbst. (Ztschr. f. Physik 36. 336—63.) STEL.

**O. Otsuka**, *Spektra des Rb<sup>+</sup> und des Kr.* Das Funkenspektrum von Rb (Rb<sup>+</sup>), wird im Gebiete von  $\lambda$  3596 bis 2559 Å in der ersten Ordnung eines großen Rowlandschen Konkavgitters ausgemessen u. in einer Tabelle verzeichnet, in derselben Weise sind die Linien von Kr u. X zwischen  $\lambda$  3665 u. 8113 Å ausgemessen. Bei den Kr-Aufnahmen trat als Verunreinigung stets die Cyanbande auf u. zwar mit einer sehr ausgeprägten Veränderung der Intensitätsverteilung. Im Gemisch mit Kr ziehen sich die Intensitätsmaxima der beiden Zweige nach der Nulllinie zusammen. Ferner werden die zweiten u. folgenden Teilbanden in ihrer Intensität geschwächt. (Ztschr. f. Physik **36**. 786 bis 94.) STEINER.

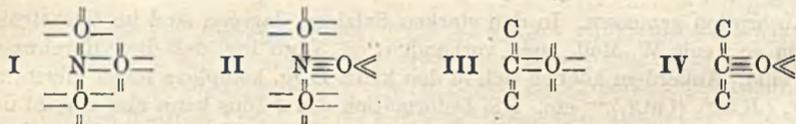
**Léon Bloch und Eugène Bloch**, *Über ein zweites Funkenspektrum des Eisens.* Das Bogenspektrum des Fe verliert bei 2327 Å auf einmal sehr stark an Intensität. Verwendet man zum Photographieren mit Öl sensibilisierte Platten u. belichtet lange genug, so treten deutlich Linien bis ins äußerste Ultraviolett hinein auf. Das Funkenspektrum ist mit dem Bogenspektrum gemischt. Läßt man aber die Funken unter W. übergehen, so erscheint das Bogenspektrum als Absorptions-, das Funkenspektrum als Emissionsspektrum. Es wurde das Funkenspektrum zwischen 2300 u. 1850 Å untersucht u. die Wellenlängen der Linien in einer Tabelle aufgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1018—20.) ENSZLIN.

**H. B. Dorgelo**, *Lichtabsorption durch die Grund- und metastabilen Zustände von Wolfram- und Molybdänatomen.* Die Schwierigkeit der Herst. der Metaldämpfe der schwer schmelzbaren Metalle W u. Mo wurde umgangen durch die Anwendung einer Argonentladungsröhre mit W- bzw. Mo-Glühkathode. Durch das Bombardement der Argonionen wird die Kathode sehr schnell zum Verdampfen gebracht u. in ihrer Nähe eine genügende Menge des betreffenden Metaldampfes erzeugt. Als Lichtquelle diente ein W- bzw. Mo-Kohlebogen. Das Licht wurde durch einen Hilgerschen Quarzspektrographen u. eine Lummer-Gehrckeplatte zerlegt. Es sind im Entladungsrohr nicht nur die Grundzustände von W u. Mo vorhanden, sondern auch angeregte, vor allem metastabile Zustände. Bei Mo findet der Vf. Absorption durch die metastabilen Quintett S- u. D-Terme, bei W beobachtet er Absorptionslinien, die Kombination mit den Quintett-D-Termen u. den Septett-S-Termen entsprechen. (Ztschr. f. Physik **36**. 467—71.) STEINER.

**G. Scheibe**, *Die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen in Beziehung zur Ladungsverteilung der Moleküle und Zusammenhänge zwischen Absorption und Refraktion.* III. Unter Mitarbeit von R. Römer und G. Rößler. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 586; C. **1925**. I. 1845.) Bei der Unters. der Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsm. können 3 Arten von Banden unterschieden werden: 1. solche, die beim Übergang von indifferenten Lösungsm. in andere mit erheblichem Dipolcharakter keine Veränderung der Lage des Maximums zeigen, 2. solche, die hierbei nach längeren Wellen verschoben werden, u. 3. solche, die nach kürzeren Wellen wandern. Die Erklärung für die 1. Gruppe ist die völlige Elektrosymmetrie der betreffenden Chromophormoll. (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 588. 808). Bei der 2. u. 3. Gruppe wurde angenommen, daß hier die Chromophormoll. Dipole darstellen, u. daß die die Absorption bedingende Elektronengruppe entweder dem positiven oder negativen Teil des Dipols angehört. Es wurde versucht, auf Grund theoret. Überlegungen die Zuordnung der 2. u. 3. Gruppe zu positiv u. negativ vorzunehmen. Da aber die modellmäßigen Vorstellungen der Moll. u. der Beeinflussung ihrer Elektronenbahnen noch nicht genügend durchgebildet sind, wurde versucht, auf experimentellem Wege eine solche Zuordnung vorzunehmen. — Zuerst wird über die Form u. Beeinflussung der Banden des Jod-Ions berichtet. In einer Kurventafel wird gezeigt, daß das Maximum des Jod-Ions in W. bei 227,3  $\mu$ , in 9-n. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. (die Normalität der Salzlsgg. bezieht sich immer auf das Anion) u. in 9-n. MgCl<sub>2</sub>-Lsg. bei 220  $\mu$  ca. liegt. Die Höhe des Bandes ist in MgCl<sub>2</sub>-Lsg. merklich erniedrigt. Bei schwächeren Salzlsgg. ist die

Verschiebung geringer. In absol. A. tritt eine ähnliche Verschiebung nach kürzeren Wellen auf. Das Maximum liegt hier bei ca. 219  $m\mu$ , doch ist die Lage gegen geringe Mengen W. im A. sehr empfindlich u. rückt dadurch nach langen Wellen. Das Beersche Gesetz ist innerhalb des Konz.-Bereichs  $C = 0,0547 - 0,0055$  auf  $\pm 2\%$  gültig. Das KJ wurde 4-mal aus W. u. 3-mal aus opt. reinem W. mit opt.-reinem A. ausgefällt u. dadurch opt. Konstanz erreicht. Daß die Verschiebungen in Salzlsgg. u. A., von W. aus gerechnet, in gleicher Richtung liegen, ist folgendermaßen zu erklären: Bei der geringen Konz. an KJ sind in der wss. Lsg. nur freie  $K^+$ - u.  $J^-$ -Ionen, die als hydratisiert anzunehmen sind; es wird also bei J-Ion die durch die polarisierten W.-Moll. beeinflusste Absorption gemessen. In den starken Salzlsgg. dagegen sind im Verhältnis zu den Ionen so wenig W.-Moll. mehr vorhanden, ca. 3 pro Ion, daß diese durchweg deformiert sind. Außerdem können sich in den konz. Lsgg. komplexe Ionen bilden, z. B.  $(JCa_2)^{++}$ ,  $(JCa)^+$ ,  $(CaCl_4)^{-}$  etc. Die Deformation des J-Ions kann also sowohl durch die Kationen direkt, als auch durch die deformierten W.-Moll. erfolgen; in alkoh. Lsg. ist die Existenz solcher Komplexe sicher erwiesen. Infolge des erheblich geringeren Dipolcharakters u. der geringeren dissoziierenden Kraft des A. gegenüber dem W. kommen hier freie, nicht komplexartige Ionen nur in verschwindender Zahl vor; ein großer Teil sind jedenfalls neutrale Moll. Es kann vermutet werden, daß die Bande eines negativen Chromophors durch einseitige Anlagerung positiver Felder nach kurzen Wellen verschoben wird. — Dieser Befund wurde bei Unters. der Banden des *Nitrat-Ions* u. ihrer Beeinflussbarkeit erweitert. Alle Messungen wurden möglichst mit der gleichen Konz. (ca. 0,290-n.) angestellt. Durch Verwendung des Al-Funkens wurde die Lage des Maximums der zweiten hohen Bande ( $\lambda_{max} = ca. 193,6 m\mu$ ,  $lg K_{max} = ca. 4,08$ ) des *Natriumnitrats* bestimmt. Die bekannte Bande 302  $m\mu$ , deren Beeinflussung durch Salzlsgg. von v. HALBAN u. EBERT (*Ztschr. f. physik. Ch.* **112.** 322; C. **1924.** II. 2635) studiert u. deren Ergebnisse bestätigt wurden, verhält sich ganz anders als die Bande 193  $m\mu$ . Beide Banden gehören danach verschiedenen, getrennt liegenden Elektronengruppen an. Es wurden die Chloride von Mg, Ca, Sr als 5-n. Lsgg. in ihrer Einw. auf  $KNO_3$  untersucht, desgleichen  $KNO_3$ , 0,3209-n. in 7,6-n.  $MgCl_2$ ,  $KNO_3$ , 0,3380-n. in 7,6-n.  $MgBr_2$  u.  $KNO_3$ , 0,2931-n. in 4,63-n.  $MgCl_2$ - u.  $MgBr_2$ -Lsg., weiter die Wrkg. einer 4,6-n.  $MgSO_4$ -Lsg. u. von 3,5-n.  $KCl$ - u.  $NaCl$ -Lsg. Die Ergebnisse zeigen, daß bei genügend hohen Konz. der Salzlsgg. die ultraviolettt-versehbliche Bande 302 sehr erhebliche Unterschiede der Lage bei verschiedenen Kationen zeigt, während die Bande 193 hierdurch kaum beeinflusst wird. Daß das nicht von einer geringeren Störbarkeit der zweiten Bande herrührt, zeigt die Umkehrung dieser Verhältnisse beim Wechsel des Anions. Hier ist zwischen Chlorid u. Bromid in der Wrkg. auf Bande 193 ein erheblicher Unterschied, u. zwar wird diese Bande im Vergleich zur Lage in W. durch das Bromid nach längeren Wellen verschoben, während die Bande 302 im langwelligen Ast gar nicht, im kurzwelligen nur wenig beeinflusst wird. Für die Bande 302 bestätigt sich also der Befund an der Bande des J-Ions, doch kommt noch die unterschiedliche Wrkg. der verschiedenen Kationen hinzu, die beim J-Ion fehlt. Worauf dieser Unterschied beruht, ist vorläufig nicht zu sagen. — Über die Deutung der Befunde am Nitrat-Ion vgl. die Ausführungen im Original. Grundsätzlich wichtig ist der Befund, daß das verhältnismäßig einfach gebaute Nitrat-Ion bereits 2 verschiedene Chromophore besitzt u. außer seiner, im ganzen genommen, negativen Ladung, verschieden geladene Teile im Mol. erkennen läßt, also sich als Dipol darstellt. Diskutiert werden die 2 Elektronenformeln I u. II. Da ein n. O-Oktett kaum in der Gegend von 300  $m\mu$  Absorption besitzt, wie die Durchlässigkeit von Äthern, Alkoholen, Hydroxylamin usw. zeigt, so kann man die Annahme machen, daß die Absorption bei 302  $m\mu$  von einem Mol. mit der Elektronenformel II herrührt, das sich im Gleichgewicht mit I befindet. Unter der Voraussetzung, daß die Höhe des Bandes 302  $m\mu$  ebenso hoch wäre wie die des Bandes 193  $m\mu$ , wenn alle Moll. in der Form II vorhanden wären,

würde die Menge an II sich zu etwa 0,5% berechnen, u. diese sich bei den Krystallstrukturmessungen nicht bemerkbar machen. Ein ähnlich einfach gebautes Mol. mit 2 Chromophoren liegt in der *Carbonylgruppe in Aldehyden u. Ketonen* vor. Das bekannte Carbonylband bei ca. 270 m $\mu$  gehört einem negativen Chromophor, u. zwar den Elektronen, die insbesondere zum O gehören, an; Höhe des Bandes  $K_{\max} = \text{ca. } 18$ . Ein in allen Carbonylverb. außerdem existierendes höheres Band im äußersten Ultraviolett, das Verschieblichkeit nach längeren Wellen zeigt, ist den Elektronen des Carbonyl-C zuzuschreiben; es existiert auch beim *Hexamethylaceton* u. gehört somit nicht der Enolform an. Die Elektronenformeln lassen sich wie III u. IV schreiben. Für die *Carboxyl-*



gruppe liegen ähnliche Verhältnisse vor. Für die Absorption im längerwelligen Ultraviolett wurde Verschieblichkeit nach kürzeren Wellen gefunden (vgl. LEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 510; C. 1926. I. 2666); es existiert aber noch ein 2. höheres Band, das sich entgegengesetzt verhält; gut zu messen ist dieses beim *Oxalsäuredimethylester*, der in Hexan u. CH<sub>3</sub>OH in einer Tafel im Original dargestellt ist. — Die Zuordnung der Banden zu bestimmten Ladungen ist also folgendermaßen vorzunehmen: Die nach kurzen Wellen verschieblichen Banden gehören negativen Molekülteilen an, die nach längeren Wellen verschieblichen positiven. — Über die *Polarität* bei *homöopolaren Moll.* bemerkt Vf., daß bei KW-stoffen die Polarität so gering ist, daß man annehmen muß, daß die den beiden C-Atomen einer C—C-Bindung zugehörenden Elektronen fast gleichmäßig verteilt sind, desgl. bei ungesätt. KW-stoffen. Wird ein neues Atom, z. B. O eingeführt, wird das anders: *Alkohole, Ketone u. Aldehyde* haben bereits deutlich Dipolcharakter; der O erscheint als der negative, der C als der positive Teil des Mol. Schließen sich an diesen C weitere an, so wird auf diese abwechselnd positive u. negative Ladung übertragen, doch nimmt die Wrkg. mit Längerwerden der Kette ab. Die Befunde ermöglichen, die auf Grund chem. Tatsachen schon oft vorgenommene Polarität organ. Moll. in vielen Fällen opt. nachzuweisen. So zeigt sich z. B., daß J in verschiedenen Lösungsm. nach LEY (Farbe u. Konst. bei organ. Verb., Leipzig 1911, S. 61) 2 verschiedene Banden hat, die deutlich entgegengesetzte Verschieblichkeit zeigen.

Das Mol. müßte also  $\overset{+}{J} - \overset{-}{J}$  geschrieben werden. In geringerem Maße wird das auch bei Br<sub>2</sub> der Fall sein. — Bedeuten  $\nu_1, \nu_2 \dots$  Eigenschwingungen bzw. den Schwerpunkt von Absorptionsbanden u.  $C_1, C_2 \dots$  Größen, die mit der Höhe der Absorptionsbanden näherungsweise proportional gesetzt werden können, so kann die *Molekularrefraktion* für  $\nu$  dargestellt werden durch einen Ausdruck:

$$R_{\mu} = C_1/(\nu_1^2 - \nu^2) + C_2/(\nu_2^2 - \nu^2) + \dots$$

Für jedes Absorptionsband muß ein  $C_n$  u.  $\nu_n$  eingesetzt werden. — Vff. zeigen, wie einige Tatsachen der Refraktometrie sich unter Berücksichtigung vorliegender Absorptionsmessungen zunächst qualitativ ergeben. Näheres ist aus den Ausführungen im Original u. der Tafel zu ersehen, in der die Absorptionskurven von *2,3-Dimethylbutadien* u. *Cyclopentadien* in Hexan dargestellt sind. Weiter wird das refraktometr. Verh. von *Benzol* u. die Verminderung der Refraktion der Halogen-Ionen, wenn sie an C oder H homöopolar gebunden sind, diskutiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1321—34. Erlangen, Inst. f. angew. Chem.)

BUSCH.

**Svend Aage Schou**, *Absorption der ultravioletten Strahlen durch Aldehyde. Acetaldehyd* weist ein starkes Absorptionsmaximum bei 2778 (in W.) bzw. 2934 Å (in Hexan) auf, ein Plateau bei 3175 bzw. 3330 Å u. ein Minimum bei 2150 bzw. 2225 Å. *Propionaldehyd*: Plateau bei 3175 bzw. 3330 Å, Maximum bei 2765 bzw. 2895 Å, Minimum bei 2160 bzw. 2245 Å. Der Anstieg der Absorption mit abnehmender

Wellenlänge unterhalb 2150 Å ist in der Tat viel geringer als nach Angaben von HENRI u. BIELECKI (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 456; C. 1912. II. 1330). Dasselbst wurde der Anstieg dem Einfluß von CH<sub>3</sub>-Gruppe zugeschrieben, was mit der Durchsichtigkeit von Alkoholen u. gesätt. KW-stoffen im Gebiet bis 1900 Å herunter im Widerspruch stand; nun wird aber gezeigt, daß auch Aldehyde im fraglichen Bereich durchsichtig sind. — Die Absorption ist in Hexanlsg. durchweg stärker als im W., vermutlich weil die Aldehyde in W. hydratisiert sind. Für den Hydratationsgrad folgt aus den Absorptionsmessungen 26% (Acet-) u. 50% (Propionaldehyd). Der ein besonders stabiles Hydrat bildende Aldehyd, *Chloral*, hat in W. keine Aldehydbande. Im Hexan wurden beobachtet: Plateau bei 3270, Maximum bei 2900, Minimum bei 2440 Å. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 965—67.) BIKERMAN.

**Elizabeth Sidney Semmens**, *Hydrolyse von Stärkekörnern durch an kleinen Teilchen polarisiertes Licht*. (Vgl. BALY u. SEMMENS, Proc. Royal Soc. London. Serie B. 97. 250; Nature 116. 817; C. 1925. I. 1331. 1926. I. 1369.) Vf. läßt Licht durch *Diastase* polarisieren u. untersucht den Einfluß des polarisierten Lichts auf die Hydrolyse von Stärkekörnern u. Mk. Photographien veranschaulichen die Befunde. Bei schwachem Licht zeigten die Körner im Innern einen durchsichtigen Streifen, der sich allmählich ausdehnte u. kleine Kanäle nach außen bildete, durch die der Inhalt herauskam u. das Skelett hinterließ. Bei Einfluß starken Lichts barsten die Körner ganz. Wenn die Fl. zwischen Deckgläsern bis zur Trockne gelassen wurde, bildete sich ein Film, der Diffraktionsränder aufwies. Langsam bildeten sich Krystalle in der Fl. Bisweilen krystallisierte der hydrolysierte Inhalt im Innern des Korns. Nach längerer Exposition zerbrach das leere Gerüst zu einer fettigen Substanz, die mit Osmiumsäure braun, mit Sudan III rot wurde, u. die in der Nähe des krystallisierten Korninhalts hexagonale oder rhomboidale Platten zurückließ. (Nature 117. 821—22. London, Bedford Coll.) JO.

**P. B. Ganguly**, *Die Lichtstreuung durch wäßrige Natriumsilicatlösungen*. Vf. untersucht wss. Na-Silicatlsgg. mit wechselndem SiO<sub>2</sub>/Alkali-Verhältnis bzgl. ihrer relativen Zerstrouungsfähigkeit für weißes Licht. Letztere ist erheblich größer als für gewöhnliche molekulare Lsgg. u. ändert sich sprunghaft mit dem Ansteigen obigen Verhältnisses über den Wert 3. Die Silicatlsgg. werden in einem Spaltultramikroskop beobachtet u. die mittlere Anzahl der sichtbaren Partikel pro ccm bestimmt. Die Resultate zeigen, daß nach Überschreitung des Wertes 3 ein sehr rascher Anstieg der Teilchenzahl pro ccm erfolgt. Anscheinend enthalten die Na-Silicatlsgg. kolloidale Teilchen, welche ihrer Konz. oder Größe nach mit wachsendem Überschuß von SiO<sub>2</sub> zunehmen, um nach Überschreiten des Wertes SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O = 3 sprunghaft sich zu vermehren. (Journ. Physical Chem. 30. 706—12. London, Univ.) FRANKENBURGER.

**Arthur Schleede**, *Über den chemischen Bau der Phosphore. Zusammenfassender Bericht*. Nach eingehender Beschreibung der Phosphoreszenzerscheinungen geht Vf. auf die beiden Theorien über den Bau der Phosphore, die Lenardsche Zentralbauvorstellung u. die neuere Gitterbauvorstellung, ein. Die Gitterbauvorstellung erlaubt eine Deutung von experimentellen Feststellungen, die nach der Zentralbauvorstellung nicht erklärt werden können, so z. B. die Tatsache, daß die Phosphorausbildung beim Übergang von Ca- zu Sr- zu Ba-Oxyd immer mangelhafter wird, daß ferner in bestimmten Grundmaterialien nur bestimmte Elemente aktivierend wirken, andere dagegen nicht. Bei Annahme der Gitterbauvorstellung lassen sich alle Lumineszenzerscheinungen auf dieselbe Ursache zurückführen, auf nicht abgesätt. oder gelockerte Valenzen. Eine Stütze findet diese Vorstellung auch darin, daß reine Krystalle durch Bestrahlung mit Kathoden-, Röntgen- oder Radiumstrahlen lumineszenzfähig gemacht werden können. (Naturwissenschaften 14. 586—93. Greifswald.) JOSEPHY.

**A. Terenin**, *Anregung von Atomen und Molekülen zur Lichtemission durch Einstrahlung*. II. (I. vgl. Ztschr. f. Physik 31. 26; C. 1925. I. 1951.) Vff. dissoziiert den molekularen Dampf des Sb (Sb<sub>4</sub>) therm. durch Erhitzen bis zu 1100° im Vakuum in

Atome u. bestrahlt diese mit Licht vom Bogen im Dampf desselben Stoffes. Die Versuchsanordnung für diese Verss. wird im einzelnen beschrieben. Das erregte Leuchten wird spektral analysiert u. aus dem Zusammenhang zwischen den erregenden u. erregten Linien Rückschlüsse auf das Niveauschema von Sb gezogen. Beim As gelingt es infolge der ungenügenden Dissoziation des As<sub>4</sub>-Dampfes bei der angewendeten Temp. (1100°) nur die Linie 2288 im Leuchten zu erhalten. Für die Fluorescenz des Tl-Dampfes stellt Vf. mittels photometr. Messungen fest, daß die Emission der Linie 5351 bei Erregung mit 3776 u. gleichzeitig mit 5351 nur eine Folge der Absorption der Linie 3776 ist u. keine merkliche Anregung von Tl-Atomen im metastabilen Zustand 2p durch die Linie 5351 stattfindet. Weiterhin teilt Vf. Beobachtungen über die opt. Anregung der Hg-Atome im 2p<sub>2</sub>-Zustand durch besonders kurzwellige Linien des Hg-Vakuumbogens mit. Bei Bestrahlung des NaJ-Dampfes von 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-1</sup> mm Druck (450—600°) mit Linien, die kurzwelliger als 2500 Å sind, wird eine Emission der D-Linien u. unter gewissen Umständen auch der 3302/3-Linien beobachtet. Thermochem.-quantentheoret. Überlegungen lassen vermuten, daß das NaJ-Molekül durch Lichtabsorption u. Stöße in Atome zerfällt, wobei das Na-Atom das Mol. im angeregten Zustand verläßt. (Ztschr. f. Physik **37**. 98—125.) FRANKENBURGER.

**N. Ponomarew** und **A. Terenin**, *Optische Anregung des Zinkdampfes*. Im Anschluß an frühere Unterss. über die opt. Anregung von Dämpfen einiger Metalle (TERENIN, Ztschr. f. Physik **31**. 26; C. 1925. I. 1951) untersuchen Vff. in derselben Anordnung den Zn-Dampf. Zur Erregung wird ein Zn-Vakuumbogen gebraucht, der dieselbe Gestalt wie die in Cd, Tl, Pb u. Bi-Dämpfen erzeugten Bögen hat. Der Zn-Bogen wird mit 40 V Elektrodenspannung u. 2,5—3 Amp. oder mit 100 V u. 2 Amp. betrieben. Dampfbehälter u. Öfen waren wie die früheren. Der günstigste Dampfdruck des Zn ergab sich zu 5·10<sup>-4</sup> mm, was einer Erhitzung des Zn-Bodenkörpers bis zu 280° entspricht. Der den Dampfbehälter enthaltende Ofen wurde auf 500° erhitzt. In der Resonanzstrahlung treten nur die Linien 3076 u. 2139 auf, wobei letztere im Vergleich zu ersterer gegenüber dem Anregungsspektrum an Intensität gewinnt. Im Bogen ist 3076 (1S—2p<sub>2</sub>) etwa zwölfmal, im Leuchten nur etwa zweimal intensiver wie 2139 (1S—2P); anscheinend wird letztere stärker absorbiert. (Ztschr. f. Physik **37**. 95—97. Leningrad.) FRANKENBURGER.

**Francis Perrin**, *Langandauernde Fluorescenz fester und gelöster Uransalze*. Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zeigen kristallisierte Uranylsalze lebhaftere, relativ längerbeständige Fluorescenz, während Lsgg. dieser Salze nur eine sehr kurzdauernde aufweisen. Dennoch scheinen beide Effekte wesensähnlich zu sein u. sich nur in quantitativer Beziehung zu unterscheiden, während typ. Fluorescenz u. Phosphoreszenzerscheinungen sich durch verschiedenes Verh. bei Zufuhr von Wärme oder infraroter Strahlung unterscheiden. Die stärkste Fluorescenz zeigt eine wss. Lsg. von *Uranylsulfat* in Ggw. von freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In konzentrierterer Säure (66° B) aufgelöstes Uranylsulfat fluoresciert noch länger (4 bis 5-mal kürzer als das kristallisierte Salz). Die Viscosität der Lsg. scheint weniger als die Fluorescenzintensität die Leuchtdauer zu beeinflussen. Demzufolge scheint das Leuchten der festen Uranylsalze eine Fluorescenz längerer Dauer zu sein; letztere scheint umgekehrt proportional der Intensität der Absorptionsbanden aufzutreten. Zufügung gewisser Substanzen zu den Lsgg. der Uranylsalze (Halogensalze, organ. Säuren) vermindert die Fluorescenzfähigkeit erheblich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 929—31.) FRANKENBURGER.

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

**Robert Saxon**, *Elektrolytisches Wasser*. Viele Elemente, die von reinem W. nicht beeinflusst werden, werden von W. unter dem Einfluß des elektr. Stromes angegriffen, u. Vf. spricht von der korrodierenden Wrkg. von „elektro-ionisiertem“ W. Die Wrkg. solchen W. auf Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde untersucht, in dem dieses auf die Ferrosiliciumanode ge-

bracht wurde. Bei der Elektrolyse entstand durch Oxydation Chromsäure. Ist gleichzeitig auch  $MnO_2$  vorhanden, so wird in erster Linie das  $Cr_2O_3$  oxydiert. (Chem. News **132**. 296. 310.)

JOSEPHY.

**A. J. Allmand** und **R. H. D. Barklie**, *Der Einfluß von Wechselstrom auf die elektrolytische Korrosion von Eisen*. (Vgl. Trans. Faraday Soc. **21**. 1; C. **1926**. I. 592.) Vff. untersuchten das Verh. von Fe-Anoden in NaOH-Lsg. bei direktem Strom. Sie fanden, daß bei sehr niedriger Stromdichte u. starker Lsg. (3,5-n.) zwar eine sehr starke  $O_2$ -Entw. auftrat, aber die Anode nicht angegriffen wurde. Ganz anders war das Verh. polarisierter Fe-Elektroden bei Wechselstrom in NaOH-Lsg. Die Alkalikonzentration, Stromdichte u. Frequenzen wurden verändert, u. der Betrag von gelöstem Fe mit der Rhodanidmethode colorimetr. bestimmt. Dieser war bei abnehmender Stromdichte am größten, während Alkalikonz. oder Frequenz keinen Einfluß ausübten. Die größte Korrosion ergab sich bei der Überlagerung von Wechselstrom u. Gleichstrom, u. zwar war sie um so größer, je höher das Verhältnis Wechselstrom : Gleichstrom, je höher die Stromdichte u. je niedriger die Frequenz war. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man eine bestimmte mit  $CO_2$  gesätt. Bodenlsg. untersucht. — Es wurden auch noch Verss. über den beschleunigenden Einfluß von Alkalichloriden auf die Korrosion in alkal. Lsgg. gemacht. (Trans. Faraday Soc. **22**. 34—45. London.)

FALKENTHAL.

**Robert Kremann**, **Hans Krieghammer** und **Paul Gruber**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metalllegierungen*. XI. Mitt. *Die Elektrolyse von Na-Hg-Legierungen verschiedener Zusammensetzung*. (X. vgl. S. 166.) Es wird die Abhängigkeit der Elektrolyseeffekte (Konz.-Verschiebungen bei der Elektrolyse geschmolzener Legierungen) von der Zus. der Legierungen an *Natriumamalgamen* verschiedener Zus. über ein möglichst großes Mischungsgebiet studiert. — Bei den Legierungen von 3—6 Gewichts-% Na = 21,2—35,7 Atom-% Na zeigen die Kurven der Änderung der Zus. des elektrolysierten Amalgams von der Kathode zur Anode einen abnormen Verlauf, indem gegen die Elektroden der Na-Gehalt größer ist, als in der Mitte des Rohres. Möglicherweise entspricht dieses Mischungsgebiet einem Umschlagsgebiet der Wanderungsrichtung der beiden Metalle, da in verd. Amalgamen nach LEWIS, ADAMS u. LAUMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2656; C. **1916**. I. 829) Na zur Anode, Hg zur Kathode sich verschieben soll. — Im folgenden Gebiet 10—20 Gewichts-% Na verlaufen die Zus.-Kurven so, daß eine geringe Konz.-Änderung auf der einen, eine stärkere auf der anderen Seite auftritt. — Der n. Kurvenverlauf liegt zwischen 20 u. 30% Na (vgl. KREMANN, MÜLLER u. KIENZL, Monatshefte f. Chemie **45**. 157; C. **1924**. II. 2735). In diesem Gebiet leiten Vff. die Werte für die „Elektrolyseeffekte“ bei einer Stromdichte von 6 Amp./qmm u. verschiedenen Rohrlängen ab. In dem Gebiet von 13—32 Gew.-% Na scheinen die Werte mit steigendem Na-Gehalt stetig anzusteigen. In diesem Gebiet (55,5—80,3 Atom-% Na) liegen in den Schmelzen die Verb.  $Na_2Hg_2$ ,  $Na_6Hg_3$  u.  $Na_3Hg$  in maximaler Konz. vor. Im Gebiet der Na-ärmeren Verb. sind die Elektrolysenkurven unklar. Aus dem stetigen Ansteigen der Elektrolyseeffekte mit steigendem Na-Gehalt im Gebiet 58—80 Atom-% Na geht hervor, daß die Verb.  $Na_3Hg_2$  die kleinsten Elektrolyseeffekte zeigt,  $Na_3Hg$  die größten. Es braucht also unter gleichen Bedingungen das Maximum der Elektrolyseeffekte nicht gerade bei der äquimolekularen Zus. zu liegen. (Monatshefte f. Chemie **46**. 515—29.) LASCH.

**Robert Kremann**, **Hans Krieghammer** und **Andreas Tröster**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metalllegierungen*. XII. Mitt. *Die Elektrolyse von Wismut-Zinn-Legierungen*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Einflüsse der Stromdichte auf den Elektrolyseeffekt bei verschieden zusammengesetzten Bi-Sn-Legierungen bei einer Elektrolysierdauer von 18—24 Stdn. untersucht. Es kamen Legierungen mit 75, 50, 25, 88 Atom-% Sn zur Verwendung. Aus diesen Verss. geht in Übereinstimmung mit den früheren (KREMANN u. GRUBER-REHENBURG, Ztschr. f. anorgan. u. allg.

Ch. 140. 1; C. 1925. I. 342) hervor, daß das Metall mit der höheren Leitungskapazität, Sn, sich an der Kathode, das Metall mit der niedrigeren, Bi, sich an der Anode anreichert. Zur Erreichung der maximalen Elektrolyseneffekte ist eine Zeit von 4—6 Stdn. nicht ausreichend. — Aus der graph. Darst. der Abhängigkeit der maximalen Elektrolyseneffekte bei einer Elektrolysierdauer von 18—24 Stdn. sieht man für 4 Legierungen verschiedener Zus. das Ansteigen der Effekte mit steigender Stromdichte bis zu einem maximalen Grenzwert, der bei einer Legierung mit 25 Atom-% Bi bei etwa 8 Amp./qmm erreicht ist u. 29% entspricht. Die maximalen Effekte mit der 12, 50 u. 75 Atom-% Bi enthaltenden Legierung entsprechen 18, 20 u. 15%. — Bei höherer Elektrolysendauer zeigen die Effekte nicht bei der gleichatomigen Legierung ein Maximum, was die Verss. mit kurzer Elektrolysendauer vortäuschen, sondern die Effekte haben ceteris paribus bei der 25 Atom-% Bi enthaltenden Legierung ihren höchsten Wert. Diese Verschiebung des Maximums der Elektrolyseneffekte dürfte möglicherweise auf die B. von flüssigen Verb. beider Metalle Sn-reicherer Zus. als der äquimolekularen entspricht, zurückzuführen sein. (Monatshefte f. Chemie 46. 531—39.) LASCH.

**Robert Kremann und Otto Baukovac**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen*. XIII. Mitt. *Die Elektrolyse von Zinn-Cadmium-Legierungen*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Bei der Elektrolyse von Sn-Cd-Legierungen müssen zur Vermeidung von Rohrbrüchen Capillaren aus Schamottemörtel angewendet werden (vgl. Monatshefte f. Chemie 45. 311; C. 1925. I. 2431). Die Länge der Capillaren betrug 20 cm, die Temp. 300°. Es reichert sich wie gewöhnlich das Metall mit der höheren Leitungskapazität, Cd an der Kathode, Sn an der Anode an. Die Elektrolyseneffekte steigen mit steigender Stromdichte an, ohne daß bei einer Stromdichte von 10 Amp./qmm der Grenzwert erreicht worden wäre. Er dürfte bei 25 Amp./qmm u. über 7% liegen. Die Elektrolyseneffekte sind bei einer gleichatomigen Legierung am größten u. nehmen mit steigendem Sn, als auch mit steigendem Cd-Gehalt stetig u. symmetr. ab. (Monatshefte f. Chemie 46. 541—46.) LASCH.

**Robert Kremann und Jakob Dellacher**, *Die elektrolytische Leitung in Metalllegierungen*. XIV. Mitt. *Versuche zur Elektrolyse von Legierungen des Aluminiums mit Magnesium, Antimon, Zink und Silber*. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Elektrolyse verschiedener Al-Legierungen untersucht. Al-Mg-, sowie Al-Sb- u. Al-Zn-Legierungen eignen sich nicht zur Unters. wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit, dagegen gelang die Elektrolyse von Al-Ag-Legierungen in Schamottcapillaren. Es wurde eine Legierung von 42,5 Gewichts-% = 15,7 Atom-% Ag bei verschiedenen Stromdichten u. einer Temp. von 900° untersucht. Die Verss. ergeben, daß sich Ag zur Anode, Al zur Kathode verschiebt, trotzdem Ag die höhere Leitungskapazität besitzt. Es wird ein Zusammenhang zwischen dem Wanderungssinn u. der Ionisierungsspannung bzw. den Ionisierungsarbeiten festgestellt u. Vff. kommen zu dem Schluß, daß in erster Linie nicht die Leitungskapazitäten, sondern die Reihe der Ionisierungsarbeiten die Wanderungsrichtung bei der Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen bestimmt u. zwar so, daß das Metall mit der geringeren Ablösearbeit zur Kathode wandert. — Es wurde noch die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Zus. der Legierungen untersucht u. zwar wurden Legierungen mit 50 u. 70 Atom-% Ag u. mit 9 Amp./qmm Stromdichte bei 900° elektrolysiert. Das Maximum der Effekte fällt, wie in den meisten Fällen mit der 50%/ig. Legierung zusammen. (Monatshefte f. Chemie 46. 547—53.) LASCH.

**Robert Kremann und Otto Baukovac**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen*. XV. Mitt. *Elektrolysenversuche mit Metallsulfiden, beziehungsweise Phosphiden*. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Verss., Sulfide oder Sulfidgemische in geschmolzenem Zustand zu elektrolysieren, schlugen fehl. FeS gibt einen blasigen Guß, Cu<sub>2</sub>S, sowie binäre Gemische von Cu<sub>2</sub>S u. PbS geben häufige Stromunterbrechungen, vielleicht wegen Abscheidung von S an der Anode. Bei der Elektrolyse einer schmelzflüssigen Legierung von Fe-P mußten wegen der hohen Schmelztemp. Capillaren aus Magnesit

verwendet werden. Bei einer Legierung von 11% P konnte bei einer Stromdichte von 6,6 Amp./qmm u. 1400° nach 2 $\frac{1}{4}$  Stdn. kein Elektrolyseeffekt beobachtet werden. Ein Effekt könnte erst bei viel höheren Stromdichten erzielt werden, deren Anwendung sich aber techn. Schwierigkeiten entgegenstellten. (Monatshefte f. Chemie 46. 555 bis 557.)

LASCH.

**Robert Kremann und Kurt Bayer**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metalllegierungen*. XVI. Mitt. Die *Elektrolyse von Legierungen des Silbers mit Sn, Sb, Bi und Pb*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei allen höher schmelzenden Legierungen. Die Verss. mit den Legierungen des Ag mit Zn u. Cd sind wegen leichter Oxydierbarkeit undurchführbar. Bei einer Ag-Sn-Legierung von 25% Ag treten nur ganz geringe Elektrolyseeffekte auf, so daß sich schon bei 3 Amp./qmm Ag zur Kathode, Sn zur Anode verschiebt. Dieser Effekt steigt bei Stromdichten bis über 10 Amp./qmm nicht weiter an. Ganz ähnlich verhalten sich Bi-Ag Legierungen von 50% Ag. Ebenso gaben Ag-Sb-Legierungen nur geringe Effekte, während Bi u. Sb mit anderen Metallen legiert, besonders hohe Elektrolyseeffekte zeigen. Eine schon früher untersuchte Ag-Pb-Legierung führte wieder zu höheren Effekten (vgl. KREMANN u. BENDA, Monatshefte f. Chemie 45. 339; C. 1925. I. 2432), die mit der Stromdichte zu einem maximalen Grenzwert ansteigen. Die Stromdichte-effektkurven nähern sich bei 6—12 Amp./qmm schon einem Grenzwert, während sie bei den Verss. BENDAS mit 66 Atom-% Ag in diesem Stromintervall noch steigende Tendenz aufweisen. Dies entspricht der Tatsache, daß bei gleicher Stromdichte die Effekte bei gleichatomigen Legierungen ein Maximum sind. (Monatshefte f. Chemie 46. 649—59. Graz, Univ.)

LASCH.

**J. Heyrovský**, *Notiz über die Bedeutung des Elektrodenpotentials*. Vf. legt im Widerspruch zu den Ausführungen von J. A. BUTLER (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 104. 667) einige Punkte zu seiner früheren, die Thermodynamik der Elektrodenvorgänge betreffenden Abhandlung (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 102. 628) näher dar. Im einzelnen wird betont, daß einige Stufen des vom Vf. erörterten Kreisprozesses, die von BUTLER als irreversibel bezeichnet werden, die richtigen Werte der Änderungen der freien Energie des betrachteten Systems betreffen. Auch wird BUTLERS Einwand, daß die im Kreisprozeß des Vf.s eingehenden Potentiale sich zu Null kompensieren, zurückgewiesen u. betont, daß im Butlerschen Kreisprozeß die Elektronen über die Metall/Lsg./Dampf-Grenzfläche statt direkt in das trockene Metall außerhalb des Elektrolyten eingeführt werden. Bei Vermeidung dieser irrümlichen thermodynam. Zwischenstufe führt der Butlersche Kreisprozeß zum gleichen Endergebnis wie derjenige des Vf.s (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 111. 201—02. Prag, Karls-Univ.)

FRANKENBURGER.

**A. L. Mc Anlay und F. P. Bowden**, *Beweise für eine „Übergangshaut“-Theorie der Überspannung des Wasserstoffs aus Messungen der Oberflächenspannung*. Vff. machen Bestd. der an einer Hg-Kathode auftretenden Überspannung u. der gleichzeitig auftretenden Änderungen in der Oberflächenspannung der Hg-Fl.-Grenzfläche (Steighöhenmethode) beim Durchgang verschieden starker Ströme u. bei Verwendung verschiedener Elektrolyte. Sie folgern aus ihren Beobachtungen, daß vor der Abscheidung von gasförmigem H<sub>2</sub> an Hg erst eine „Übergangshaut“ von hoher Oberflächenspannung an der Hg-Oberfläche sich ausbilden muß. In einem nur aus Säure bestehenden Elektrolyten bildet sich diese Haut bereits beim Durchgang äußerst schwacher Ströme aus; sie bleibt auch nach Unterbrechung des Stroms längere Zeit bestehen. Zugabe geringer Mengen von Metallionen zu der Säure, deren Metalle edler als Cu sind, bewirkt eine sofortige völlige Zerstörung der Übergangshaut (Ag, Hg, Au, Pt, Ir-Ionen). Zugabe von Ionen von Metallen, die unedler als Cu sind (Na, Zn, Cd, Fe, Co, Sr, Sb, Pb) läßt die Haut unversehrt; Cu wirkt mäßig auf dieselbe ein. Dies zeigt, daß der völlig ausgebildete Film eine bestimmte Stellung in der Spannungs-

reihe einnimmt. Eine Überspannung an der Kathode tritt nur nach B. der Übergangshaut auf. Bei Bedingungen, unter denen ohne vorherige Entstehung der Übergangshaut keine Überspannung auftritt, stellt sie sich ein, wenn durch entsprechende Vorbehandlung der Kathode eine solche sich gebildet hat. Vermutlich ist ihre B. auf eine Ansammlung von H-Ionen an der Hg-Oberfläche zurückzuführen. Bei der allmählichen Erzeugung der Oberflächenhaut durch sehr schwache Ströme ist die das reversible Potential der Hg-Kathode übersteigende „Überspannung“ proportional der Oberflächenspannung der Haut; ein weiteres Anwachsen derselben führt zu fortlaufender Steigerung der Überspannung, läßt jedoch die Oberflächenspannung annäherungsweise konstant. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 111. 190—200.) FRANKENBURGER.

**E. Liebreich und W. Wiederholt**, *Über das elektrochemische Verhalten des Chroms. Zu der Arbeit von Grube, Heidinger und Schlecht.* Vf. tadeln die Unvollständigkeit der Unterss. u. die unklare Definition des Passivitätsgebietes des Cr in der Arbeit von GRUBE, HEIDINGER u. SCHLECHT (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 70; C. 1926. I. 2539). (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 261—62.) KRÜGER.

**G. Grube**, *Erwiderung zu Vorstehendem.* (Vgl. vorst. Ref.) Kritik an der experimentellen Methodik von LIEBREICH u. WIEDERHOLT. Vf. faßt die Ergebnisse der früheren Arbeit noch einmal zusammen. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 262—63. Stuttgart.) KRÜGER.

**E. Liebreich und W. Wiederholt**, *Erwiderung zu Vorstehendem.* (Vgl. vorst. Ref.) Weitere Diskussion wird abgelehnt. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 263.) KRÜGER.

**Walther Gerlach**, *Experimentelle Forschungen über das Magneton.* Vf. bringt eine Übersicht über die neueren experimentellen Forschungen u. theoret. Ansichten über das Magneton, d. h. das magnet. Elementarmoment eines Einzelatoms. Es werden die Atomstrahlverss. geschildert, mittels welcher der Nachweis der „Richtungsquantelung“ erbracht wird u. aus denen die Größe des Magnetons sich zu 5400—5700 Gauß-cm pro Mol ergibt. (Der theoret. Wert des Bohrschen Magnetons = 5500 Gauß-cm). Diese Resultate sind experimentell für die Ablenkung von Atomstrahlen des Ag, Cu u. Au im inhomogenen Magnetfeld erbracht worden. Aus dem Zusammenhang zwischen magnet. Moment der Atome u. ihrer Stellung im period. System ist zu schließen, daß die äußersten Elektronen der Atome das magnet. Moment geben. Weiterhin werden die Zusammenhänge zwischen den Atommomenten u. spektraler Emission behandelt, wie sie im Zeemaneffekt zur Geltung kommen; sie ermöglichen Rückschlüsse auf die Impuls- u. magnet. Quantenzahlen der emittierenden Atome. Weiterhin sind die für die Theorie des Atommagnetismus wichtigen Unterss. über die magnet. Drehung der Polarisationsebene u. die magnet. Doppelbrechung erwähnt; ferner die Definition u. experimenteller Nachweis des „Weißschen Magnetons“ behandelt. Die Suszeptibilität aller paramagnet. Ionen u. Moleküle läßt sich auf diese Weißsche Einheit zurückführen; dies wird im näheren für einzelne Gase (O<sub>2</sub>, NO) u. Ionen (Cu, Ni, Fe, Mn, Cr-Ionen) ausgeführt. Vf. schließt eine Diskussion über die Möglichkeit magnet. Richtungsquantelung in Fl. u. Krystallen an. Endlich werden die Momente der seltenen Erden, die ebenfalls sich als Vielfache der Weißschen Magnetonen darstellen lassen, erwähnt u. in Bezugnahme auf die Molekularstromhypothese der Barnett- u. Einsteinde Haassche Vers. erörtert. (Physikal. Ztschr. 26. 816—24. 1925. Tübingen.) FRBU.

**Jacob Kunz, John B. Taylor und Worth H. Rodebush**, *Die magnetischen Eigenschaften der Atome.* Vf. bestätigen an Silber die Verss. von GERLACH u. STERN (Ztschr. f. Physik 8. 110; C. 1922. III. 115) u. dehnen die Unterss. auf Na u. K aus. Die experimentellen Schwierigkeiten sind hier größer, wurden aber überwunden. Das berechnete magnet. Moment liegt innerhalb 10% des Wertes, eines Bohrschen Magnetons. In Übereinstimmung mit der kinet. Theorie sind die Abweichungen für Na u. K umgekehrt wie ihre Dampftemp. (Science 63. 550—51. Urbana [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

**Suzanne Veil**, *Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in Gegenwart einiger suspendierter Hydroxyde*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 933; C. 1925. II. 130 u. Rev. Scientifique 64. 8; C. 1926. I. 2220.) Die magnet. Suszeptibilität von  $Fe(OH)_3$  nimmt in  $H_2O_2$  dauernd ab, die von wasserfreiem Eisenoxyd erst (ca. 2 Tage lang) zu, dann gleichfalls ab. Die magnet. Suszeptibilität des mit W. u.  $H_2O_2$  gewaschenen Chromhydroxyds nimmt in  $H_2O_2$  allmählich ab, die von Chromoxyd erst zu, dann ab, aber schwächer als im Falle des Eisenoxyds. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1028 bis 1031.)

BIKERMAN.

**Suzanne Veil**, *Magnetochemische Reaktionen der Hydroxyde in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd*. (Vgl. vorst. Ref.) Das magnet.  $Co(OH)_2$  wandelt sich in Suspension in einer wss. Lsg. von  $H_2O_2$  unter Farbwechsel u. Zers. des  $H_2O_2$  in das Hydrat des  $Co_2O_3$  um. In der Suspension findet ein dauernder Rückgang der magnet. Eigenschaften statt, während das durch Glühen erhaltene Anhydrid immer magnetischer wird u. zuletzt stärker magnet. ist als das Ausgangsmaterial. Ähnlich verhält sich das  $Cu(OH)_2$ . Es verändert seine Farbe dabei von hellblau in dunkelbraun. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1146—48.)

ENSZLIN.

**O. Maass und W. H. Barnes**, *Einige thermische Konstanten von fester und flüssiger Kohlensäure*. Vf. messen mittels besonders konstruierter, adiab. Calorimeter, die in ihren Einzelheiten beschrieben sind, therm. Konstanten des festen u. fl.  $CO_2$ . Die spezif. Wärmen werden von  $90^\circ$  absol. bis  $194,5^\circ$  absol. für das feste, von  $194,5^\circ$  absol. bis  $298^\circ$  absol. für das fl.  $CO_2$  gemessen. Die latente Sublimations- u. Schmelzwärme wird direkt, die Verdampfungswärme mittels Berechnung bestimmt. Ein Beweis für die Genauigkeit der calorimetr. Messungen wird dadurch erbracht, daß die latente Sublimationswärme der festen  $CO_2$  zu 136,9 cal/g direkt gemessen wird, während sie sich nach der Clausius Clapeyronschen Gleichung aus den Dampfdruckkonstanten von HENNING u. STOCK zu 137,7 cal/g berechnet. Der Ausdehnungskoeffizient der festen  $CO_2$  ist abnorm groß; Werte für die Molekularwärmen bei konstantem Vol. werden auf Grund verschiedener Annahmen berechnet. Trotz der so nur annähernd bestimmten Werte kann man erkennen, daß der Ausdehnungskoeffizient auf abnorm hohe Werte der Molekularwärmen bei konstantem Druck schließen läßt. Aus den Messungen errechnet sich die Troutonsche Konstante zu 20,7, was besagt, daß fl.  $CO_2$  zu den nicht assoziierten n. Fl. gehört. Vermutlich hängt der abnorm hohe Dampfdruck der festen  $CO_2$  mit ihrem extrem hohen Ausdehnungskoeffizienten zusammen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 111. 224—44. Montreal, Univ.)

**H. L. J. Bäckström**, *Über die thermische Dissoziation von Calcium- und Magnesiumcarbonat*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2432. 2443; C. 1926. I. 598.) Nach einer Blasenählermethode, die näher beschrieben wird, findet Vf. bei 1 atm für  $CaCO_3$  die Dissoziationstemp.  $902$ — $906^\circ$  u. für natürlichen Magnesit die Temp. beginnender Dissoziation zu  $481$ — $484^\circ$ ; eine Absorption von  $CO_2$  durch das gebildete  $MgO$  konnte bei keiner Temp. nachgewiesen werden. — Es wurden verschiedene Verss. über die therm. Dissoziation von  $CaCO_3$  u.  $MgCO_3$  diskutiert. Vf. meint, daß für  $CaCO_3$  die Messungen von JOHNSTON (Dissoziationstemp.  $896^\circ$ ; Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 938; C. 1910. II. 1441) zuverlässiger sind, als die von ANDRUSSOW (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 81; C. 1925. II. 511; Dissoziationstemp.  $882^\circ$ ), u. daß als beste für  $MgCO_3$  die Resultate von MARE u. ŠIMEK (Dissoziationstemp.  $402^\circ$ ; Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 82. 17; C. 1913. II. 484) angesehen werden müssen. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 289—98. Stockholm.)

ANDRUSSOW.

**Leonid Andrussov**, *Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung von H. L. J. Bäckström*. Vf. weist hin, daß man die große Streuung der Meßergebnisse nicht allein auf die eigentlichen Temperaturmessungen zurückführen kann u. lehnt den Vorwurf von BÄCKSTRÖM (vgl. vorst. Ref.) über die Benutzung ungeeichter Meßinstrumente ab. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 298.)

ANDRUSSOW.

**F. W. Stevens**, *Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme bei der Explosion von Gasen*. Zunächst wird eine theoret. Formel für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme in explosiven Gasen abgeleitet, unter der Annahme eines homogenen Gasgemisches u. gleichbleibenden Druckes. In einer Versuchsreihe, bei der die brennbaren Gase in eine Seifenblase eingeschlossen, vom Mittelpunkt der Blase aus entzündet werden, u. die fortschreitende Rk. in ihrem zeitlichen Verlauf photographisch verfolgt wird, wird nachgewiesen, daß die abgeleitete Formel mit den Versuchswerten gut übereinstimmt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 70. 659—63. Washington.) NEIDH.

**E. Jouguet**, *Stoßwellen und irreversible Restverbrennung*. Mathemat. Behandlung der Fortpflanzung einer Unstetigkeit in einem reaktionsfähigen Gasgemisch im Anschluß an früher von demselben Vf. gegebene Entw. (Mecanique des explosifs). Diskussion verschiedener theoret. möglicher Fälle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 658 bis 60. 1925.) CASSEL.

**W. E. Garner, C. H. Johnson und S. W. Saunders**, *Infrarote Emission bei Gasexplosionen*. Die katalyt. Wrkg. von W. u. anderen Substanzen auf die Explosionsgeschwindigkeit in Gemischen von Kohlenoxyd u. Sauerstoff wird vom Standpunkt der infraroten Emission mit einem Downing-Galvanometer u. einem Spektrographen untersucht. Die Intensität der infraroten Emission (2,8 u. 4,4  $\mu$  Banden) ist bei den trockenen Gasen bedeutend stärker als bei den feuchten, obgleich bei diesen die Explosionsgeschwindigkeit größer ist. Die Abnahme der infraroten Emission bei der katalyt. Wrkg. des W. auf die Explosionsgeschwindigkeit kann sowohl durch Absorption, als auch durch Verhinderung der Emission durch die Wassermoll. erklärt werden. Im letzten Fall muß die innere Energie der Gasmoll. durch Zusammenstoß mit Wassermoll. in kinet. Energie umgewandelt werden. — *Athyljodid* u. *Athylnitrat* sind noch stärkere Katalysatoren für die Explosionen vom CO u. O<sub>2</sub> als W. Die Intensität der emittierten 2,8 u. 4,4  $\mu$  Banden wird dabei auf einige % der Emission der reinen trockenen Gase reduziert. Der Absorptionsmechanismus liefert dafür keine befriedigende Erklärung. (Nature 117. 790—91. London, Univ. Coll.) JOSEPHY.

**W. P. Jorissen und B. L. Ongkiehong**, *Explosionsgebiete*. IX. *Das Explosionsgebiet C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>*. (VIII. vgl. Rec. trav. chim. Pay-Bas 45. 224; C. 1926. I. 3589.) Es werden die Systeme NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> untersucht. Bei ersterem liegen die Entflammungsgrenzen bei 14° mit 62,5% O<sub>2</sub> u. 37,5% N<sub>2</sub> bei 19,9 u. 55,5% NH<sub>3</sub>, mit 43% O<sub>2</sub> u. 57% N<sub>2</sub> bei 22,2 u. 41,8% NH<sub>3</sub>. Bei dem zweiten konnte die obere Grenze meist nicht festgelegt werden, da der Sättigungspunkt bei 14° bei 41,3% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br liegt. Die Grenzen betragen mit 90% O<sub>2</sub> u. 10% N<sub>2</sub> 10% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, mit 62,5% O<sub>2</sub> u. 37,5% N<sub>2</sub> 10,7% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, mit 43% O<sub>2</sub> u. 57% N<sub>2</sub> 10,7 u. 32,5% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br mit 40% O<sub>2</sub> u. 60% N<sub>2</sub> 10,6 u. 29,9% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br. Von dem 3. System sind einige Zahlen bei 62,5% O<sub>2</sub> u. 37,5% N<sub>2</sub> u. 4% NH<sub>3</sub> 8,9% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br als untere Grenze, bei 28% O<sub>2</sub> u. 72% N<sub>2</sub> u. 10% NH<sub>3</sub> 9,8 u. 13,2% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, mit 14% NH<sub>3</sub> 8,9% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br. Bei höherem Gehalt an NH<sub>3</sub> tritt keine Entzündung ein. Mit 26,3% O<sub>2</sub> u. 73,7% N<sub>2</sub> tritt mit NH<sub>3</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br nur noch sehr schwer Entzündung ein. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 400 bis 406. Leiden, Anorg. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

**Frederick Stanley Brown und Charles R. Bury**, *Kryoskopische Messungen mit Nitrobenzol*. IV. *Assoziation in Nitrobenzollösung*. (Vgl. Journ. Physical Chem. 29. 1312; C. 1926. I. 321.) Vff. bestimmen die Gefrierpunktserniedrigungen von Benzyl- u. Isoamylalkohol,  $\beta$ -Naphthol, Phenyllessigsäure, Propion-, Benzoe- u. Zimtsäure in Nitrobenzol u. zwar 1. in sehr stark getrocknetem, im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> abdest., 2. in durch Schütteln mit kristallwasserhaltigem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> teilweise mit W. gesätt., 3. durch Schütteln mit etwas W. völlig feuchtigkeitsgesätt. Lösungsm. Aus den beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen, dem daraus erschlossenen Mol.-Gew. u. dem tatsächlichen Mol.-Gew. läßt sich der Assoziationsgrad der Lsgg. obiger Substanzen von verschiedenen Konz. bestimmen. Es zeigt sich, daß „assozierte“ Stoffe sich

in 2 Gruppen scheiden lassen: Die *Alkohole* u. *Phenole* sind im feuchten Lösungsm. stärker assoziiert; ihr Assoziationsgrad nimmt mit steigender Konz. stetig zu; die organ. Säuren sind hingegen deutlich im trocknen Lösungsm. stärker assoziiert u. ihr Assoziationsgrad nähert sich einem Grenzwert. Die Veränderung im Assoziationsgrad gehorcht nicht dem Massenwirkungsgesetz; Vff. diskutieren die Folgerungen aus diesem Befund. Es werden Berechnungen für die Aktivitäten im trocknen u. im feuchten Nitrobenzol ausgeführt. (Journ. Physical Chem. 30. 694—705. Aberystwyth, Univ. Coll. of Wales.)

FRANKENBURGER.

**J. H. Brinkworth**, *Die Verhältnisse der spezifischen Wärmen des Stickstoffs bei Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 10 und -183°*. Vf. mißt die spezif. Wärmen des N<sub>2</sub> bei Zimmertemp. u. niedrigeren Temp. u. berechnet die Resultate nach der bei Luft u. H<sub>2</sub> angewendeten Methode (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1297). Die Werte für das Verhältnis  $\gamma = c_p/c_v$  werden nach der Formel:

$$\gamma = \frac{\log p_1/p_2}{\log p_1/p_2 - \log T_1/T_2}$$

berechnet, worin  $p_1$  u.  $p_2$  bzw.  $T_1$  u.  $T_2$  die Anfangs- u. Enddrucke bzw. die Anfangs- u. Endtemp. bezeichnen; die Abhängigkeit der so sich ergebenden  $\gamma$ -Werte von der Größe des Meßgefäßes wird berücksichtigt u. auf unendliche Größe des letzteren extrapoliert. Auch werden Korrekturen für die Strahlungsverluste sowie eine theoret. thermodynam. Korrektur angebracht. Für 283° absol. Temp. ergibt sich  $\gamma$  zu 0,4054, für 195° absol. zu 0,4103, für 90° absol. zu 0,4454;  $c_p$  errechnet sich daraus zu 6,92, 6,91 u. 7,07 für die genannten Temp. Vf. kann mit Hilfe dieser Werte die Temperaturabhängigkeit von  $c_p$  mittels einer empir. Formel wiedergeben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 111. 124—33.)

FRANKENBURGER.

**Michel O. Samsoen** und **P. Mondain-Monval**, *Über die Anomalien der spezifischen Wärme glasiger Körper. Fall des Borsäureanhydrids und des Glycerins*. (Vgl. SAMSOEN, C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 354; 182. 517; C. 1926. I. 5.) Es wurden nach der Methode von MONDAIN-MONVAL (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 58; C. 1926. I. 1774) die Wärmekapazität  $c$  von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Glycerin in der Nähe ihrer dilatometr. Anomalien bestimmt. Die  $c$  von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> springt bei 218° von 0,302 auf 0,344, die von Glycerin beträgt 0,107 unterhalb -87°, 0,535 oberhalb -87°. Die Unstetigkeitstemp. liegen 27 bzw. 25° unter der Temp. der dilatometr. Anomalie. Eine Erklärung dafür bleibt noch aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 967—69.)

BIKERMAN.

**A. Magnus** und **M. Mannheimer**, *Untersuchungen über Mischungswärmen geschmolzener Metalle*. Zwei Methoden zur Messung der Wärmetönung beim Mischen fl. Metalle, die zugehörige Apparatur u. der Versuchsgang sind ausführlich beschrieben. Bei der direkten Methode wurden die Metalle in fl. Zustände in ein eisernes Kalorimetergefäß zusammengeworfen u. die hierbei auftretende Temp.-Änderung mittels eines Thermoelements u. Spiegelgalvanometers registriert; der Wasserwert der Mischung (inkl. Schmelzgefäß) wurde nach der Kaloriphenmethode bestimmt. Bei der indirekten Methode läßt man die erhitzten Metalle in ein Wassercalorimeter fallen u. bestimmt den Unterschied des Wärmeinhalts der Komponente u. der Mischung zwischen Anfangs- u. Endtemp. — Beim Vermischen von Pb-Sn, Sn-Cd, Pb-Cd, Zn-Sn ergab sich eine Abkühlung, bei Bi-Sn eine Erwärmung; die Mischungswärmen u. die Bildungswärme der festen Metallegierungen sind in Tabellen angegeben; die maximale Mischungswärme liegt nicht bei äquimolekularem Gemisch. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 267—88. Frankfurt a. M., Univ.)

ANDRUSSOW.

**P. E. Verkade**, *Verbrennungswärmen von stellungsisomeren Benzolderivaten und die Theorie der induzierten alternierenden Polarität*. Nach STOHMANN hat die o-Verb. stets eine höhere Verbrennungswärme als die m- u. die p-Verb., die m-Verb. durchweg eine höhere als die p-Verb. Diese Regel ist zu einfach gefaßt, teils wegen Fehlern in der Best., teils weil sie aus zu wenig u. zu wenig variierten Einzelfällen abgeleitet ist. Vf.

untersucht die Frage systemat. u. stellt in einer 21 Fälle umfassenden Tabelle die als sicher angenommenen Werte, die bisher vorliegen, zusammen. Zur angenäherten Berechnung der Schmelzwärme dient, wo nötig, die Waldensche Formel: Mol. Schmelzwärme in kcal = 0,0135 abs. F. Von 21 Fällen hat zweimal die p-Verb. u. einmal die m-Verb. die höchste Verbrennungswärme, in 2 Fällen hat die m-Verb. die kleinste Verbrennungswärme, vielleicht ist das auch bei den Toluidinen der Fall. Die Theorie der induzierten Polarität kann die Ausnahmestellung mancher doppelt negativ substituierter m-Derivv. vielleicht erklären. Bei den Nitrobenzoesäuren kann man nach der *K* für das m-Deriv. die kleinste Verbrennungswärme erwarten, wie MATIGNON u. DELIGNY finden. Bei den Nitrilanilinen u. anderen Stoffen, wo bei der o- u. der p-Verb. eine homogene Polarität auftritt, scheinen Ausnahmen von der Stohmannschen Regel vorzuliegen. Homogener Polarität entspricht in auffällig vielen Fällen die kleinste Verbrennungswärme. Das soll systemat. untersucht werden; ebenso die Frage, ob die Änderung des Aggregatzustandes die Reihenfolge der Verbrennungswärmen beeinflusst. — Aus der Zusammenstellung der Verbrennungswärmen kann man eine Stütze von HJØJENDAHLS Ansicht (Journ. Chem. Soc. London 125. 1381; C. 1924. II. 1679) herleiten, daß auch im nicht aktivierten Zustand eine alternierende Polarität bestehen kann. Das abnorme Verh. vieler o-Verbb. ist durch „sterische Behinderung“ nicht zu erklären, ebensowenig die Tatsache, daß die o-Verbb. meist den höchsten Energieinhalt besitzen, die auch durch andere moderne Theorien nicht allgemein zu erklären ist. Daß aber zwischen Verbrennungswärme u. Polarität ein kausaler Zusammenhang existiert, scheint sicher. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 492—504. Rotterdam, Handelshochsch.) W. A. ROTH.

**Heinrich Kuhn**, *Optische Bestimmung der Dissoziationswärmen der Halogene*. VI. berechnet aus den Absorptionsspektren die *Dissoziationswärmen* der Halogene u. findet für *Jod* 35,2 kcal, *Brom* 45,2 kcal u. *Chlor* 56,9 kcal. Diese Werte stimmen mit den thermodynam. gemessenen gut überein, übertreffen aber diese weit an Genauigkeit. (Naturwissenschaften 14. 600. Göttingen, Physikal. Inst.) JOSEPHY.

**J. E. Verschaffelt**, *Über die Entropie der idealen Gase beim absoluten Nullpunkt*. Richtigstellung eines in der Mitteilung von N. DE KOLOSSOWSKY (Journ. de Chim. physique 22. 77; C. 1925. II. 1590) enthaltenen Mißverständnisses. (Journ. de Chim. physique 23. 238—41.) CASSEL.

**Edgar Philip Perman** und **Trevor Lovett**, *Dampfdruck und Verdünnungswärme von wäßrigen Lösungen*. Teil I. A. *Dampfdruck von wäßrigen Harnstofflösungen*. Die Dampfdrucke konzentrierter *Harnstoff-Lsgg.* werden bei Temp. von 40,02, 49,99, 60,28, 70,39 u. 80,10° untersucht. Vff. benutzen die Methode von PERMAN u. SAUNDERS (Trans. Faraday Soc. 19. 112; C. 1923. III. 1556). Die DD. fast gesätt. Lsgg. werden bei denselben Temp. angegeben. Das Gesetz von VON BABO, das besagt, daß die Dampfdruckerniedrigung in Beziehung zu der der Lsg. unabhängig von der Temp. für diese gleiche Lsg. ist, trifft für wss. Harnstofflsgg. nicht zu. — Das Mol.-Gew. wird bestimmt u. gefunden, daß in der Formel für *N* eine kleine Korrektur angebracht werden muß, jedoch sonst der Wert *n*. ist u. für Harnstofflsgg. keine Hydratation beobachtet werden kann. — B. *Die Verdünnungswärmen konzentrierter Harnstofflösungen bei verschiedenen Temperaturen*. Es wird eine neue Methode beschrieben, um die Verdünnungswärme konz. Lsgg. zu messen (Figur des benutzten App. im Original). Es ergibt sich, daß man die Verdünnungswärme nach dem Kirchhoffschen Gesetz berechnen kann; u. zwar die gesamte Wärme zwischen zwei Konzentrationen irgendwelcher Art u. die Beziehung der Wärme zur Konzentration. — Die Verdünnungswärmen, berechnet aus den Dampfdrucken, stimmen gut mit den direkt beobachteten überein. — Es wird außerdem eine neue Methode vorgeschlagen, um die Löslichkeiten zu bestimmen. Die Affinität von W. für die verschiedenen Lsgg. wurde berechnet. (Trans. Faraday Soc. 22. 1—19. Cardiff.) FALKENTHAL.

**Isaac Bencowitz** und **Henry T. Hotchkiss, jr.**, *Die Dampfdruckerniedrigung als eine Funktion des Sättigungsgrades*. II. (I. vgl. Journ. Physical Chem. 29. 1432; C. 1926. I. 1121.) Vff. diskutieren die üblichen Definitionen des Konzentrationsbegriffes von Lsgg. u. kommen zu dem Ergebnis, daß vom physikal.-chem. Standpunkt aus die Bezeichnung der Konz. als „Sättigungsgrad“, d. h. als  $\frac{\text{Zahl der gelösten Mole}}{\text{Zahl der in der ges. Lsg. gel. Mole}}$  am berechtigtesten ist u. am besten zur Konstatierung von Gesetzmäßigkeiten geeignet ist. Im Anschluß an die I. Mitt. (l. c.) geben Vff. für die Dampfdruckerniedrigung einer Lsg. vom Sättigungsgrad  $S$  bei der Temp.  $T$  den Ausdruck:  $\log \Delta P = K(1/T - a[1 - (\log S/b)])$ ; hieraus ziehen sie die folgenden Verallgemeinerungen: für  $S = \text{Konst.}$  muß  $\delta \log \Delta P / \delta (1/T) = K$  sein u.  $K$  unabhängig von  $S$  sein. Ferner muß für  $\Delta P = \text{Konst.}$   $\delta \log S / \delta (1/T) = \text{Konst.}$  sein. Hieraus läßt sich für die Dampfdruckerniedrigungen einer gesätt. Lsg.  $\Delta P_s'$  u.  $\Delta P_s''$  (bei den Temp.  $T''$  u.  $T'''$ ) die Formel ableiten:  $\Delta P' / \Delta P_s'' = \Delta P'' / \Delta P_s''$ , d. h. die Dampfdruckerniedrigungen einer Lsg. von irgendeinem Sättigungsgrad steht zur Dampfdruckerniedrigung der gesätt. Lsg. in einem konstanten, temperaturunabhängigen Verhältnis. Diese Regel findet sich durch Dampfdruckmessungen an Lsgg. von  $\text{NaBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{RbCl} \cdot \text{KCl}$ ,  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{NaJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bestätigt. Weiterhin wird aus der obigen Grundgleichung die Beziehung:  $\Delta P / \Delta P_s = S^h$  abgeleitet, worin  $\Delta P$  bzw.  $\Delta P_s$  die Dampfdrucke einer beliebigen bzw. der gesätt. Lsg.,  $S$  den Sättigungsgrad bedeutet u.  $h = K/a/b$  (Konstanten aus obiger Gleichung) ist. Vff. bestätigen die Richtigkeit auch dieser Beziehung durch ihre Messungen an den erwähnten Salzen. In einer theoret. Diskussion betonen Vff., daß die physikal.-chem. Bedeutung der Konstanten  $K$ ,  $a$  u.  $b$  noch nicht klar ist, daß aber aus ihren Werten u. denjenigen von  $h = K/a/b$  sich Rückschlüsse auf die Natur der Lsgg. werden ziehen lassen. Die Salze lassen sich in 3 Gruppen einteilen. 1.  $h < 1$ :  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2.  $h = 1$ :  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ , 3.  $h > 1$ :  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{NaJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{BaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Be}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Die Beziehungen sind sehr wesentlich in theoret. Beziehung, soweit die Molekularbedingungen für gesätt. u. ungesätt. Lsgg. ident. sind. Dies ist nur insoweit offensichtlich der Fall, als von Aussalzeffekten u. den zwischen Bodenkörper u. Ionen der gesätt. Lsg. sich vollziehenden Adsorptionsvorgängen abgesehen wird. (Journ. Physical Chem. 30. 643—57. New York, Univ.)

FRANKENBURGER.

**E. Reissmann**, *Die Temperatur des aus einer Lösung entwickelten Dampfes*. Bemerkung zu den Einwendungen von B. Block. (Vgl. BLOCK, Ztschr. f. angew. Ch. 39 376; C. 1926. I. 2888.) (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 770. Dessau.) JUNG.

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

**Alberto Scala**, *Zusammensetzung kolloidaler Teilchen*. Theoret. Erwägungen über die innere Konfiguration kolloid disperser Teilchen, demonstriert an verschiedenen Figuren u. Tabellen. Prakt. Auswertung in späterer Mitteilung. (Staz. sperim. agrar. ital. 59. 75—98. Rom.) GRIMME.

**J. B. Firth** und **W. L. Purse**, *Organogele der Kieselsäure*. Der Ersatz des Wassers im Hydrogel durch Alkohol. Vff. bereiten Kieselsäuregele durch Fällen von Wasserglaslsgg. mit 3-n. HCl, Auswaschen der NaCl-Lsg. u. Trocknen der Gele. Je nach den Einzelheiten u. der Aufeinanderfolge dieser Prozeduren erhalten sie Gele von 7—33% Gehalt an W. Mit der Absicht, dieses W. möglichst vollständig durch A. zu ersetzen, wird das Gel bei Zimmertemp. längere Zeit wiederholt u. sorgfältig getrockneten A.

verbracht (stat. Methode) oder ein mit A.-Dampf gesätt. trockner Luftstrom über das Gel geleitet (dynam. Methode). Der Gehalt der Gele an W. u. A. wird durch Feststellung der Gewichtszunahme sowie durch Verbrennungsanalysen bestimmt. Es zeigt sich, daß die dynam. Methode bzgl. der Verdrängung des aufgenommenen W. durch A. weitaus wirksamer ist; im günstigsten Fall entstand aus einem ursprünglich 7,53% W. enthaltenden Gel ein solches mit 30,3% Gehalt an A. u. 0,57% Gehalt an W. Vff. sind der Ansicht, daß die letzten Mengen W. von dem Gel besonders hartnäckig festgehalten werden, glauben aber, daß GRAHAMs früherer Befund von einer quantitativen Verdrängung des W. durch A. bei Auswahl besonders geeigneter Gele u. genügend langer Behandlung nach der stat. Methode sich wird reproduzieren lassen. (Journ. Physical Chem. 30. 617—19. Nottingham, England, Univ.) FRANKENBURGER.

**W. O. Kermack** und **W. T. H. Williamson**, *Die anomale Flockung von Ton*. Nach Ansicht der Vff. können die Verss. von JOSEPH u. OAKLEY (vgl. S. 172) nicht über die anomale Flockung von Ton entscheiden, da die Verss. mit reinem Ton gemacht wurden, u. anomale Flockung nur bei Ggw. kolloidaler SiO<sub>2</sub> auftritt. Mit Suspensionen von Kaolin haben Vff. in alkal. Lsg. durch Ca-Ionen nach Zugabe kleiner Mengen kolloidaler SiO<sub>2</sub> anomale Flockung erhalten, ohne Zusatz nicht. Ein ähnlicher Effekt wurde nach 24 Stdn. auch mit CsCl gefunden, mit NH<sub>4</sub>- u. K-Salzen waren noch längere Zeiten nötig. Der Effekt scheint mit der flockenden Wrkg. der Kationen auf kolloidale SiO<sub>2</sub> bei pH > 7 in Beziehung zu stehen. (Nature 117. 824. Edinburgh, Royal Coll. of Physicians' Labor. u. Coll. of Agriculture.) JOSEPHY.

**Gilbert Flumiani**, *Kolloidchemische Untersuchung über das Photopolymerisationsprodukt von Vinylchlorid*. Das Photopolymerisationsprod. des Vinylchlorids ist ein chem. einheitlicher Körper der Zus. (CH<sub>2</sub>-CHCl)<sub>n</sub>, nicht hygroskop. u. zers. sich an der Luft bei 120°, in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 140°; seine Lsgg. in gewissen organ. Lösungsmm. sind typ. kolloid. Verss. des Vfs. u. von **J. Marek**, sein Mol.-Gew. in Chlf., Aceton, Campher, Bzl., Monobrombenzol u. a. zu bestimmen, gaben keine reproduzierbaren Werte. Die molekulare Gefrierpunktsdepression *E* u. das opt. Verh. der Lsgg. in Nitrobenzol, Acetophenon, Phenanthren u. Naphthalin ist von der Herstellungsart u. dem Alter der Lsgg. abhängig. In Lsgg., die durch direktes Auflösen des Photoprod. gewonnen wurden, sinkt die durch geeignete therm. Vorbehandlung erreichbare maximale *E* mit zunehmender Konz., durch Verd. konz. Gallerten gewonnene Lsgg. geben höhere *E*-Werte als die direkt bereiteten. Ultramkr. Beobachtung zeigt, daß in beiden Fällen die Größe der Kolloidteilchen u. die B. sekundärer Strukturen mit der Verd. zunimmt; der Tyndall-effekt ist in den durch Verd. hergestellten Lsgg. merklich intensiver, nimmt mit der Konz. zunächst zu, ist in dickflüssigen Lsgg. am stärksten, in den Gelen kaum noch wahrnehmbar. Vf. nimmt an, daß in letzteren die Teilchen sehr dicht u. infolge der molekularen Anziehungskräfte raumgitterförmig angeordnet sind, wobei jedes Teilchen von einer Hülle von Molekeln des Lösungsm. umgeben ist. Durch Verd. wird die Kohäsion zwischen den Submikronen u. die Stabilität der umgebenden Flüssigkeitshülle verringert, was zu zunehmender oscillierender Bewegung u. Vereinigung der freier gewordenen Teilchen zu größeren Micellen führt. Die Stabilität der Flüssigkeitshülle ist ferner von der Art der Fl. abhängig. Die kleinsten Teilchen, denen etwa die Zus. (CH<sub>2</sub>-CHCl)<sub>32</sub> zukommt, scheinen unter sich gleichartig zu sein. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 221—30. Zagreb, Kgl. Techn. Hochschule.) KRÜGER.

**R. O. Herzog** und **D. Krüger**, *Über die Dispergierbarkeit organischer Kolloide*. Während bei der Cellulose die einmal zu einem Krystall zusammengefaßte Anzahl von C<sub>6</sub>-Gruppen gegenüber der Dispergierungsfähigkeit des Lösungsm. beständig ist, verhält sich Kautschuk in manchen Lösungsmm. anders, wie z. B. in Bzl. In diesem Lösungsmittel macht die Dispergierbarkeit des Kautschuks nicht bei den Primärteilchen Halt, sondern sie geht annähernd bis zu molekularen Dimensionen; in nicht entharztem Kautschuk ist anscheinend der Zusammenhang der Teilchen fester. Dieses Verh. ent-

spricht der Tatsache, daß man die Bauelemente des Kautschuks erst durch mechan. Hilfe (Zug) zur Orientierung, d. h. in eine stabile Lagerung bringen kann, während Cellulose relativ leicht kristallisiert, sobald einmal die C<sub>6</sub>-Reste zusammengetreten sind. Demnach sind die Affinitäten, die die Zuckerreste im Polysaccharid zusammenhalten, stärker als die von der Doppelbindung des KW-stoffs ausgehenden Kräfte. (Naturwissenschaften 14. 599. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.)

JOSEPHY.

**Ch. Dhéré**, *Einfluß der Abkühlung auf einige physiologische Kolloide im Sol- oder Gelzustand*. Angaben über das Verh. von Hämoglobin u. seiner Abkömmlinge bei Abkühlung u. Auftauen unter Berücksichtigung von Demineralisationsvorgängen. (Arch. di scienze biol. 7. 278—85, 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 758. Freiburg, Schweiz. Physiol. Inst. Ref. RHODE.)

OPPENHEIMER.

**W. Kopaczewski** und **W. Szukiewicz**, *Periodizität kolloidaler Reaktionen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1530; C. 1926. I. 173.) Die Eigenschaften eines *Na-Oleatsols* sollen sich period. verändern. Eine frisch dargestellte Lsg. begünstigt das Emporsteigen anderer Kolloide an Filtrierpapierstreifen u. fällt dann sowohl die positiven wie die negativen Kolloide aus. Nach 3 Tagen tritt eine Verstärkung dieses Verhaltens ein, nach 5 Tagen wird es vermindert, um von neuem anzusteigen, bis eine Lsg. nach 25 Tagen die Kolloide vollständig fällt. Die physikal. Eigenschaften des Sols sollen sich auch period. ändern. Graph. Darst. derselben. Nach Ansicht des Vf. ist diese Periodizität für den kolloiden Zustand typ., so daß bei Angaben über die Eigenschaften dieser Stoffe eine Altersangabe nötig wäre. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1276—78.)

ENSZLIN.

**A. Gyemant**, *Größenverteilung in dispersen Systemen*. Der Grad der Verteilung in dispersen Systemen wird durch die folgenden Faktoren bestimmt: 1. durch die Grenzflächenspannung zwischen disperser u. dispergierender Phase, die eine Vereinigung der Teilchen anstrebt. 2. durch die elektr. Ladung u. Solvation, die im Sinne einer Zerteilung wirken. Für die Abhängigkeit der Verteilung der Teilchengröße von diesen drei Faktoren wird eine mathemat. Theorie entwickelt. Die Aggregation zweier zusammenstoßender Teilchen erfolgt, wenn die Summe der Krümmungen der anstoßenden Teilchen einen bestimmten Grenzwert überschreitet, dessen Abhängigkeit von den drei oben erwähnten Faktoren abgeleitet wird. Im stabilen Zustand sind mehrere Teilchengrößen vorhanden, die sich steil um einen Mittelwert ordnen, der mit dem genannten Grenzwert in einfachem Zusammenhang steht. Die Verwendbarkeit der abgeleiteten Formeln wird zahlenmäßig geprüft. (Ztschr. f. Physik 36. 457—66.) ST.

**Victor Coifman**, *Die „Gasgesetze“ in Oberflächenlösungen*. Zu der Diskrepanz der Ergebnisse von ADAM u. JESSOP (Nature 117. 484; C. 1926. I. 3388) einerseits u. denen von MARCELIN (Ann. de Physique [10] 4. 459; C. 1926. I. 2890) andererseits über die Anwendbarkeit der Gasgesetze auf Oberflächenlsgg. von Ölsäure zeigt Vf., daß die Energiebeziehungen solcher Oberflächenhäutchen nicht als Funktion der Temp. allein dargestellt werden können. Die Energiebeziehungen von Filmen sollten vielmehr durch die Oberfläche, den Oberflächendruck u. das Potential  $E$  der Oberflächenenergie ausgedrückt werden. Eine „ideale“ Haut oder ein „ideales“ Kolloid, das nur zweidimensional gedacht ist, müßte nach Vf. der Gleichung  $F A = k E$  gehorchen,  $F$  = Druck,  $A$  = pro Mol. eingenommene Fläche. Demnach müssen diese Oberflächenlsgg. nicht thermodynam., sondern elektrodynam. behandelt werden. (Nature 117. 755—56. Chicago [Ill.], ARMOUR and Co.)

JOSEPHY.

**L. Abonnenc**, *Im elektrischen Feld gebildeter Tropfen*. Das elektr. Feld beeinflusst die Tropfenzahl erstens durch das Hervorbringen einer elektr. Ladung auf der Oberfläche des Tropfens, zweitens dadurch, daß der Tropfen, dessen DE. größer als die der umgebenden Luft ist, zum Ort des stärksten Feldes angezogen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1031—33.)

BIKERMAN.

**A. Dumanski und A. Kniga**, *Die Anwendung des Tyndalleffektes zur Bestimmung der Kataphorese an ungefärbten Solen*. Vff. messen die kataphoret. Geschwindigkeit kolloider Teilchen von  $SiO_2$ , Zinnsäure,  $Al(OH)_3$ , Gelatine, Agar u. Stärke im Burtonschen App., indem sie die Trennungsfläche W.-Sol mit Hilfe des Tyndalleffektes sichtbar machen. Die Anwendung der gleichen Methode durch KRUYT (Kolloid-Ztschr. 37. 359; C. 1926. I. 1853) war den Vff. nicht bekannt. (Kolloid-Ztschr. 39. 40—41. Wo-ronesch, Landwirtschaftl. Inst.)

KRÜGER.

**Guido Ajon**, *Osmose anorganischer Substanzen*. Die Verss. an Na-Salzen u.  $NH_4OH$  usw. berechtigen zu dem Schlusse, daß das Daltonsche Gesetz für Gasgemische auch auf Lsgg. anwendbar ist. (Riv. It. delle essenze e profumi 8. 1—3. 22—23. Acircale.)

GRIMME.

**Runar Collander**, *Über die Permeabilität von Kollodiummembranen*. Es wird die Permeabilität von  $NH_3$ ,  $H_2O_2$ , Methylalkohol, Ameisensäure, Formamid, Phenol, Essigsäure, A., Monochloressigsäure, Propionsäure, Harnstoff, m-Nitrophenol,  $HNO_3$ , Glykolsäure, Äthylenglykol, Malonsäure, Milchsäure, Oxalsäure,  $HCl$ , Weinsäure, Glykokoll, Isobutylalkohol, Valeriansäure, Isoamylalkohol, Bernsteinsäure, Chinasäure, Isovaleramid, Methyläthylmalonsäure, Methylenblau,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ , Äpfelsäure, Citronensäure, Antipyrin, Mannit, Rohrzucker,  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_2CrO_4$  durch dichte, auch für echt gel. Stoffe beschränkt durchlässige Kollodiummembranen untersucht. Die Membranen werden durch vollständiges Eintrocknen der Ä.-A.-Lsg. gewonnen (Permeabilitätsgrad I.); zur Erhöhung der Permeabilität wird ein Teil nach dem Brownschen Verf. (Biochemical Journ. 9. 591. [1915]; C. 1916. II. 1102) mit 68 bzw. 80%ig. A. nachbehandelt (Permeabilitätsgrade II. u. III.). Als Maß der Permeabilität wird die bei gleicher Versuchsanordnung u. -temp. konstante Größe  $k = c_2/(c_0 - c_2)t$  ( $c_0 =$  Anfangskonz.,  $c_2 =$  Konz. auf der entgegengesetzten Seite der Membran nach der Zeit  $t$ ) betrachtet, wobei  $t$  so kurz sein muß, daß sich das Konzentrationsgefälle nicht zu stark verändert hat. Wird die Permeabilität der Membranen 3. Permeabilitätsgrades für  $NH_3$  gleich 100 gesetzt, so beträgt sie für die Membranen 2. u. 1. Permeabilitätsgrades ca. 75 bzw. 25. Nimmt man an, daß die Mol.-Refr. das wahre Vol. der in einem Mol. enthaltenen Molekeln angibt, so zeigt sich, daß die Permeabilität im wesentlichen von der Molekelgröße abhängt; Verb., deren Mol.-Refr. ca. 24 übersteigt, dringen nicht mehr durch Membranen 1. Permeabilitätsgrades, Methylenblau auch nicht mehr durch diejenigen 3. Permeabilitätsgrades. Einzelne Abweichungen sind durch Hydratation, die besonders hohe Permeiergeschwindigkeit des Phenols u. m-Nitrophenols durch ihre Löslichkeit in der Membran zu erklären; Verss. ergeben, daß Kollodiummembran m-Nitrophenol aus wss. Lsg. beträchtlich aufnimmt u. an reines W. nur schwer wieder abgibt, Essigsäure u. Milchsäure dagegen wenig oder garnicht. Mit zunehmendem Mol.-Vol. nimmt die Permeiergeschwindigkeit viel schneller ab als der Koeffizient der freien Diffusion u. zwar um so mehr, je dichter die Membran ist, was auf die Siebwrkg. der Membran zurückgeführt wird. Vf. hält, trotzdem die Analogie nicht vollständig ist, an der Bezeichnung „Molekülsieb“ fest; die Abstufung der Permeiergeschwindigkeit hängt mit Unterschieden in der Porengröße zusammen. Die Oberflächenaktivität der permeirenden Verb. spielt keine bedeutende Rolle. Die Durchlässigkeit der Kollodiummembran für  $W.$  ist viel geringer als die von Kupferferrocyanidmembranen u. entspricht etwa dem Mol.-Vol. des  $W.$  Die starken Säuren permeiren sehr langsam;  $k$  fällt in der Reihenfolge  $HNO_3 > HCl > H_3PO_4 > H_2SO_4$ . Die Unterschiede der Permeiergeschwindigkeiten von Elektrolyten mit gleichem Anion ist bei gleichzeitigem Permeiren ebenso groß oder größer, als beim successiven Permeiren; die verschiedenen Permeiergeschwindigkeiten der Kationen beruhen also nicht auf einer spezif. Beeinflussung der Membransubstanz, sondern hängen von dem Ionenvolumen ab. (Societas Scientiarum Fennica. Commentationes biologicae 1926. 48 Seiten. Sep. Helsingfors, Univ.)

KRÜGER.

**John Manning**, *Herstellung von Nickelmembranen für Ultrafiltration*. Durch elektrolyt. Abscheidung von Ni auf Ni- oder Phosphorbronzegeze werden Membranen hergestellt, die für Ultrafiltrationen bei höheren Temp. u. in Ggw. organ. Lösungsm. brauchbar sind. Die aus Bädern von 120 g NiSO<sub>4</sub>, 22,5 g NH<sub>4</sub>Cl u. 15 g B(OH)<sub>3</sub> im l bei niedriger Stromdichte erhaltenen Membranen sind sehr dicht u. für die Filtration solvatisierter organ. Kolloide nicht geeignet. Porösere Membranen werden aus NiCl<sub>2</sub>-haltigen Bädern, die am wenigsten brüchigen bei Acetatzusatz (z. B. 100 g NiSO<sub>4</sub>, 80 g NiCl<sub>2</sub>, 20 g NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·3 H<sub>2</sub>O u. 1500 g W.) erhalten. Die Porengröße betrug je nach der Badzus. 50—300 μm. — Bei der Ultrafiltration von Na-Stearat fand keine wesentliche Membranhydrolyse statt. *Gelatine* wird aus 0,5%ig. Lsg. bei 16° zurückgehalten, während sie bei 45° fast vollständig durchgeht. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1127—32. London, Kings Coll.)

KRÜGER.

**P. Reh binder**, *Wasser als oberflächenaktiver Stoff. Oberflächenaktivität und Adsorptionskräfte*. II. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 111. 447; C. 1924. II. 2454.) Vf. mißt die *Oberflächenspannungen* wss. Lsgg. von AgTl(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AgNH<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> bei möglichst hohen Konz., zuweilen bis 100% Salz, u. teils bei verschiedenen Temp. Es zeigt sich, daß in den untersuchten Salzlsgg. die Adsorption des W. in der Oberflächenschicht sich nach der Gleichung der asymptot. Adsorptionsisotherme vollzieht. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  des reinen Salzes wird durch Wasserzusatz nach der Gleichung  $\sigma = \sigma_0 - b \log_e (ac + 1)$  erniedrigt. An dem Beispiel wss. Salzlsgg. zeigt Vf., daß im allgemeinen eine der zwei Lösungskomponenten oberflächenaktiv ist, u. wenn man diese als die gelöste betrachtet, so werden die  $\sigma - c_{\text{akt}}$ -Kurven in allen Fällen eine gleiche typ. Form. haben, welche man aus der Gleichung der asymptot. Adsorptionsisotherme ableiten kann. Im Falle zweier Komponenten, W. u. oberflächenakt. Substanz, welche in allen Verhältnissen mit W. mischbar ist, kann man, wenn als Lösungsm. die oberflächenakt. Substanz angenommen u. die Änderung seiner  $\sigma$  untersucht wird, das W. als typ. inakt. Stoff ansehen, der die  $\sigma$  linear erhöht. Für ungesätt. n. gesätt. Wasserschichten (akt. u. inakt. Gebiet) erhält Vf. die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für Schichten aus in wss. Lsg. oberflächenakt. Substanzen, z. B. Fettsäuren u. Alkoholen. Es scheint nach Vf. experimentell nachgewiesen zu sein, daß von zwei Lösungskomponenten immer diejenige oberflächenakt. ist, welche die kleinste DE. in der M. besitzt. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 103—26. Moskau, Inst. f. Phys. u. Biophys.)

ULMANN.

**J. Ma. Clavera**, *Die Adsorption des Arsenitoxids durch kolloides Eisenoxyd und Ferrimagnesiumhydroxyd*. Es werden die in der span., portugies., argentin., französ. u. amerikan. Pharmakopöe vorgeschriebenen Kolloide untersucht. Die in den verschiedenen Ausgaben verschiedenen Angaben werden zusammengestellt. Vf. arbeitet mit einer mit etwas NaOH versetzten, aber nicht alkal. Lsg. von 1,32 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Liter, die wie üblich titriert wird. Den Lsgg. wird NaHCO<sub>3</sub> zugesetzt, sie werden bei 38° geschüttelt u. die klare Fl. nach 24 Stdn. titriert. — I. Präparat nach der span. Pharmakopöe aus FeCl<sub>3</sub> u. NaHCO<sub>3</sub> (0,0075 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ccm).  $x$  = absorbierte,  $c$  = ursprüngliche Menge As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; für 0,045 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 38° gilt die Formel  $x = 0,078 (c - x)^{0,33}$ . Das durch Kochen erhaltene Präparat von Eisenmagnesiumhydroxyd zeigt keine Adsorption; vermeidet man das Kochen, so erhält man mit dem aus Ferrisulfat hergestellten Kolloid eine Adsorption nach der Formel  $x = 0,015 (c - x)^{0,51}$ . Die Adsorption wird durch die Art des Schüttelns wenig verändert, sie steigt mit der Temp. u. namentlich mit der alkal. Rk. der Lsg. — II. Präparate nach anderen Pharmakopöen, mit NH<sub>3</sub> gefällt, teils aus FeCl<sub>3</sub>, teils aus Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, wobei bald die eine, bald die andere Lsg. zugegossen wird. Fügt man Ammoniak zur Fe<sup>+++</sup>-Lsg., so adsorbiert das Kolloid stärker; die aus Chlorid gewonnenen Präparate sind aktiver als die aus Sulfat hergestellten. Die Adsorption ist stets größer, wenn man die As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. in die kolloiden Lsgg. gießt als umgekehrt. Die mit NH<sub>3</sub> hergestellten Kolloide sind

aktiver als die span., mit Hilfe von  $\text{NaHCO}_3$  gewonnenen. Die Kurven sind an sich ähnlich. — Die mit  $\text{MgO}$ -Brei hergestellten Präparate sind an sich nicht viel aktiver als die anderen, doch verstärkt die alkal. Rk. des  $\text{MgO}$  die Wrkg. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 24. 168—89. Madrid, Hyg. Inst.) W. A. ROTH.

**René Dubrisay**, *Versuche über die Adsorption*. Durch Verss. mit einem geeigneten App. gelang es, den Beweis für die Behauptung zu erbringen, daß an der Grenzfläche von *Benzin-Seifensgg.* durch den Zusatz eines Elektrolyten, welcher an u. für sich die Löslichkeit der Seife in W. herabsetzt, die Konz. desselben durch Adsorption an der Grenzschicht der Fl. erhöht wird. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1142; C. 1926. I. 2890). Graph. Darst. der Ergebnisse. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1217 bis 1219.) ENSZLIN.

**A. Demolon**, *Adsorption und Mobilisierung des Kaliumions in den kolloiden Tonen*. Verss. über die Adsorption des  $\text{K}^+$  an verschiedenen vorbehandelten Tonen ergaben, daß dasselbe durch Umsetzung des  $\text{CaCO}_3$  mit den Aluminosilicaten u. Austausch des Ca gegen K gebunden wird. Vollständig entkalkter Ton bindet aber ebenfalls noch K. Es findet dann ein Austausch des Fe u. Al statt. Das Freimachen des K aus den Tonen für die Pflanzenernährung wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Durch Ca in Form von  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  usw. erfolgt wiederum ein Freimachen des gebundenen K. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1235—38.) ENSZLIN.

**A. Frumkin** und **A. Obrutschewa**, *Einfluß des elektrischen Feldes auf die Adsorption neutraler Moleküle*. (Vgl. FRUMKIN, Ztschr. f. Physik 35. 792; C. 1926. I. 3130). Vff. verfolgen die Adsorption von *Caprylsäure* an *Silberjodid*, das bei einem Überschuß von Jodionen negativ geladen ist, bei verschiedener Konz. der Lsg. an KJ. Die Oberflächenspannung wurde nach jedem KJ-Zusatz stalagmomet. gemessen. In der Nähe des Neutralisationspunktes wird das Maximum der Adsorption der Caprylsäure an dem ausgeschiedenen  $\text{AgJ}$  erreicht. Das genaue Maximum liegt etwas in der Richtung des KJ-Überschusses hin verschoben, analog dem Maximum der Elektrocapillarkurven bei der Adsorption an Hg-Oberflächen. (Nature 117. 790. Moskau, Karpow Chem. Inst.) JOSEPHY.

**Marinesco**, *Adsorption an große Moleküle in Lösung*. Organ. Farbstoffe, wie *Rhodamin (B extra)* u. ähnliche enthalten in Lsg. eine Schicht des Lösungsm. um sich. Es wird nun versucht, einen Zusammenhang zwischen der Viscosität der Suspension u. der Fl. zu finden. Es ergab sich, daß das Mol. von einer monomolekularen Schicht umgeben ist, in welcher das adsorbierte Lösungsm. festgehalten wird. Außerdem spielt die Polarität der Moll. des Lösungsm. eine große Rolle. Das Vol. eines Grammol.  $V_E$  in Lsg. ist eine lineare Funktion des Molekularvol. des Lösungsm.  $w$ .  $V_E = C_w + V_S$   $V_S$  ist das Vol. eines Grammol. im festen Zustand. Für Rhodamin wird  $C$  in verschiedenen Lösungsm. annähernd 12, nur für Methylalkohol = 16,9. Für *Bosin* ist  $C = 16$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1149—51.) ENSZLIN.

**H. Freundlich** und **H. Neukircher**, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Viscosität und Elastizität von Gelatinelösungen*. (Vgl. FREUNDLICH u. SCHALEK, Physik. Ztschr. 108. 153; C. 1924. II. 2077.) Die Durchfließgeschwindigkeit 0,5%iger Gelatinelsgg. im Bereich von ca.  $\text{pH}$  0,5—8 wird im Hessschen App. mit Unterdruck gemessen, die Durchlaufgeschwindigkeit, gegen reines W. verglichen, (proportional  $b_2 \cdot p$ ) auf der Ordinate, der Unterdruck ( $p$ ) auf der Abszisse aufgetragen. Ist die Fl. nicht nur zäh, sondern auch elast. u. zeigt sie somit Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz, so geht die Kurve, falls sie eine Gerade bleibt, nicht mehr durch den Nullpunkt, sondern schneidet die Abszissenachse, d. h. auch bei einem gewissen endlichen Druck erfolgt infolge elast. Kräfte kein Ausfließen. Dann ist der Kotangens des Winkels, den die Gerade mit der Abszissenachse bildet, ein Maß für die Viscosität, der Ausschnitt auf der Abszissenachse ein Maß für die Elastizität. Die so abgetrennte Elastizitäts- $\text{pH}$ -Kurve zeigt ein vielfaches Auf und Nieder, aber in-

sodern Übereinstimmung mit der Viscositätskurve, als im isoelekt. Punkt ein Minimum u. anschließend im sauren Gebiet ein Maximum liegt. (Kolloid-Ztschr. 38. 180—84. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst.) GERNGROSS.

## B. Anorganische Chemie.

**J. D'Olieslager**, *Über die Bildung von Ozon unter der Wirkung von  $\alpha$ -Teilchen*. Die Arbeit bezweckt, den Mechanismus der B. von  $O_3$  aus  $O_2$  durch  $\alpha$ -Strahlen näher aufzuklären. Im Anschluß an die Verss. von LIND (Monatshefte f. Chemie 33. 295; C. 1912. I. 1653) wird das Verhältnis  $R$  = Zahl der gebildeten Ozonmoleküle : Zahl der im Sauerstoff durch die  $\alpha$ -Strahlen gebildeten Ionenpaare bestimmt. Vf. weist zunächst darauf hin, daß bei LIND die Werte für  $R$  zwischen 0,09 u. 0,51 schwanken. Die eigenen Verss. werden teils in ruhendem, teils in strömendem Gas ausgeführt. Vf. findet für  $R$  ebenfalls keinen konstanten Wert.  $R$  ist in ruhendem Gas stets kleiner als in strömendem; Vf. weist ferner nach, daß  $\alpha$ -Strahlen auch eine Zers. des gebildeten  $O_3$  herbeiführen. Als Erklärung für die Inkonstanz der Werte nimmt Vf. daher an, daß sich stets eine gewisse Gleichgewichtskonz. an  $O_3$  einstellt, die von der Stärke der Strahlung, Strömungsverhältnissen u. vielleicht noch anderen Bedingungen abhängig ist. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 11. 711—24. 1925.) ST.

**Erwin Wendehorst**, *Über das Ammoniumselenid*. Es wurden die Methoden zur Darst. von  $(NH_4)_2Se$  von BINEAU (Ann. Chim. et Phys. 67. 230 [1838]) u. LEHNER (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 77 [1898]) nachgeprüft u. letztere für falsch befunden. In einem besonderen App. wurde  $H_2Se$  hergestellt u. gereinigt u. mit  $NH_4OH$  in einer Waschflasche in einer  $N_2$ -Atmosphäre unter Eiskühlung zur Rk. gebracht. Es bildeten sich farblose Krystalle von  $(NH_4)_2Se$ , welche nach  $NH_3$  u.  $H_2Se$  riechen, zerflüßlich u. in W. u. Alkalien ll. sind. In diesen Lsgg. findet rasche Oxydation zu  $NH_3$ ,  $H_2O$  u. Se statt. Die Rk. des  $(NH_4)_2Se$  ist stark alkal. Die Lsg. verhält sich gegen Metallsalze wie  $(NH_4)_2S$ . Wurde das Reaktionsgefäß nicht gekühlt, so entstanden Verb. mit einem höheren Gehalt an  $NH_3$ . Die Analysen entsprachen manchmal der Verb.  $(NH_4)_2Se \cdot 2NH_3$ , welche äußerst labil ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 263—68. Braunschweig, Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

**Herman V. Tartar** und **Melville F. Perkins**, *Eine Laboratoriumsuntersuchung über Stickstoffbindung im Hochspannungsbogen*. Vff. beschreiben einen Lichtbogenofen, der aus einer zentral gelegenen, stabförmigen Elektrode u. einer hohlkegelförmigen, darübergestülpten Genelektrode besteht; der Transformator wird primär mit 110 Volt Spannung u. etwa 3 KW eines 60-period. Wechselstroms betrieben. Vff. arbeiten sowohl mit einmaligem Gasdurchgang als auch im Kreislauf; die Verss. werden sowohl bei Atmosphärendruck als auch vermindertem Druck der den Ofen durchströmenden Luft ausgeführt. Hohe Gasegeschwindigkeiten ergeben eine hohe Ausbeute an gebundenem  $N_2$  pro KWH, jedoch geringere prozentuale Ausbeuten; extrem hohe Geschwindigkeiten wirken in beiden Beziehungen ungünstig. Verminderter Druck ergibt bei Wahl einer Strömungsgeschwindigkeit, die bzgl. der bei Atmosphärendruck erzielten Ausbeuten günstig ist, sowohl für den prozentualen Gehalt der Abgase an gebundenem  $N_2$  als auch für den Gewinn von gebundenem  $N_2$  pro KWH schlechtere Resultate. Eine Unters. über die mit verschiedenem  $N_2/O_2$ -Gemischen u. Hochspannungsbögen verschiedener Stromstärken erreichbaren Gleichgewichte erweist, daß das Massenwirkungsgesetz angewendet werden kann. Die Temp., bei denen die Gleichgewichte „festgefroren“ werden können, zeigen, daß die Abkühlung aus dem „wirbelnden“ Bogen heraus sehr wirksam ist. Vff. zeigen, daß eine Berechnung der Stickoxydmengen möglich ist, die sich nach mehrmaligem Durchgang eines  $N_2/O_2$ -Gemisches durch einen Hochspannungsbogen bilden. Die theoret. Maximalkonz. von Stickoxyd, die sich in einem mit 60 g  $HNO_3$ /KWH arbeitenden Lichtbogen aus Luft

von Atmosphärendruck u. Zimmertemp. erzielen läßt, wird auf Grund experimenteller Feststellungen berechnet. Ggw. von W.-Dampf in der Frischluft vermindert sowohl die elektr. als auch die prozentualen Ausbeuten von Stickoxyden. (Journ. Physical. Chem. 30. 595—616. Washington, Univ.) FRANKENBURGER.

**F. J. Nellensteyn**, *Die Modifikationen des amorphen Kohlenstoffs*. Erwiderung zu den Ausführungen von HONIG (Chem. Weekblad 23. 66; C. 1926. II. 11). (Chem. Weekblad 23. 134—35. Delft, Techn. Hochsch.) GROSZFIELD.

**Pierre Jolibois, Henri Lefebvre und Pierre Montagne**, *Zersetzung der Kohlen-säure durch kondensierten Funken bei niedrigem Druck*. (Vgl. JOLIBOIS, C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 608; C. 1926. I. 1236 u. S. 548). Ein Kondensator von ca. 2 Mikrofaraad Kapazität wurde durch  $CO_2$  entladen. Der Anstieg des Gasdruckes zeigte den Dissoziationsgrad ( $2CO_2 = 2CO + O_2$ ) an. Die Form des Funkens, sowie die erreichte Dissoziation hängt von den Elektroden nicht ab. Die Adsorption der Gase durch die Gefäßwände u. die Elektroden kann neben den durch die Dissoziation hervorgerufenen Druckänderungen vernachlässigt werden. Ca. 20 Entladungen von ca. 2500 V genügten, um eine für die gegebenen Bedingungen maximale Dissoziation zu erreichen. Bei geringer Selbstinduktion der äußeren Stromleitung erreichte der Dissoziationsgrad 90%. Der auf die chem. Rk. verbrauchte Bruchteil der elektr. Energie betrug beim ersten Funken ca. 20%, nach den 20 ersten Funken ca. 2%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1026 bis 1028.) BIKERMAN.

**G. N. Lewis**, *Wasserstoff als Anion*. Kurze Entgegnung auf den Protest von ARMSTRONG (vgl. S. 12) gegen elektronegativen Wasserstoff. (Nature 117. 824. Berkeley [Cal.]) JOSEPHY.

**D. Raquet**, *Beitrag zum Studium der Erdalkalimetalle. Darstellung reiner Salze des Bariums, Calciums und Strontiums*. Auszug aus der Diplomarbeit (Lille 1923) des Vf. Reine Salze des Ba kann man durch Umkrystallisieren herstellen. Eine bessere Reinigung erreicht man über das  $BaCrO_3$ . Das reine  $BaCrO_4$  löst man in HCl, reduziert mit  $H_2S$  u. fällt mit  $BaCO_3$  oder reduziert u. fällt gleichzeitig mit  $BaO_2$ . Andere Salze stellt man über das  $BaCO_3$  her. — Bei der Herst. reiner Ca-Salze verfährt man zur Entfernung des Ba wie beim Sr nach der Vorschrift von CARON u. RAQUET (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 493; C. 1908. I. 1965.) Zur Entfernung des Sr behandelt man zunächst mit  $CaSO_4$ , fällt dann mit Ammoniumchromat in Ggw. von A.; nach dem Abdestillieren des A. gießt man langsam in der Kälte die Lsg. in  $Na_2CO_3$ -Lsg., wodurch man nach dem Auswaschen reines  $CaCO_3$  erhält. — Zur Herst. reiner Sr-Salze fällt man mit Ammoniumchromat vor, filtriert, fällt mit Ammoniumchromat, wäscht den Nd. mit A. (60°) aus u. zersetzt in der Kälte mit  $Na_2CO_3$ -Lsg. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 8. 161—62. Lille.) JUNG.

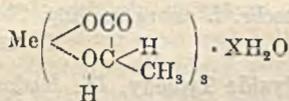
**John Packer und Albert Cherbury David Rivett**, *Das binäre System Barium-jodid-Wasser*. Vff. untersuchen das binäre System  $BaJ_2$ -W. zwischen der eutekt. Temp. —33,5° u. 120°. Es treten folgende Bodenkörper auf. Eis,  $2 BaJ_2 \cdot 15 H_2O$ ,  $BaJ_2 \cdot 2 H_2O$  u.  $BaJ_2 \cdot H_2O$ , die Übergangspunkte liegen bei 33,5°, 25,7° bzw. 98,9° u. 56,0%/o. 68,9%/o bzw. 73,4%/o  $BaJ_2$ . Hexa- u. Heptahydrate existieren nicht. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1061—62. Melbourne, Univ.) KRÜGER.

**C. Matignon und J. Cathala**, *Einwirkung des Phosgens auf Berylliumoxyd*. Berichtigung der Druckfehler in der früheren Abhandlung (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1066; C. 1926. I. 2449) u. Anerkennung der Priorität von CHAUVENET (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 87; C. 1911. I. 706). (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 601.) BIKERMAN.

**J. A. Harris, L. F. Yntema und B. S. Hopkins**, *Das Element der Ordnungszahl 61; Illinium*. Die Eigenschaften der Salze von Neodym u. Samarium u. vor allem die Regel von MOSELEY haben schon lange erkennen lassen, daß zwischen diesen beiden Elementen noch ein Element fehlt, das Element mit der Ordnungszahl 61. Vff. haben

dieses Element in dem Rückstand des Monazitsandes nach Entfernung von Th u. Ce gesucht. Die seltenen Erden wurden als Doppelmagnesiumnitrate fraktioniert auskristallisiert. Reines Nd-Mg-Doppelnitrat u. Sm-Mg-Doppelnitrat wurden auf ihr infrarotes u. ultraviolettes Bogenspektrum u. Röntgenspektrum hin untersucht. Die ersten beiden lieferten zwar gemeinsame Linien der beiden Verb., aber mit dem Röntgenspektrum ließ sich darin das Element 61 nicht nachweisen. Es war zu erwarten, daß das Bromat des Elementes 61 weniger l. ist als das des Nd. Das Nd-reiche Material wurde daher in Bromat übergeführt. In den Absorptionsspektren der Lsgg. traten nach wiederholter Rekrystallisation in einigen Fraktionen die beiden Banden bei 5816 u. 5123 Å, die in angeblich reinem Nd sehr schwach waren, deutlicher auf u. wurden stärker als die übrigen Nd-Banden. Die Röntgenspektumanalyse bestätigte die Zugehörigkeit dieser Banden zu dem Element 61. Als Mittel von 5 Bestst. ergab sich die  $L_{\alpha}$ -Linie des Elementes 61 zu 2,2781 Å, eine Best. der  $L_{\beta_1}$ -Linie lieferte 2,0770 Å. Die  $L_{\beta_2}$ -Linie war schwach angedeutet. — Die Vff. haben dem Element 61 den Namen *Illinium* (nach dem Staat Illinois) gegeben. Es muß sehr selten sein. Die Löslichkeit seines Magnesiumdoppelnitrats kommt der des entsprechenden Nd-Salzes sehr nahe. (Nature 117. 792—93. Science 63. 575—76. Urbana [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

**G. Jantsch**, *Über die Salze der seltenen Erden mit Oxycarbonsäuren*. II. Mitt. *Über die Lactate der seltenen Erden*. (I. vgl. JANTSCH u. GRÜNKRAUT, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 79. 305; C. 1913. I. 780.) Vf. berichtet über eine Reihe von Lactaten von La, Pr, Nd, Sm, Gd u. Y. Beim La-Salz gelang es zwei Hydrate zu erhalten, doch scheinen die Lactate der anderen seltenen Erden ebenfalls verschiedene Hydrate zu bilden, deren wasserreichere Formen sehr viel löslicher sind u. deren Umwandlungspunkt tiefer liegt, als bei den Hydraten des La-Lactates (hier bei 13°). Die Best. der Löslichkeit bei 20° ergab die Reihenfolge, vom wl. Salz begonnen: Y, Gd, Sm, Nd, Pr u. La. Zur Entscheidung ob die Lactate ebenso wie die Glykolate als innere Komplexsalze aufzufassen sind, mißt Vf. die elektrolyt. Leitfähigkeit ihrer wss. Lsgg. Die Resultate werden tabellar. gebracht. Danach sind die Lactate noch etwas weniger dissoziiert als die Glykolate u. werden vom Vf. ebenfalls als innere Komplexsalze aufgefaßt (s. nebenst. Formel). In wss. Lsg. sind diese Salze bereits zum Teil in die einfachen Salze aufgespalten. Dies zeigt auch das Verh. der Lsgg. gegenüber Alkalien,  $\text{NH}_3$  oder Oxalsäure. Wegen der viel geringeren Löslichkeit



kann man aus ihnen sofort die Hydroxyde bzw. die Oxalate ausfällen. Wie Vf. feststellt, trifft das gleiche Verh. auch für die Salze der seltenen Erden mit der  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure, Mandelsäure u. Benzilsäure zu.

**Experimenteller Teil.** Zur Darst. der Lactate der seltenen Erden geht man am zweckmäßigsten von den Sulfaten aus u. setzt die Lsg. derselben mit Ba-Lactat um. Man kann auch die Carbonate in der Siedehitze in Milchsäure lösen. Hierbei wendet man, um neutrale Lsgg. zu erhalten, einen geringen Überschuß des Carbonates an u. filtriert nachher vom Ungelösten ab. — *Lanthanlactate*,  $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , feine, weiße, verfilzte Nadeln;  $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , farblose, glänzende aus Prismen bestehende Krusten. — *Praseodymlactat*,  $\text{Pr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , lauchgrüne, glänzende harte Prismen. — *Neodymlactat*,  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , hellrotviolette, glänzende harte Prismen. — *Samariumlactat*,  $\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , schwache gelbe, verfilzte feine Nadeln. — *Gadoliniumlactat*,  $\text{Gd}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , feine, weiße, verfilzte Nadeln. — *Yttriumlactat*,  $\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , feine, weiße, verfilzte Nadeln. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 9—16. Bonn, Univ.) ULMANN.

**J. H. de Boer und J. D. Fast**, *Über die Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe durch thermische Zersetzung ihrer Jodide*. I. *Zirkonium*. (Vgl. VAN ARKEL u. DE BOER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 148. 345; C. 1926. I. 611.) Vff. berichten aus-

fürlich über ein Verf. der Darst. von Zr, bei welchem das Metall aus einer flüchtigen Verb. durch therm. Dissoziation auf eine Metalldrahtseele niedergeschlagen wird. — *Zirkoniumtetrajodid*,  $ZrJ_4$ , braunrotes krystallines Pulver, dessen Dämpfe grüngelb gefärbt sind, l. in W. zu Zirkoniumoxyjodid u. HJ. Das Salz ist sehr hygroskop. u. wird durch  $O_2$  schon bei  $100^\circ$  oxydiert, bei höherer Temp. verbrennt es zu  $ZrO_2$ . Zur Darst. wird reines Zr u.  $J_2$  in einem evakuierten, zugeschmolzenen Gefäß erhitzt, zuletzt auf  $400\text{--}500^\circ$ , die Rk. vollzieht sich unter Feuererscheinung. — Wegen der Empfindlichkeit des  $ZrJ_4$  stellen es Vff. zur Darst. von Zr-Stäben nicht besonders her, sondern geben Zr wie auch  $J_2$  einfach in das evakuierte Präparierglas, in welchem das Zr auf einer W-Seele zur Abscheidung gebracht wird. Die besten Resultate erhielten Vff. beim Einstellen der W-Seele auf  $1800^\circ$ , wonach das Gefäß im elektr. Ofen auf  $600^\circ$  erhitzt wurde. Die Stärke des Erhitzungsstromes steigt von ca.  $\frac{1}{4}$  Amp. für eine Seele von  $40\ \mu$  bis zu 200 Amp., wenn der Zr-Stab 5 mm stark geworden ist. Die einzelnen sich abscheidenden Kryställchen (hexagonale Prismen) sind hochglänzend, der Faden selbst hat ein rohes Aussehen. Zr-Metall behält an der Luft seinen Glanz, erst bei höherer Temp. wird es von  $O_2$  angegriffen, ebenso verbindet es sich mit  $N_2$  leicht zu  $ZrN$ . Für die D. des Zr der gewöhnlich spröden Stäbe finden Vff. 6,5. Bei sehr sorgfältiger Ausführung u. bei Verwendung reiner Materialien erhält man Zr-Stäbe von duktiler Form, welche sich ohne weiteres hämmern u. walzen lassen. Es gelingt leicht, Drähte bis zu  $30\ \mu$  Dicke herzustellen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 1—8. Eindhoven, Lab. d. N. V. PHILIPS' Glühlampenfabr.) ULMANN.

**Arthur Simon und Theodor Schmidt**, *Zur Kenntnis der Oxyde des Chroms*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 36. Erg. 65; C. 1925. II. 525.) Es wurden nach den Methoden von W. BILTZ u. HÜTTIG die Zersetzungsdiagramme der Oxyde des Cr aufgenommen u. gefunden, daß die Zers. des  $CrO_3$  über die Oxyde  $Cr_5O_{13}$  u.  $Cr_5O_{12}$  geht, welche als Chromchromate anzusehen sind. Andere definierte Oxyde konnten bei der Zers. von  $CrO_3$  nicht erhalten werden. Es wurden die Oxyde zwischen  $Cr_5O_{12}$  u.  $Cr_2O_3$  nach Literaturangaben hergestellt u. ihre Zersetzungsdiagramme aufgenommen,  $CrO_2$  u.  $Cr_3O_{15}$  sind weniger stabil als das  $O_2$ -reichere  $Cr_5O_{12}$ . Die Existenz der einzelnen Oxyde wurde durch Röntgenspektrogramme bestätigt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 191—218. Stuttgart, Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

**James Riddick Partington und Sidney Keenlyside Tweedy**, *Die Hydrate des Chromnitrats*. (Vgl. Nature 117. 415; C. 1926. I. 3134.) Die grüne dichroit. Lsg. von gefälltem  $Cr(OH)_3$  in möglichst wenig k., ca. 4-n.  $HNO_3$  wird bei mehrtägigem Stehen an der Luft violett, u. setzt bei weiterer Aufbewahrung in verschlossenen Flaschen nach einigen Monaten rotviolette, nicht zerfließliche, anscheinend oktaedr. Krystalle der Zus.  $Cr(NO_3)_3 \cdot 12\frac{1}{2} H_2O$  ab, die offenbar mit dem von HALSE (Chem. Ztg. 36. 962; C. 1912. II. 1002) beschriebenen Hydrat  $Cr(NO_3)_3 \cdot 7\frac{1}{2} H_2O$  ident. sind. Die Krystalle werden bei  $95^\circ$  schwarz u. schmelzen bei  $104\text{--}105^\circ$  zu einer dunkelgrünen Fl. Gelegentlich wurde beim Eindampfen einer Lsg. von  $Cr(OH)_3$  in  $HNO_3$  ein dunkelgrüner, beim Kochen oder Verd. die Farbe nicht ändernder Sirup erhalten, aus dem viel absol. A. einen hellgrünen Nd. (F. = ca.  $74^\circ$ ) ausfällt. Die Herst. des braunen Hydrats nach JOVITSCHITSCH (Monatshfte f. Chemie 30. 47; C. 1909. I. 905) gelingt nicht immer, das Präparat enthält etwas Cr als Chromat; beim Trocknen über NaOH wird es violett u. nähert sich der Zus.  $Cr(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ . —  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  wird am besten durch Lösen von violettem Cr-Chlorid in etwas mehr als der theoret. Menge heißer, starker  $HNO_3$  u. Krystallisation im Vakuum erhalten; es schmilzt bei 66 bis  $66,5^\circ$  zu einer dunkelgrünen Fl., die beim Abkühlen zwischen  $37$  u.  $20^\circ$  hellgrün u. teigig ist u. beim Rühren unter Steigen der Temp. auf  $30\text{--}33^\circ$  langsam in violette Krystalle des 9-Hydrats übergeht. Anzeichen für den von ORDWAY (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 9. 30. 1850) angegebenen F. bei  $36,7^\circ$  fehlen. Vff. bestimmen die

Viscosität der wss. Lsgg. von  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  verschiedener Konz. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1142—45. London, Univ.)

KRÜGER.

**G. Grube** und **W. v. Fleischbein**, *Die Oberflächenveredelung der Metalle durch Diffusion*. 1. Mitt. *Die Diffusion von Chrom in Eisen und die Resistenzgrenzen der Chrom-Eisenmischkristalle*. Vf. untersuchten die Diffusion von festem Cr in Fe. Bei  $1100^\circ$  in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre setzt die Diffusion mit brauchbarer Geschwindigkeit ein u. nimmt mit Erhöhung der Temp. rasch zu. Die Abhängigkeit des Cr-Gehaltes der einzelnen Schichten von der Eindringungstiefe wurden in Kurven dargestellt, welche allerdings einen unstetigen Verlauf zeigen. Der Diffusionskoeffizient ist also in den verschiedenen Schichten verschieden. Das diffundierende Cr wird vom Fe unter Mischkristallbildung aufgenommen; die Diffusionsschicht ist mit dem Fe-Kern so eng verwachsen, daß es gelang, die verchromten Stäbe auszuwalzen, ohne daß die Oberflächenschicht riß. Die Cr-Fe-Mischkristalle wurden der Einw. von  $\text{HNO}_3$  ausgesetzt. Dabei zeigte sich, daß die Resistenzgrenze in Übereinstimmung mit dem Tammanschen  $\frac{1}{8}$ -n. Molgesetz bei der Konz. von  $\frac{2}{8}$ -Mol Cr liegt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 314—32. Stuttgart.)

LÜDER.

**F. G. Mann** und **William J. Pope**, *Metallische Komplexe mit aliphatischen Polyaminen*. Über die ausführlicheren Angaben des Vfs. ist bereits nach Journ. Chem. Soc. London 1926. 482 (S. 12) referiert. In vorliegender Arbeit behandeln Vf. die Komplexsalze des Ni mit  $\beta, \beta', \beta''$ -Triaminotriäthylamin u.  $\gamma, \gamma', \gamma''$ -Triaminotripropylamin vom Standpunkt der Wernerschen Koordinationslehre. Die theoret. geforderte Isomerie hat sich bei keinem dieser Ni-Salze experimentell nachweisen lassen. Mol.-Gew.-Best. ergaben für das Triaminotriäthylaminnickelosulfat die einfache Formel  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \cdot \text{SO}_4$ . (Proc. Cambridge Philos. Soc. 23. 183—86.)

JOSEPHY.

**Arthur Rosenheim**, *Über komplexe Metallphosphite und -pyrophosphate*. Nach Unters. von **S. Frommer**, **H. Gläser** und **W. Händler**. In einer früheren Arbeit waren **A. ROSENHEIM** u. **M. SCHAPIRO** (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 196; C. 1923. III. 530) zur Ansicht gelangt, daß die phosphorige Säure in ihrer Struktur der Pyrophosphorsäure entspräche, u. daß die phosphorige Säure als eine Dihydrophosphorsäure aufzufassen sei. Die Polymerisation der phosphorigen Säure beruhe auf einer molekularen Assoziation. Gegen letztere Schlußfolgerung hat sich **O. STELLING** (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 194; C. 1926. I. 834) gewandt. Vf. findet nun bei einer Reihe stark komplexer Verbb. die vollständige Analogie der Phosphite mit den Pyrophosphaten weiterhin bestätigt, so daß man mit Sicherheit annehmen kann, daß in solchen Fällen  $2\text{H}_3\text{PO}_3$  einem  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  vollständig entsprechen. Ob die beiden Phosphitradikale in diesen Fällen ein dimeres komplexes Radikal bilden, läßt Vf. dahingestellt bleiben. — Stark komplexe Verbb. mit der phosphorigen Säure u. der Pyrophosphorsäure bildet  $\text{U}^{\text{VI}}$ , desgleichen **Mo** u. **W**, nur von wesentlich komplizierterer Zus. Pyrophosphorsäure gibt mit  $\text{Mn}^{\text{III}}$  u.  $\text{Cr}^{\text{III}}$  beständige Verbb.; dagegen ließen sich von  $\text{Mn}^{\text{III}}$  Komplexe mit Phosphiten nicht rein isolieren, wohl aber von  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , welche Verbb. in ihrer Kristallform den Pyrophosphaten völlig gleichen u. sich von ihnen nur durch ihr größeres Adsorptionsvermögen unterscheiden.  $\text{Fe}^{\text{III}}$  gibt gut kristallisierte Phosphite, die als zweibas. Hydroxodiphosphite anzusehen sind; auch einige Pyrophosphate gelang es Vf. zu isolieren. — Diese Analogie, die sich in der Zus. der stark komplexen Metallphosphite u. -pyrophosphate zeigt, findet sich nicht mehr bei den Verbb. der phosphorigen Säure u. der Pyrophosphorsäure mit zweiwertigen Metallen. Mit Pyrophosphorsäure geben Komplexe **Cd**, **Pb**,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  u.  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , während solche des **Ni** oder **Co** nicht darstellbar waren. Gerade diejenigen zweiwertigen Metalle, die mit Pyrophosphaten Komplexsalze bilden, geben sie nicht mit Phosphiten. So löst sich **Cd**-, **Zn**- u. **Cu**-Phosphit nicht in überschüssigem Alkaliphosphit auf; dagegen entstehen hier gut kristallisierte Doppelsalze mit **Ni** u. **Co**. Die Unters. des Vfs. zeigen, daß in den Fällen starker Komplexbildung das Pyrophosphatradikal u. das Diphosphit-

radikal sich einander vollständig entsprechen, daß diese Analogie aber verschwindet, wenn die Komplexbildung eine schwache ist.

(Von **Heinrich Gläser.**) *Alkaliuranylphosphite u. -pyrophosphate.* Komplexe des  $U^{VI}$  mit phosphoriger Säure werden erhalten durch Eintragen von I. Uranylsalzen in konz. Lsgg. von Alkaliphosphiten unter Kühlung; nach einigen Stdn. fallen tiefgelbe mikrokristalline Ndd. aus. Dargestellt wurden das *K-Salz*:  $R_2[UO_2 \cdot (HPO_3)_2]$ , in W. unl. — Beim Erhitzen einer Uranylsalzlsg. mit  $Na_4P_2O_7$ -Lsg. scheiden sich gelbe Krystalle von *Natriumuranylpyrophosphat*,  $Na_2[UO_2P_2O_7]$  aus, welche h. abfiltriert werden müssen, da sie sonst wieder in Lsg. gehen. Auf pyrogenem Wege hat schon OUVREARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 110. 133) diese Verb. erhalten. Beim Zutropfenlassen einer Uranylнитratlsg. zu einer Suspension von  $Li_4P_2O_7 \cdot 8H_2O$  in W. löst sich dieses völlig auf u. nach dem Erhitzen scheidet sich *Lithiumuranylpyrophosphat*,  $Li_2[UO_2P_2O_7]$  als gelber krystalliner Nd. ab. Entsprechende Salze von K u.  $NH_4$  gelang es nicht zu erhalten.

(Von **Samuel Frommer.**) *Alkalichrom-(III)-phosphite.* Verbb. des  $Cr^{III}$  mit Alkaliphosphiten erhält man durch Eintragen von konz.  $CrCl_3$ -Lsg. in die entsprechenden Phosphitlsgg. bis zur Sättigung; es fallen grauviolette Blättchen aus, die schnell abgesaugt werden müssen. Den Komplexen ist ein starkes Adsorptionsvermögen für überschüssiges Alkaliphosphit eigen, mit W. dürfen sie wegen Zers. nicht gewaschen werden. Erhalten wurden das  *$NH_4$ -Salz*:  $(NH_4)_2[Cr(HPO_3)_2] \cdot 8H_2O$ ; *K-Salz*:  $K[Cr \cdot (HPO_3)_2] \cdot 12H_2O$ ; *Na-Salz*:  $Na[Cr(HPO_3)_2] \cdot 14H_2O$  u. das *Guanidiniumsalz*:  $(CN_3H_3) \cdot [Cr(HPO_3)_2] \cdot 8H_2O$ .

(Von **Samuel Frommer** und **Walter Händler.**) *Alkalieisen-(III)-phosphite und -pyrophosphate.* Komplexe  $Fe^{III}$ -Phosphite werden leicht durch tropfenweises Eintragen einer konz.  $FeCl_3$ -Lsg. in die entsprechenden Phosphitlsgg. erhalten. *Na-* u. *K-Salz*:  $R_2[Fe(OH)(HPO_3)_2] \cdot 20H_2O$ ;  *$NH_4$ -Salz*:  $(NH_4)_2[Fe(OH)(HPO_3)_2] \cdot 8H_2O$ . Sämtliche hellgelb, in k. W. unl., in h. W. Zers. zu  $Fe^{III}$ -Phosphit. — Beim Absättigen einer *Na*-Pyrophosphatlsg. mit  $FeCl_3$  erhält man gelbliche krystalline Ndd., welche jedoch nicht rein zu erhalten sind. Verschiedene analysierte Präparate hatten die vermutliche Zus.  $Na_2[Fe(OH)(P_2O_7)]$  mit 5,  $1\frac{1}{2}$  u.  $4H_2O$ .  $NH_4$ - u. *K*-Salze konnten nicht abgeschieden werden.

*Alkalidoppelposphite und -pyrophosphate zweiwertiger Metalle.* Die meisten zweiwertigen Metalle geben mit Alkaliphosphiten alkalifreie Metallphosphite, so  $Mn^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Sn^{II}$  u. *Pb*. Wohl aber erhält man von *Co* u. *Ni* Komplexe beim Eintragen einer eisgekühlten konz. Lsg. von Ammoniumphosphit in eine  $NiSO_4$ -Lsg. resp.  $CoSO_4$ -Lsg.: *Ammoniumnickelphosphit*,  $(NH_4)_2[Ni_3(HPO_3)_4] \cdot 18H_2O$ , *K-Salz*:  $K_2[Ni_3(HPO_3)_4] \cdot 32H_2O$ , hellgrüne mkr. Säulen. *Ammoniumkobaltphosphit*,  $(NH_4)_2[Co_3(HPO_3)_4] \cdot 18H_2O$ , *K-Salz*:  $K_2[Co_3(HPO_3)_4] \cdot 32H_2O$ , hellrote krystalline Ndd. Von alkalifreien *Phosphiten* wurden beim Eintragen der entsprechenden Salze in konz. Alkaliphosphitlsg. erhalten das *Cu-Salz*:  $CuHPO_3 \cdot 2H_2O$ ; *Zn-Salz*:  $3ZnHPO_3 \cdot 8H_2O$ , u. *Cd-Salz*:  $3CdHPO_3 \cdot 5H_2O$ . — Konz.  $CdSO_4$ -Lsg. gibt beim Eintragen in k. gesätt. Alkali-pyrophosphatlsg. zunächst einen amorphen Nd., der sich wieder löst u. nach einigen Stdn. fallen weiße Nadeln der gesuchten Komplexe aus. *Natriumcadmiumpyrophosphat*:  $Na_2[CdP_2O_7] \cdot 4H_2O$  (vgl. PAHL, Översicht Kgl. Svenska Vetenskaps Akad. Förhandl. 30); *K-Salz*:  $K_2[CdP_2O_7] \cdot 3H_2O$ ;  *$NH_4$ -Salz*:  $(NH_4)_2[CdP_2O_7] \cdot H_2O$ . — Entsprechend *Natriummanganpyrophosphat*:  $Na_2[MnP_2O_7] \cdot 4H_2O$ , hellrosa kleine Nadeln. — *Natriumeisenpyrophosphat*:  $Na_2[FeP_2O_7] \cdot 2,5H_2O$ ;  *$NH_4$ -Salz*:  $(NH_4)_2[FeP_2O_7] \cdot 2H_2O$ , gelblichgrüne krystalline Ndd. — *Kaliumbleipyrophosphat*:  $K_2[PbP_2O_7] \cdot 5H_2O$ ; *Na-Salz*:  $Na_4[Pb_4(P_2O_7)_3] \cdot 6H_2O$ . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 126—42. Berlin N., Wiss.-chem. Lab.)

ULMANN.

**Fritz Ephraim**, *Über die Ammoniakate von Metallsulfaten.* Die Existenz von  $NH_3$ -Additionsverbb. der Metallsulfate, ihre Zerfallstemp. usw. werden in einer Reihe

von Tabellen u. Kurventafeln dargestellt. — Bzgl. der Maximalstufen läßt sich die Wrkg. des Atomvol. des Metalls wieder feststellen. Das kleinstvolumige Be bindet wenig  $\text{NH}_3$ , weil die Bedeckungsmöglichkeit (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 28; C. 1925. II. 1666) hier noch gering ist; Metalle, wie Ni, Co, Mn etc., die ebenfalls kleine Atomvolumina haben, aber von solcher Größe, daß genügende Bedeckungsmöglichkeit besteht, haben das Maximum der  $\text{NH}_3$ -Moll. addiert ( $2\frac{1}{2}$ —3 pro Valenz), die noch größeren, wie Sn u. Hg, können nur noch 2 Moll.  $\text{NH}_3$  pro Valenz aufnehmen, u. die größten, Pb, Erdalkalien etc., sind nicht oder kaum zur Addition befähigt, weil die Bindungsfähigkeit (l. c.) gering ist; nicht im Einklang hiermit ist die geringe Additionsfähigkeit von Mg, wonach auch die Gruppenzugehörigkeit, also die Zahl der Außenelektronen bei der Addition eine Rolle spielt. — Die Zahl der aus der Bruttoformel folgenden  $\text{NH}_3$ -Moll. braucht nicht mit derjenigen ident. zu sein, die an 1 Metallatom gebunden ist. Die Existenz der Verbb. mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{NH}_3$  u. mit 5 Moll. weist darauf hin, daß die Formeln des Gesamtkomplexes mindestens zu verdoppeln sind.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$  ist wahrscheinlich als  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cu}(\text{NH}_3)_6$ , als Hexammin zu deuten; die Diammine mögen zum Teil wahre Diammine  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$  oder  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4]$ , zum Teil aber Tetrammine  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)_2]\text{Me}$  sein. — Selbst bei gleicher Formulierung des Einzelmol. können Ammoniakate noch in verschiedenen Zuständen u. Energiegehalten auftreten, hierauf deutet die für die Einleitung der  $\text{NH}_3$ -Abspaltung oft notwendige Überhitzung, beim  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$  u. a. Vgl. auch CENTNERSZWER u. BRUŠZ (S. 323), die für die Dissoziation der Carbonate die vom Vf. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 943; C. 1919. III. 117) vorgeschlagene Deutung annehmen. In dem Verh. der Sulfat-Ammoniakate u. der Halogenid-Ammoniakate besteht kaum ein Parallelismus. — Die Verschiedenheiten im Verlauf des Abbaus, der Größe u. Lage der Existenzgebiete hängen wohl damit zusammen, daß die Arten der  $\text{NH}_3$ -Bindung verschiedene sind; das Auftreten fester Lsgg. auch bei nicht sehr hohem  $\text{NH}_3$ -Gehalt deutet darauf hin, daß auch bei Verbb. von nicht hoher Koordinationszahl schon Packungs- $\text{NH}_3$  beteiligt sein kann.

**Versuche.** *Cadmiumsulfat mit  $\text{NH}_3$ .*  $\text{CdSO}_4$  addiert bei  $-21^\circ$  6 $\text{NH}_3$ . Es existieren Verbb. mit 6, 5, 2 u. 1 $\text{NH}_3$ . Die Zerfallstemp. sind für  $\text{CdSO}_4$ , 6  $\rightarrow$  5 $\text{NH}_3$  61—69°,  $\rightarrow$  2 $\text{NH}_3$  84,5—86°,  $\rightarrow$  1 $\text{NH}_3$  197—202°,  $\rightarrow$  0 $\text{NH}_3$  253°. — *Kupfersulfat mit  $\text{NH}_3$ .*  $\text{CuSO}_4$  addiert in der Kältemischung 5 $\text{NH}_3$ . Es existieren Verbb. mit 5, 4, 2, 1 $\text{NH}_3$ . Die Zerfallstemp. sind für  $\text{CuSO}_4$ , 5  $\rightarrow$  4 $\text{NH}_3$  93—99°,  $\rightarrow$  2 $\text{NH}_3$  163—166°,  $\rightarrow$  1 $\text{NH}_3$  298°,  $\rightarrow$  0 $\text{NH}_3$   $>$  360°. — Die Farbe des Pentammins wechselt infolge der Verschiedenheit der geringen in ihm enthaltenen W.-Menge von hell ultramarinblau bis purpurblau. Die Farbe ist bis 3 Moll.  $\text{NH}_3$  ein mittleres Blau, beginnt bei 2,3 Moll. grünlich zu werden u. ist bei 2 Moll. türkisgrün. Das Monammin ist rein grün. —  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  addiert bei Zimmertemp. 5,8 Moll.  $\text{NH}_3$ ; anscheinend ist ein Teil des Krystallwassers durch  $\text{NH}_3$  verdrängt. —  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , B. aus dem Pentahydrat durch Schütteln mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Abkühlen bei  $50^\circ$ ; blaßblau-grünliches, feinkrystallin. Pulver. Addiert in einer Kältemischung sehr viel  $\text{NH}_3$ , bei  $0^\circ$  noch 7,5, bei Zimmertemp. 6 Moll.  $\text{NH}_3$ ; mehr  $\text{NH}_3$  entwich von ca.  $32^\circ$  ab; bei  $40^\circ$  entweicht etwas W.; wahrscheinlich liegt hier eine Verb.  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{NH}_3$  vor; bei  $75^\circ$  waren noch 3,8 Moll.  $\text{NH}_3$  vorhanden. — *Zinksulfat mit  $\text{NH}_3$ .*  $\text{ZnSO}_4$  addiert bei  $-17^\circ$  5 Moll. Es existieren Verbb. mit 5, 4, 3, 2, 1 u.  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{NH}_3$ . Die Zerfallstemp. sind für  $\text{ZnSO}_4$ , 5  $\rightarrow$  4 $\text{NH}_3$  34—42°,  $\rightarrow$  3 $\text{NH}_3$  109—120°,  $\rightarrow$  2 $\text{NH}_3$  179—181°,  $\rightarrow$  1 $\text{NH}_3$  244°,  $\rightarrow$  0,5 $\text{NH}_3$  348°,  $\rightarrow$  0 $\text{NH}_3$  407°. Weniger scharf entwässertes  $\text{ZnSO}_4$  zeigte nur wenig niedrigere Abbautemp. — *Nickelsulfat mit  $\text{NH}_3$ .*  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ , B. aus einer wss.  $\text{NiSO}_4$ -Lsg. + konz.  $\text{NH}_3$  u. A. u. Erhitzen im  $\text{NH}_3$ -Strom auf  $300^\circ$  u. Sättigen mit  $\text{NH}_3$  in der Kälte. Ist hellviolett. Es existieren Verbb. mit 6, 4, 2, 1 (?) u.  $\frac{1}{2}$   $\text{NH}_3$ . Die Zerfallstemp. sind für  $\text{NiSO}_4$ , 6  $\rightarrow$  4 $\text{NH}_3$  135—137°,  $\rightarrow$  2 $\text{NH}_3$  177,5°,  $\rightarrow$  0,5 $\text{NH}_3$  335°,  $\rightarrow$  0 $\text{NH}_3$   $>$  380°. Das Tetrammin ist hellblau, das Diammin in der Hitze hellgelb, der bei  $325^\circ$  resultierende Rückstand

(Monammin?) gelbgrün. Ob das Monammin eine bestimmte Abbaustufe darstellt, ist unsicher; die Hauptentw. für Monammin u. Halbammin liegt nahe  $335^{\circ}$ ; bei  $380^{\circ}$  erfolgt Zers. unter Graufärbung unter B. von Ni-Sulfid. — *Kobaltsulfat mit  $NH_3$* . Wasserfreies, durch Abrauchen des Hydrat. mit konz.  $H_2SO_4$  erhaltenes  $CoSO_4$  gibt bei 3-maligem Kondensieren von fl.  $NH_3$  auf dem Salze das Hexammin. Es existieren Verb. mit 6, 4, 3, 2 u.  $\frac{1}{2}NH_3$ . Die Zerfallstemp. sind für  $CoSO_4$ ,  $6 \rightarrow 4NH_3$   $106-116^{\circ}$ ,  $\rightarrow 3NH_3$   $132-135^{\circ}$ ,  $\rightarrow 2NH_3$   $136-254^{\circ}$ ,  $\rightarrow 0,5NH_3$   $254-257^{\circ}$ ,  $\rightarrow 0NH_3$   $> 320^{\circ}$ . Der durch Eintrocknen des  $NH_3$  erhaltene Rückstand war kleinvolumig u. vermehrte beim Schütteln sein Vol. ganz bedeutend. Die enorme Weiträumigkeit der Hexammine scheint einem elektr. Abstoßungsphänomen ihren Ursprung zu verdanken. Bei tiefer Temp. scheint noch ein höheres Prod. als das Hexammin zu bestehen; die Farbe ist dann braun, bei Zimmertemp. hellrosa; auch entwickeln sich nach dem Pulvirgwerden der Substanz noch  $NH_3$ -Mengen. Die Farbe war bis zum Triammin rein rosa, beim Diammin violett, zum Schluß wieder etwas heller. Bei keinem Ammoniakat verläuft der Abbau so sichtbar über feste Lsgg. wie hier. — *Ferrosulfat mit  $NH_3$* . Es existieren Verb. mit 6, 4, 3, 2 u. 1  $NH_3$ . Die Zerfallstemp. sind für  $FeSO_4$ ,  $6 \rightarrow > 4NH_3$   $87-91^{\circ}$ ,  $\rightarrow 3NH_3$   $110^{\circ}$ ,  $\rightarrow 2,5NH_3$   $120-123^{\circ}$ ,  $\rightarrow 2NH_3$   $123-221^{\circ}$ ,  $\rightarrow 1NH_3$   $221-222^{\circ}$ ,  $\rightarrow 0NH_3$   $300-400^{\circ}$ ; der Abbau zum Diammin findet über eine etwa  $100^{\circ}$  umfassende Reihe fester Lsgg. statt, desgl. zerfällt das Monammin zwischen  $300$  u.  $400^{\circ}$  in einer Reihe fester Lsgg.; das nach Austreibung des  $NH_3$  hinterbleibende Ferrosulfat war auffallend voluminös. — *Manganosulfat mit  $NH_3$* . Wasserfreies  $MnSO_4$  addiert bei  $-18^{\circ}$  6,1 Moll.  $NH_3$ . Es existieren Verb. mit 6, 5, 2 u.  $\frac{1}{2}NH_3$ . Die Zerfallstemp. sind für  $MnSO_4$ ,  $6 \rightarrow 5NH_3$   $53^{\circ}$ ,  $\rightarrow 2NH_3$   $70,5^{\circ}$ ,  $\rightarrow 1NH_3$   $201^{\circ}$ ,  $\rightarrow 0,5NH_3$   $< 220^{\circ}$ ,  $\rightarrow 0NH_3$   $276^{\circ}$ . — *Stannosulfat mit  $NH_3$* . Es existieren Verb. mit 4; 2,5; 1,5 u. 1  $NH_3$ . Die Zerfallstemp. sind für  $SnSO_4$ ,  $4 \rightarrow 2,5NH_3$   $40,5-42^{\circ}$ ,  $\rightarrow 1,5NH_3$   $142^{\circ}$ ,  $\rightarrow 1NH_3$   $168^{\circ}$ ,  $\rightarrow 0NH_3$   $\sim 195-275^{\circ}$ . Die Addition erfolgt unter der begünstigenden Einw. einer im zugeführten  $NH_3$ -Gas befindlichen Verunreinigung (Wasser?). Die Verb. mit 2,5 u. 4  $NH_3$  sind gelb, die mit 1 u. 1,5  $NH_3$  weiß. — *Mercurisulfat mit  $NH_3$* .  $HgSO_4$  addiert bei  $-20^{\circ}$  4 Moll.  $NH_3$ . Es existieren Verb. mit 4 u. 2  $NH_3$ . Die Zerfallstemp. sind für  $HgSO_4$ ,  $4 \rightarrow 2NH_3$   $75-77^{\circ}$ ,  $\rightarrow ? > 328^{\circ}$ . Das Diammin zerfällt bei hoher Temp. unter Zers. — *Berylliumsulfat mit  $NH_3$* .  $BeSO_4$  addiert bei Zimmertemp. 2  $NH_3$ . Zerfallstemp. von  $BeSO_4$ ,  $2 \rightarrow 1NH_3$   $\sim 20^{\circ}$  bis  $\sim 180^{\circ}$ . Der Abbau zum Monammin erfolgt über eine Reihe fester Lsgg. Bei weiterem Erhitzen trat Sinterung ein, vielleicht begleitet von Ammonolyse. — *Silbersulfat mit  $NH_3$* .  $Ag_2SO_4$  addiert bei  $-21^{\circ}$  4 Moll. Zeigt bei  $150^{\circ}$  noch keine Zers. Höheres Erhitzen wurde wegen Explosionsgefahr vermieden. — *Wismutsulfat mit  $NH_3$* .  $Bi_2(SO_4)_3$  gibt eine kontinuierliche Reihe fester Lsgg. von 0 bis 9 Moll. u. unterhalb  $0^{\circ}$  jedenfalls noch mehr  $NH_3$ . Der therm. Abbau vollzieht sich  $\sim 9 \rightarrow \sim 6NH_3$  bei  $\sim 20^{\circ}$  bis  $\sim 70^{\circ}$ ,  $\sim 6 \rightarrow \sim 2NH_3$  bei  $\sim 70^{\circ}$  bis  $\sim 320^{\circ}$ . — *Ferrisulfat mit  $NH_3$* . Das Ferrisulfat, aus  $FeSO_4$ ,  $7H_2O$  in konz.  $H_2SO_4$ , Abrauchen derselben u. Auswaschen mit W., bildet hellviolette, seidenglänzende Blättchen, wird von W. nur sehr langsam gel. Wandelt sich mit NaOH oder  $NH_3$  schnell in ein *Ferrihydroxyd* um, das Farbe u. Glanz behält u. wl. in HCl ist; es handelt sich hier um eine topochem. B. des Hydroxyds. Auch bei der  $NH_3$ -Anlagerung bleibt Form u. Glanz der Blättchen sehr gut erhalten; das Volum vergrößert sich nur mäßig; erst bei Aufnahme der letzten  $NH_3$ -Mengen werden die Umrisse der Blättchen verzerrt. Das  $Fe_2(SO_4)_3$  gibt feste Lsgg. wie das  $Bi_2(SO_4)_3$ ; ihre Zus. entspricht bei  $0^{\circ}$  einem Gehalt von 13 Moll.; außerdem treten Verb.  $Fe_2(SO_4)_3$  6 u. 4  $NH_3$  noch hervor. Therm. Abbau:  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $\sim 12 \rightarrow 6NH_3$   $\sim 20^{\circ}$  bis  $\sim 160^{\circ}$ ,  $\rightarrow 4NH_3$   $193-198^{\circ}$ ,  $\rightarrow \sim 2NH_3$   $\sim 200^{\circ}$  bis  $\sim 300^{\circ}$ . Die Farbe war nach Aufnahme von 3 Moll.  $NH_3$  hellbraun, mit ca. 9 Moll. zimmtbraun u. wurde mit weiterer  $NH_3$ -Aufnahme heller, schließlich rehraun. Wasserfreies  $Fe_2(SO_4)_3$  verändert sich in fl.  $NH_3$  (16 Stdn.) nicht. Die Farbe bleibt bis  $350^{\circ}$  braun,

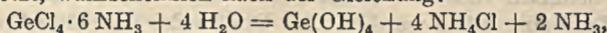
wird oberhalb dieser Temp. wieder hell u. schließlich fast weiß. Der abgebaute Körper ist im Gegensatz zum Ausgangsprod. sl. in W. mit brauner Farbe. Die Lsg. gibt beim Kochen kein  $\text{NH}_3$ , aber nach Zugabe von  $\text{NaOH}$ ; der Nd. mit  $\text{NaOH}$  ist schwarz (B. von Ferrosalz). — Kein  $\text{NH}_3$  addieren die Sulfate von Ba, Sr, Ca, Pb, Na, K, Rb, Cs, einw. Tl; erst bei recht tiefen Temp. addieren die Sulfate von Mg, Al u. Li. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1219—31. Bern, Univ.)

BUSCH.

**Rudolf Ruer und Johann Kuschmann**, *Über die Mischbarkeit von Kupfer und von Zinn mit Eisen in geschmolzenem Zustande*. Die Struktur der erstarrten Legierungen Cu-Fe u. Sn-Fe, welche bei geeigneten Konz. Schichtenbildung mit scharfer Trennungsfläche zeigen, wurde mkr. ermittelt u. gefunden, daß in fl. Zustand eine beschränkte Mischbarkeit vorhanden ist. In den Schichten finden sich Tropfen der andern Komponente des Systems eingelagert. Erwiderung auf die Kritik von WEVER u. REINECKEN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 349; C. 1926. I. 2895). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 260—62. Aachen, Techn. Hochschule.)

ENSZLIN.

**William Pugh und John Smeath Thomas**, *Germanium*. II. *Germaniumtetrachlorid und seine Ammoniakverbindungen*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 816; C. 1924. II. 168.)  $\text{GeCl}_4$  wird leicht durch Einw. von  $\text{COCl}_2$  oder eines Gemisches von  $\text{CO} + \text{Cl}_2$  auf zur Rotglut erhitztes  $\text{GeO}_2$  erhalten. Die beste Methode zur Darst. von  $\text{GeCl}_4$  ist folgende: 10 g  $\text{GeO}_2$  werden mit 100 ccm konz.  $\text{HCl}$  in einem Destillationskolben unter langsamem Durchleiten von  $\text{HCl}$ -Gas auf  $90^\circ$  erhitzt, das in 5 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgefangene, in einer Kältemischung gekühlte Destillat durch einen trocknen Luftstrom von gel.  $\text{HCl}$  befreit u. dann von der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abdest., nach einer weiteren Dest. ohne Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man sehr reines  $\text{GeCl}_4$  (Kp.  $85,5^\circ$ ). Vers.,  $\text{GeCl}_4$  durch Einleiten von  $\text{HCl}$  in eine Suspension von  $\text{GeO}_2$  in h. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder durch Überleiten von  $\text{Cl}_2$  über ein stark erhitztes Gemisch von  $\text{GeO}_2$  u. C zu gewinnen, gaben keine befriedigenden Ergebnisse. — Beim Zusammenleiten von  $\text{NH}_3$  u.  $\text{GeCl}_4$ -Dampf unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit oder beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in die Lsg. von  $\text{GeCl}_4$  in Ä. unter Kühlung entsteht  $\text{GeCl}_4 \cdot 6 \text{NH}_3$ ; leichtes, weißes Pulver; ll. in W., unl. in Ä., A., Chlf. u. den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. Der  $\text{NH}_3$ -Druck ist bei gewöhnlicher Temp. sehr klein; beim Erhitzen in trockner Luft sublimiert es vollständig unter Abgabe von etwas  $\text{NH}_3$ . Die wss. Lsgg. trüben sich allmählich infolge Hydrolyse. An feuchter,  $\text{CO}_2$ -freier Luft werden 2 Moll.  $\text{NH}_3$  durch 4 Moll. W. ersetzt, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Das Rk.-Prod. ist in W. nicht vollständig l., sondern hinterläßt einen in  $\text{NaOH}$  l.,  $\text{Cl}$ -freien Rückstand. Mit *Mono*-, *Di*- u. *Triäthylamin*, *n-Propylamin* u. *n-Butylamin* bildet  $\text{GeCl}_4$  gleichfalls Additionsverb., Darst., Zus. u. Eigenschaften wie die des Hexamins. —  $\text{GeCl}_4 \cdot 6 \text{NH}_3$  nimmt bei hohen Drucken weiter  $\text{NH}_3$  auf u. wird dabei fl. Vf. behandeln das Hexamin bei  $0^\circ$  mit  $\text{NH}_3$  von 3 Atm. bis zu dessen vollständiger Absorption, entfernen dann kleine bekannte  $\text{NH}_3$ -Mengen u. messen jedesmal den Gleichgewichtsdruck. Es existiert nur ein höheres Ammin  $\text{GeCl}_4 \cdot 16 \text{NH}_3$ , dessen Dissoziationsdrucke bei  $0^\circ$  1040 mm, bei  $-4^\circ$  760 mm Hg beträgt; Fl. Außer der B. des höheren Ammins findet, besonders bei niedrigem Druck noch  $\text{NH}_3$ -Adsorption durch das sehr poröse  $\text{GeCl}_4 \cdot 6 \text{NH}_3$  statt. — Die Stabilität des Hexamins widerspricht der Langmuirschen Elektronentheorie der Valenz. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1051—61. Cape Town, Univ.)

KRÜGER.

**Clara Di Capua**, *Komplexe Molybdate mit organischen Basen. Co-Pyridinmolybdate:  $\text{MoO}_3 \cdot \text{CoO} \cdot 4 \text{Py}$ , aus  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{NH}_4$ -Molybdat, Co-Nitrat u. Pyridin, pfirsichroter, mikrokristallin. Nd., ll. in W. u. Säuren. —  $\text{MoO}_3 \cdot \text{CoO} \cdot 2 \text{Py} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , aus vorst. Verb. beim Waschen mit A. u. Ä. violette Krystalle. —  $\text{MoO}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Py} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{MoO}_3 \cdot \text{CoO} \cdot 4 \text{Py}$  mit Pyridin u. durch Trocknen an der Luft dunkelviolette Krystalle. —  $\text{MoO}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \frac{1}{2} \text{Py}$  aus dem rosafarbenen Salz mit A. u. Ä. u. durch Trocknen im Exsiccator, hell-*

violettes Salz. Die drei letzten Salze leiten sich aus der Verb. mit 4Py durch Abspaltung von Pyridin oder Substitution des Pyridins durch  $H_2O$  ab. — *Co-Urotropinmolybdate*:  $MoO_3 \cdot CoO \cdot Ur \cdot 2H_2O$ , aus  $\frac{1}{2}$ -n.  $NH_4$ -Molybdat, Co-Nitrat mit gesätt. Urotropinsg. violette Nadeln. —  $5 \cdot MoO_3 \cdot 2CoO \cdot 2Ur \cdot 12H_2O$ , aus den Lsgg. der Komponenten bei 0° dunkelrote Krystalle. —  $3MoO_3 \cdot CoO \cdot Ur \cdot 6H_2O$ , rote Krystalle aus den Mutterlaugen der vorst. Verb. —  $6MoO \cdot 3CoO \cdot 2Ur \cdot 12H_2O$ , aus den Lsgg. der Komponenten bei 25°, hellroter Nd. ll. in W. —  $3MoO_3 \cdot CoO \cdot Ur \cdot 9H_2O$ , aus den Mutterlaugen der vorst. Verb., rosafarbene Krystalle. —  $3MoO_3 \cdot CoO \cdot Ur \cdot 6H_2O$ , aus Lsgg. der vorst. Verb. bei 0°, hellrote Krystalle. — *Co-Guanidinmolybdate*,  $12MoO_3 \cdot 12CoO \cdot Gu \cdot 22H_2O$ , aus  $\frac{1}{2}$ -n. Co-Nitrat, 2-n.  $NH_4$ -Molybdat u. Guanidin bei 30—35°, hellviolettes Salz. —  $7MoO_3 \cdot 7CoO \cdot 2Gu \cdot 18H_2O$ , aus der doppelten Menge Molybdat u. Guanidin bei 25—30°, dunkelviolettes Salz. —  $2MoO_3 \cdot CoO \cdot 2Gu \cdot 4H_2O$ , aus den Mutterlaugen der vorst. Verb., karmesinrotes Salz. — *Ni-Pyridinmolybdat*,  $MoO_3 \cdot NiO \cdot 5Py \cdot H_2O$ , aus  $NiCO_3$ ,  $MoO_3$  u. Pyridin im Überschuß, himmelblaues Salz, seidenglänzend, l. in W., unl. in A. — *Ni-Urotropinmolybdat*,  $8MoO_3 \cdot 3NiO \cdot 2Ur \cdot 36H_2O$ , aus den Lsgg. der Komponenten bei 45°, langsam bei Zimmertemp. —  $8MoO_3 \cdot 2NiO \cdot 3Ur \cdot 16H_2O$ , aus den Mutterlaugen der vorst. Verb., türkisblau. —  $6MoO_3 \cdot 3NiO \cdot 2Ur \cdot 16H_2O$ , aus den Lsgg. von  $8MoO_3 \cdot 3NiO \cdot 3Ur \cdot 36H_2O$  im Überschuß von Ni- oder Ur-Lsg., apfelgrüne Verb. — *Ni-Guanidinmolybdat*,  $6MoO_3 \cdot NiO \cdot 5Gu \cdot 12H_2O$ , aus Ni-Molybdat mit Überschuß von Guanidinmolybdat, himmelblaue, seidenglänzende Nadelchen. — *Mg-Urotropinmolybdat*,  $MoO_3 \cdot MgO \cdot Ur \cdot 10H_2O$ , aus Mg-Molybdat u. Urotropin, weiße Krystalle. —  $MoO_3 \cdot MgO \cdot 7H_2O$ , aus Mg-Molybdat mit Überschuß von Pyridin. — *Mn-Urotropinmolybdat*,  $3MoO_3 \cdot 2MnO \cdot Ur \cdot 5H_2O$ , aus 14 $\frac{1}{10}$ ig. Urotropinsg. u. 2-n. Lsgg. von  $MnSO_4$  u.  $NH_4$ -Molybdat, gelbliches Pulver, zers. sich mit W. unter B. von Mn-Oxydhydrat. — *Mn-Guanidinmolybdat*,  $12MoO_3 \cdot 12MnO \cdot Gu \cdot 18H_2O$ , aus 2-n.  $MnSO_4$  u. gesätt. Guanidinmolybdatlsg. bei 15—20°, gelbes Pulver, zers. sich mit W. unter B. von Mn-Oxydhydrat. (Gazz. chim. ital. 55. 909—16. 1925. Florenz, Univ.)

LEHMANN.

**Leo Nowack**, *Über den Einfluß geringer Bleizusätze auf Gold*. Um festzustellen, wie hoch der Pb-Gehalt von reinem Au sein darf, ohne sich störend bemerkbar zu machen, untersuchte Vf. 3 Legierungen mit Gehalten von 0,7% Pb, 0,06% Pb u. 0,005% Pb. In den beiden ersten ließ sich noch die Verb.  $Au_2Pb$  mkr. nachweisen; sie ließen sich demnach nicht verarbeiten, auch dann nicht, wenn sie längere Zeit in  $H_2$  oder in Luft ausgeglüht wurden. Die Grenze des unschädlichen Pb-Gehaltes liegt demnach zwischen 0,005 u. 0,06%. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 395—98. Pforzheim.)

LÜDER.

**W. Truthe**, *Über das Verhalten der Platinmetalle zu Silber und Gold in Treibhitzen von 1100—1200°*. Die Verss. erstreckten sich auf die dokimast. Proben von Legierungen des Ag u. des Au mit Pt, Pd, Ir, Rh, Ru u. Os. Zur Abtreibung gelangten Proben aus 3 g Pb, 0,5 g Ag (bezw. 0,25 g Au) mit beliebigen Mengen der Pt-Metalle bei 1100 bis 1200°. Die resultierenden Edelmetallkörner erleiden durchweg eine Gewichts- oder -abnahme, die abgesehen von der Treibtemp. u. der angewandten Pb-Menge auch von den Gehalten an Pt-Metallen stark abhängt. Die Resultate wurden graph. u. tabellar. zusammengestellt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 413—28. Frankfurt a. M.)

LÜDER.

**Schi'ichi Aoyama**, *Untersuchungen über Rutheniumtetrachlorid*. (Vgl. The science reports of the Tohoku imp. univ. 14. 1; C. 1925. II. 909.) *Rutheniumtetrachlorid* wird durch Einw. konz. HCl auf Tetrachloroxyruthensäure,  $H_2RuO_2Cl_4 \cdot 3H_2O$ , erhalten. Leitete man in die verdunstende Lsg.  $Cl_2$  ein, so krystallisierte Rutheniumtetrachloridpentahydrat,  $RuCl_4 \cdot 5H_2O$ , in rotbraunen, monosymmetr. Krystallen aus. Das Salz ist außerordentlich hygroskop. In verd. Lsg. tritt schnell Hydrolyse unter B. einer schwarzen kolloidalen Lsg. ein. Durch 40 $\frac{1}{10}$ ig.  $KNO_3$ -Lsg. scheiden

sich aus der dunkelroten Lsg. grünbraune Krystalle aus, die filtrierte Lsg. wird grün, u. es bilden sich grüne krystalline Ndd. Mit  $\text{NaNO}_2$  statt  $\text{KNO}_2$  sind keine Krystalle erhalten worden, statt dessen verblaßte die grüne Lsg. in gelb. — Wird in die verd. Lsg. bei Zimmertemp. lange  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet, so bildet sich eine braune, längere Zeit beständige kolloidale Lsg. Bei Ggw. von  $\text{HCl}$  bildet sich keine kolloidale Lsg., sondern gelbbraunes Sulfid fällt aus. Beim Kochen ist die Ausfällung vollständig. Dieses Sulfid, das der Formel  $\text{RuS}_3$  entspricht, versengt Filtrierpapier beim Trocknen auf dem Filter an der Luft, u. es entzündet sich schon, wenn man es etwas erhitzt. —  $\text{RuCl}_4$  macht aus KJ-Lsg. schnell Jod frei. — Durch gesätt.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - oder  $\text{KCl}$ -Lsg. wird Ammonium- oder Kaliumhexachlorruthenium aus der konz. Lsg. niedergeschlagen. Mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  u.  $\text{KCSN}$  gibt es dieselben Rkk. wie die übrigen Ru-Salze. — Bei  $35^\circ$  ist das krystallisierte  $\text{RuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  noch beständig, bei  $57^\circ$  hat es  $\frac{1}{2}$  Moll. Krystallwasser abgegeben, bei  $78^\circ$  4 Moll. u. bei  $100^\circ$  ungefähr 4,5 Moll. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 246—52. Sendai [Japan], Tohoku Kaiserl. Univ.) JOS.

**W. Guertler**, *Zur Fortentwicklung der Konstitutionsforschungen bei ternären Systemen.*

Vf. bespricht die Konstitutionsverhältnisse ternärer Systeme im festen u. fl. Zustande, gibt besonders für das systemat. Aufsuchen der in einem ternären System auftretenden Krystallarten eine Reihe von Regeln (Klärkreuzmethode). Als Beispiele werden die Arbeitsgänge bei der Erforschung der Systeme  $\text{Al-Mg-Zn}$ ,  $\text{Ni-Sb-S}$ ,  $\text{Cu-Sb-Sn}$  angeführt, des weiteren einige Fälle aus der Legierungspraxis angeführt, in denen diese Arbeitsweise zum Erfolge geführt hat. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 439—55. Berlin-Charlottenburg.)

LÜDER.

**Walter Denecke**, *Über das Dreistoffsystem Eisen-Silicium-Chrom.* Vf. hat den Fe-reichen Teil des ternären Systems Fe-Cr-Si bis zu Gehalten von etwa 30% Si u. 30% Cr therm. u. mkr. untersucht. Die Lage der Erstarrungsflächen u. die Löslichkeitsverhältnisse wurden festgelegt. Die im binären System Fe-Si bei  $1015^\circ$  beobachtete Rk. des gesätt. Fe-Mischkrystals mit der Verb.  $\text{FeSi}$  u. B. von  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$  scheint durch Cr-Zusatz beschleunigt zu werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 178—85. Mannheim.)

LÜDER.

**A. von Vegesack**, *Die heterogenen Gleichgewichte Liquidus-Solidus in dem ternären System Eisen-Chrom-Kohlenstoff.* Das System Fe-Cr-C wurde therm. u. mkr. untersucht. Die binären Fe-Cr-Legierungen krystallisieren aus dem Schmelzfluß in ununterbrochener Mischkrystallreihe mit einem Minimum von  $1490^\circ$  bei 28% Cr. Der F. des C-freien Cr scheint nicht unterhalb  $1700^\circ$  zu liegen. Im binären System Cr-C wurde der F. des Cr- $\text{Cr}_5\text{C}_2$ -Eutektikums zu  $1543^\circ$  bestimmt. Im Konzentrationsgebiet (Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$ - $\text{Cr}_5\text{C}_2$ -Cr) treten folgende festen Phasen auf: 1. Fe-Cr-Mischkrystalle, die einen gewissen Gehalt C aufnehmen können; 2. rhomb. Cementit ohne oder mit nur geringem Cr-Gehalt; 3.  $\text{Cr}_5\text{C}_2$ - $\text{Fe}_3\text{C}$ -Mischkrystalle, wahrscheinlich hexagonal, die vom reinen  $\text{Fe}_3\text{C}$  durch eine Mischungslücke getrennt sind. Das ternäre Eutektikum liegt bei etwa 8% Cr, 3,6% C, 88,4% Fe erstarrt bei  $1090$ , schm. bei  $1150^\circ$ . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 30—60. Munkfors [Schweden].)

LÜDER.

**Masumi Chikashige**, *Beziehungen zwischen der Farbe und dem Feingefüge der Legierungen.* II. Mitt. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 335; C. 1923. I. 496.) Für die Beziehungen zwischen Farbe u. Gefüge von Legierungen gibt Vf. folgende Gesichtspunkte: 1. Die Kurve der Intensität der Reflexion ist hinsichtlich der Struktur der Legierungen lehrreicher als die der Farbe. 2. Bei einem Metallid zeigt die Intensitätskurve gewöhnlich ein Maximum, zuweilen auch ein Minimum. 3. Beim gesätt. Mischkrystall zeigt die Kurve einen Knick, 4. bei einem Eutektikum ein Minimum, das seine Lage zuweilen nach der Seite der schwächeren Komponente verschieben kann. Im System  $\text{Cu-Sb}$  wird das Cu durch Sb-Zusatz gebleicht, die Verb.  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  ist die hellste Legierung. Die Intensitätskurve zeigt bei  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  ein Maximum, bei 20% Sb ein Minimum, ein zweites bei 50% Sb.

Im System *Cu-Al* liegt die größte Helligkeit bei 40% Al. Die Intensitätskurve zeigt bei  $\text{Cu}_3\text{Al}$  u.  $\text{CuAl}_2$  Maxima. Im System *Mg-Sn* weist die Intensitätskurve bei  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  ein Maximum auf; im System *Cu-Ag* liegt das Minimum gerade beim Eutektikum. Die Intensitätskurve des Systems *Cu-Zn* zeigt 3 Maxima: bei 10, bei 50 u. bei 80% Zn. Im System *Sn-Sb* entspricht den beiden gesätt. Mischkrystallen je ein Minimum der Intensitätskurve. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 333—52. Kyoto [Japan].) LÜDER.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Friedrich Rinne**, *Beitrag zur Kenntnis von Spannungsdiagrammen*. Es werden die Spannungsdiagramme, welche durch örtliche Temperaturveränderung u. durch mechan. Beanspruchung entstehen, opt. isotroper Körper, wie Gläser, besprochen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 121—34. Leipzig, Univ.) ENSZLIN.

**Austin F. Rogers**, *Die Krystallographie des 2:1 Natriumsulfat-Carbonats*. Das  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  entsteht beim Versetzen einer konz. Lauge von Searkes Lake mit NaCl bei 50° in rhomb. bipyramidalen, kleinen Krystallen u. Zwillingen mit  $a : b : c = 0,579 : 1 : 1,213$ . Die Lichtbrechung beträgt  $\alpha = 1,463 \pm 0,001$ ,  $\beta = 1,469 \pm 0,001$  u.  $\gamma = 1,480 \pm 0,001$  für die D-Linie. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 11. 473 bis 76.) ENSZLIN.

**T. L. Walker** und **A. L. Parsons**, *Axinit von The Moneta Mine, Timmins, Ontario*. Der Axinit ist gelbgrau u. hat die Zus.  $\text{SiO}_2$  42,34,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19,68,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,90, FeO 5,28, MnO 3,38, CaO 20,27, MgO 1,24,  $\text{H}_2\text{O}$  1,23,  $\text{B}_2\text{O}_3$  5,16. D. 3,274. (Contrib. to Canad. Miner. 1925. Geol. Ser. Nr. 20. 20—21. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 245. Ref. A. BRAUNS.) ENSZLIN.

**G. Aminoff**, *Über eine Assoziation mit Barylit und Hedyphan bei Langban*. Barylit kommt in farblosen Krystallen eingebettet in Baryt vor. Dieselben sind rhomb. mit  $a : b : c = 0,8025 : 1 : 0,8376$ . Die Zus. ist  $\text{Be}_2\text{BaSi}_2\text{O}_7$ . D. 4,027. Der Hedyphan hat das Achsenverhältnis  $c : a = 0,7063$ . (Geol. För. Förhandl. 45. 124—43. 1923. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 243. Ref. G. AMINOFF.) ENSZLIN.

**K. Iwanow** und **P. Tschirwinsky**, *Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Beerbachit aus dem Odenwald*. Der Beerbachit enthält in Volum-% (Gewichts-% in Klammer) Labrador 69,28 (62,34) D. 2,69 Augit 22,50 (24,69) D. 3,28, Hornblende 1,23 (1,37) D. 3,34, Magnetit 6,00 (10,45) D. 5,20, Apatit 0,81 (0,85) D. 3,16, Pyrit 0,18 (0,30) D. 5,00. Die Gesamtdichte des Gesteins beträgt 2,989. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1926. 169—71. Nowotscherkassk, Donisches Polytechn.) EN.

**Earl V. Shannon**, *Die Identität des Carrollit mit dem Linneait*. Der Carrollit ist keine eigene Mineralart, sondern als ein Cu-Linneait zu betrachten, wie bereits ältere Vff. vermuteten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 11. 489—93. Washington.) EN.

**Fr. Ulrich**, *Über den Datolith von Radotin*. Der Datolith kommt zusammen mit Analcim, Calcit u. Váleit in einem intrusiven Diabasgang vor. Er hat die Zus. CaO 35,92%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  20,61%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,31%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,18%,  $\text{CO}_2$  1,89%,  $\text{SiO}_2$  35,92% u.  $\text{H}_2\text{O}$  5,38%. Das V. wird durch hydrothermale postvulkan. B. erklärt. (Sbornik Khlbu přírodovědeckého v Praze 1921/22. 1—10. Sep. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 228—30. Ref. FR. ULRICH.) ENSZLIN.

**E. V. Shannon**, *Eine krystallographische Studie über den Datolith von Westfield, Massachusetts*. (Vgl. vorst. Ref.) (Proceed. U. S. Nat. Mus. 59. 479—539. 1921. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 230—32. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

**S. G. Gordon**, *Krystallographische Bemerkungen über Hodgkinsonit, Datolith und Calciothomsonit, von Franklin, New Jersey*. Der Calciothomsonit bildet farblose bis 10 cm lange Krystalle mit  $\alpha = 1,530$ ,  $\beta = 1,532$  u.  $\gamma = 1,542$  je  $\pm 0,001$ . D. 2,405. Zus. 36,44  $\text{SiO}_2$ , 30,34  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15,94 CaO, Spur MgO, 3,50  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,18  $\text{K}_2\text{O}$ , 13,26  $\text{H}_2\text{O}$  (100°), 0,26  $\text{H}_2\text{O}$  (über 100°). (Proceed. of the Acad. of Nat. Sci. of Philadelphia 75. 271—74. 1923/24. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 232. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

**E. L. Bruce** und **C. W. Greenland**, *Ein Epidot mit niedrigem Eisengehalt von Porcupine*. Das graugrüne stenglige Mineral hat die D. 3,23, Härte 6,5 u. die Zus.  $4\text{RO} \cdot 3\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , worin  $\text{R}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}$  (0,91) u.  $\text{R}^{\text{III}} = \text{AlFe}$  (5,59) ist. (Amer. Mineralogist 9. 199—201. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 239. Ref. W. EITEL.)

ENZSLIN.

**B. Gossner**, *Die chemische Zusammensetzung in der Gehlenit-Melilithgruppe*. In den natronreichen Gliedern der Gehlenit-Melilith-Gruppe, welcher der Grundkomplex  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_3 \cdot \text{Ca} \cdot \text{SiO}_3 \cdot \text{Mg}$  zugrunde liegt, befriedigt eine Vertretung  $\text{Al}_2 = \text{SiMg}$ , während in den natronfreien Gliedern die in der Pyroxingruppe vorkommenden Vertretungen  $\text{Al}_2 = \text{SiMg}$ ,  $\text{CaMg} = \text{AlNa}_2$  u.  $\text{Ca} = \text{Mg}$  wirksam sind u. zwar nähert sich die Zus. dem Komplex  $2\text{CaO} \cdot \text{Si}_2\text{O}_6 \cdot \text{MgCa} \cdot \text{Si}_2\text{O}_6 \cdot \text{AlNa}$ . (Chemie der Erde 2. 103—13. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 234—35. Ref. B. GOSSNER.)

ENZSLIN.

**V. M. Goldschmidt**, *Zur Formel des Helvins*. Der *Helvin* hat die Zus.  $3\text{Be} \cdot 4(\text{MnFe})$   $3\text{Si} \cdot 12\text{O} \cdot 1\text{S}$ . Eine Strukturbest., welche über die Strukturformel Auskunft geben kann, ist in Aussicht gestellt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1926. 148—49. Oslo.)

ENZSLIN.

**R. A. A. Johnston**, *Prehnit von Adams Sound, Admiralty Inlet, Baffin Island, Franklin*. Der *Prehnit* enthält 6,58%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Es wird für ihn der Name *Ferroprehnit* vorgeschlagen. (Canad. Geol. Surv. Vist. Mem. Mus. Bull. 1. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 240. Ref. W. EITEL.)

ENZSLIN.

**E. V. Shannon**, *Velardenit von einem neuen Fundpunkt in Tulary County, Kalifornien*. Das Mineral kommt als dunkelolivgrüne Aggregate der Zus.  $14\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$  mit der Lichtbrechung  $\alpha = 1,657$  u.  $\gamma = 1,653 \pm 0,002$  vor. Es ist ll. in HCl unter Abscheidung gelatinöser  $\text{SiO}_2$ . (Proceed. W. S. Nat. Mus. 60. 1—4. 1922. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 235—36. Ref. W. EITEL.)

ENZSLIN.

**B. Goßner** und **F. Mußnug**, *Die chemische Zusammensetzung von Zunyit*. Der *Zunyit* von Zunyi Mine hat die Zus.  $2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{AlOF} \cdot 3\text{AlO}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ . Der Brechungsindex für Na-Licht beträgt 1,595. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1926. 149—55. München.)

ENZSLIN.

**L. von zur Mühlen**, *Die Lagerstätten von Wolfram, Zinn und Molybdän in Rußland*. (Osteuropainstitut in Breslau. Quellen u. Studien, 3. Abt. Bergbau u. Hüttenkunde. Neue Folge, Heft 1. 1924. 94 p. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 298—99. Ref. ERICH KAISER.)

ENZSLIN.

**W. A. P. Graham**, *Versuche über den Ursprung von Phosphatlagerstätten*. Vf. unterscheidet Verdrängungs- u. Anreicherungslagerstätten. Das beste Lösungsm. f. Phosphate sind Humussäuren,  $\text{CO}_2$ -haltiges W., löst 1 Teil  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf 100 Teile  $\text{CaCO}_3$ .  $\text{CO}_2$ -freie Wässer lösen aus P-armen Kalken verhältnismäßig mehr P als  $\text{CaCO}_3$  aus P-reichen Gesteinen. (Econ. Geol. 20. 329—34. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 297—98. Ref. H. SCHNEIDERHÖHN.)

ENZSLIN.

**Georg Fischer**, *Über Verbreitung und Entstehung der Titanitfleckengesteine im Bayrischen Wald*. Besprechung des geolog. Baus u. der Verbreitung der Titanitfleckengesteine, welche als in Differentiation befindliche magmat. Schlieren angesprochen werden, die von der Erstarrung überrascht im unfertigen Zustand fest wurden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1926. 155—68. München.)

ENZSLIN.

**H. S. Washington** und **Mary G. Keyes**, *Gesteine aus Ost-China*. Es werden die Analysen u. die kristallograph. Zus. von einigen chines. Eruptivgesteinen angegeben. (Journ. Washington Acad. of Sciences 16. 291—301. Washington, Carnegie Inst.)

ENZSLIN.

**John T. Lonsdale**, *Ein magmatischer Komplex von Piedmont, Virginia*. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 11. 505—13. Austin, Univ. v. Texas.)

ENZSLIN.

**A. Nastjukow**, *Zur Frage der Entstehung fossiler Kohle*. Vf. weist auf gewisse Ähnlichkeit zwischen der *Steinkohle* u. *Vfs. Desoxinen* (vgl. NASTJUKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 231; KOTJUKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1087;

C. 1902. I. 1277. 1916. I. 1071) hin. Wie die Kohle, lieferte Phenyl-desoxin bei Dest. Bzl., Toluol, Anthracen usw., mit alkal.  $\text{KMnO}_4$  Benzoe- bis Trimellitsäure. Vielleicht hat sich wenigstens einer der Bestandteile der Kohle aus Desoxinen entwickelt, die sich aus der dehydrierten (in vitro wird die Dehydratierung durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bewirkt) Cellulose u. KW-stoffen der Harze gebildet hatten. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 1. Nr. 1. 17—22. 1924.) BIKERMAN.

R. Thiessen, *Ursprung der Boghead Kohlen*. An südaustral. Salzseen wurden grüne Algen gefunden, deren Zellwände nicht aus Cellulose, sondern aus einer ölartigen Substanz bestehen. Die sonstige Struktur ist der der Boghead Kohlen sehr ähnlich, wodurch Vf. zu dem Schluß kommt, daß dieselben aus solchen Algen (*Elaeophylon coorongiana*) entstanden sind. (U. S. Geol. Survey Prof. Paper 132 J Washington 1925. 121—38. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 283—84. Ref. HUMMEL.) ENSZLIN.

W. L. Russell, *Beziehung zwischen Koks, Öl- und Gasproduktion in Kentucky*. (Econ. Geol. 20. 249—60. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 286—87. Ref. HUMMEL.) ENSZLIN.

R. C. Wells, *Beobachtungen über die geringeren Bestandteile des Petroleums*. Der Aschengehalt des Petroleumkokes weist eine große Veränderlichkeit (0—63,9%) auf. V findet sich meistens als Na-Vanadat, doch lassen sich auch Beziehungen zwischen V u. S feststellen. (Econ. Geol. 20. Nr. 3. 286—88. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. I. 284. Ref. HUMMEL.) ENSZLIN.

J. Newton Friend, *Prüfung des Wassers vom Toten Meer auf Ekacäsium und Ekajod*. Dem Vf. erschien das Tote Meer wegen der ungeheuren Salzkonz. seines W. besonders günstig für die Auffindung von Ekacäsium u. Ekajod. Die Unterss., die sowohl chem., spektroskop., als auch röntgenspektroskop. ausgeführt wurden, hatten jedoch kein positives Ergebnis. Die im Röntgenspektrum der Chloroplatinate auftretende Linie 1,037 könnte zwar die  $L_\alpha$ -Linie des Ekacäsiums sein, aber die entsprechende  $L_\beta$ -Linie wurde nicht gefunden. (Nature 117. 789—90. Birmingham, Municipal Technical School.) JOSEPHY.

R. Nasini, C. Porlezza und A. Donati, *Chemische und physikochemische Untersuchungen des Wassers der Bäder von Roselle (Grosseto)*. (Vgl. auch S. 180.) Die eingehenden Unterss. ergaben einen stark emanationshaltigen Sauerling mit reichlichen Mengen Na, Ca u. Mg als Dicarbonate, Chloride u. Sulfate, außerdem enthält das W. Spuren K, Li u. Mn. (Annali Chim. Appl. 16. 99—126. Pisa.) GRIMME.

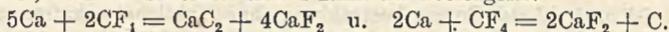
M. v. Schwarz, *Das Gefüge des Meteoreisens von Unter-Mässing*. Es wird die Struktur des Meteoreisens mit einem Gehalt an Ni von 8,92% beim Ätzen mit alkoh.  $\text{HNO}_3$  beschrieben u. abgebildet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 145—48. München, Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

O. Stutzer, *Kolumbianische Glasmeteorite (Tektite)*. Es werden verschiedene Gläser beschrieben, welche früher als vulkan. Gläser angesehen wurden, aber die typ. Struktur von Meteoriten zeigen. Beim Erhitzen schäumen sie unter Gasentwicklung auf u. gehen in Bimsstein über. Vf. ist der Ansicht, daß es sich um Tektite kosmischen Ursprungs handelt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1926. 137—46.) ENSZLIN.

## D. Organische Chemie.

P. Lebeau und A. Damiens, *Über das Kohlenstofftetrafluorid*. Die Einw. von  $\text{F}_2$  auf verschiedene Arten von C wurde untersucht u. dabei festgestellt, daß eine Reihe von Gasen mit dem Kp. —80 bis —150° entstehen. Das am leichtesten flüchtige ist am stärksten vorhanden. Es hat die Zus.  $\text{CF}_4$  u. ist von dem von MOISSAN u. CHABRIÉ mit einem F. von —15°, welches wahrscheinlich die Zus.  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  gehabt hat, vollkommen verschieden. Seine D. bei 0° u. 760 mm beträgt 3,034, sein Mol.-Gew. 87,38. Es ist

geruchlos, ohne Einw. auf W., wird von wss. KOH nicht angegriffen u. ist unl. in alkoh. KOH. Geschmolzenes KOH reagiert bei 740° nicht mit ihm. Na reagiert von 300° an u. bei 500° sehr heftig unter B. von C u. NaF. Metall. Ca reagiert zwischen 600 u. 700° damit, u. zwar scheinen sich 2 Rkk. zu überlagern:



Glas wird unterhalb seines F. nicht angegriffen. Beim Erhitzen in einem Quarzglas auf 1100° tritt teilweise Zers. unter B. von SiF<sub>4</sub> ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1340—42.)

ENSZLIN.

**W. Ismailski und W. Kolpenski**, *Untersuchungen auf dem Benzindingebiete. I. Über die Erscheinungen der Reduktionspassivität von Zinkstaub bei alkalischer Reduktion von Nitroverbindungen.* (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 1. Nr. 4. 31—32. 1925. C. 1926. I. 3595.)

BIKERMAN.

**Marcel Lépingle**, *Beitrag zur Kenntnis der isomeren Brombutene. Über die Äthylenstereoisomerie der 1-Brombutene-(1) und 2-Brombutene-(2).* Die Theorie läßt, wenn man von opt. Isomerie absieht, 9 verschiedene Brombutene mit gerader Kette voraussehen, 3 Paare von Stereoisomeren u. 3 Einzelverb. Vorliegende Unters. beschäftigt sich mit dem 2-Brombuten-(1), den 1-Brombutenen-(1) u. den 2-Brombutenen-(2). Die Reindarst. dieser sehr empfindlichen Verb. wird dadurch wesentlich erleichtert, daß, wie CHAVANNE (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 35. 299. 333; C. 1924. II. 612) gefunden hat, Verb. dieses Typus mit Alkoholen azeotrop. Gemische bilden, in denen sie vor Isomerisierung u. Oxydation geschützt sind.

**Versuche.** Als Ausgangsmaterial dient der n-Butylalkohol des Handels, der etwas Propyl- u. Isobutylalkohol enthält. Man dehydratisiert ihn über hoch erhitztem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, leitet das von W. befreite Gemisch von Buten-(1) u. -(2) in Br, wäscht die Dibrombutane mit Sulfit, Soda u. W., trocknet sie über Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. fraktioniert sie wiederholt höchst sorgfältig mit wirksamer Kolonne im Vakuum. Nach 12-maliger Dest. unter 15 mm werden 3 Hauptfraktionen von Kpp. 48,0—48,5, 50,0 bis 51,5 u. 52,8—53,2° erhalten: 1. *Meso-2,3-dibrombutan*, CH<sub>3</sub>·CHBr·CHBr·CH<sub>3</sub>, Kp.<sub>760</sub> 157,3°, Kp.<sub>19</sub> 51,4°, F. —34,5°, D.<sub>15</sub><sup>4</sup> 1,7913, n<sub>D</sub><sup>15,4</sup> = 1,5132. 2. *rac. 2,3-Dibrombutan*, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>, Kp.<sub>760</sub> 160,5°, Kp.<sub>16</sub> 51—52°, D.<sub>15</sub><sup>4</sup> 1,7981, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,5139. 3. *1,2-Dibrombutan*, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CHBr·CH<sub>2</sub>Br, Kp.<sub>760</sub> 166,3°, Kp.<sub>13</sub> 50,8°, F. —64,45°, D.<sub>15</sub><sup>4</sup> 1,8021, n<sub>D</sub><sup>15,6</sup> = 1,5161. Mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entstehen ca. 78% 1,2- u. 22% 2,3-, mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ca. 53% 1,2- u. 47% 2,3-Dibrombutan. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist vorzuziehen. — Zur Überführung in die 1- u. 2-Brombutene-(1) wird 1 g-Mol. 1,2-Dibrombutan mit 1 g-Mol. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa in 600 g absol. A. erhitzt, wobei die Brombutene in Form ihrer azeotrop. Gemische mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH überdest. Ausbeute 85%. Nach 11-maliger Rektifizierung mit Kolonne unter Ausschluß jeder Spur Feuchtigkeit resultieren 3 Hauptfraktionen von Kpp. 67,4—67,6, 69,6—69,8 u. 72,8—73,0°. Aus diesen durch Zerlegung mit viel W. u. Trocknen über CaCl<sub>2</sub> (alles im Dunkeln): 1. *2-Brombuten-(1)*, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CBr:CH<sub>2</sub>, Kp.<sub>760</sub> 81,0°, F. —133,4°, D.<sub>15</sub><sup>4</sup> 1,3209, n<sub>D</sub><sup>18,7</sup> = 1,4523. 2. *cis-1-Brombuten-(1)*, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH:CHBr (H u. H in cis), Kp.<sub>760</sub> 86,15°, bei tiefer Temp. glasig, D.<sub>15</sub><sup>4</sup> 1,3265, n<sub>D</sub><sup>18,5</sup> = 1,4523. 3. *trans-1-Brombuten-(1)*, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Br, Kp.<sub>760</sub> 94,70°, F. —100,3°, D.<sub>15</sub><sup>4</sup> 1,3275, n<sub>D</sub><sup>18,2</sup> = 1,4600. Werte für DE. u. elektr. Mol.-Polarisation vgl. ERRERA u. LÉPINGLE (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 11. 150. 154; C. 1925. II. 897). — Die 3 Brombutene werden von alkoh. KOH (Rohr, 120—125°, 8 Stdn.) quantitativ in echtes Butin, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·C:CH, übergeführt, gefällt als C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Ag, AgNO<sub>3</sub>, dieses mit HCl zerlegt. — An die 3 Brombutene wurde in Chlf.-Lsg. Br addiert, wobei Verb. 2 u. 3 dasselbe, Verb. 1 ein anderes Dibromid liefern. Obige Formulierung der Brombutene wird dadurch bestätigt. *1,2,2-Tribrombutan*, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CBr<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Br, aus 1; Kp.<sub>760</sub> 213,8°, Kp.<sub>14</sub> 90,1°, D.<sub>15</sub><sup>4</sup> 2,1761, n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,5624. *1,1,2-Tribrombutan*, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CHBr·CHBr<sub>2</sub>, aus 2 u. 3; Kp.<sub>760</sub> 216,2°, Kp.<sub>13</sub> 94,6°, D.<sub>15</sub><sup>4</sup> 2,1913, n<sub>D</sub><sup>17,2</sup> = 1,5626. — Die Konfiguration der beiden 1-Brombutene-(1) wurde mittels der Regel von MICHAEL bestimmt, nach welcher die Abspaltung von

HHal begünstigt ist, wenn H u. Hal in trans zueinander stehen. 2 g jeder Verb. wurde mit 10 ccm alkoh. KOH (2 mg pro l) auf 60° erhitzt; nach 50 Min. hatte sich aus der Verb. vom Kp. 86,15° 8-mal so viel KBr gebildet, wie aus der anderen. — Die Isomerisierung der beiden 1-Brombutene-(1) zu einem Gleichgewicht beider Formen verläuft recht träge u. ist nach 13-std. Sonnenbestrahlung ohne Katalysator kaum zu bemerken, vollzieht sich aber nach Zusatz einer Spur Br. Die Rk. wurde, da die Werte für D. u. n zu wenig voneinander abweichen, durch Messung der Abspaltungsgeschwindigkeit von HBr unter der Einw. von alkoh. KOH (vgl. oben) verfolgt u. war nach 4-tägiger Belichtung beendet. Die Gleichgewichtsmischung besteht aus rund 40% cis- u. 60% trans-Form. Dasselbe Gemisch entsteht aus dem 1,1,2-Tribrombutan mit Zn in absol. A.; das Destillat (azeotrop. Gemisch) liefert mit W. ein Prod. von D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,3270, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4590. — Die Unters. der azeotrop. Gemische ergab folgendes: 1. *2-Brombuten-(1)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH*, Kp. 67,4—67,6°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,1467, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4209, enthält im Mittel 22,19% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OH. 2. *cis-1-Brombuten-(1)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH*, Kp. 69,6—69,8°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,1186, n<sub>D</sub><sup>16,8</sup> = 1,4179, enthält im Mittel 27,59% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. 3. *trans-1-Brombuten-(1)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH*, Kp. 72,8—73,0°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,0593, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4092, enthält im Mittel 35,75% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Die 2,3-Dibrombutane (Fraktion vom Kp.<sub>10</sub> 45—50°) liefern, wie oben mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa behandelt, ca. 75% an azeotrop. Gemischen u. diese die beiden Hauptfraktionen von Kpp. 69,0—69,2° u. 72,2—72,4°. Daraus mit W.: 1. *trans-2-Brombuten-(2)*, CH<sub>3</sub>·CH: CBr·CH<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub> u. CH<sub>3</sub> in trans), Kp.<sub>700</sub> 85,55°, F. —114,65°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,3323, n<sub>D</sub><sup>16,3</sup> = 1,4602. 2. *cis-2-Brombuten-(2)*, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Br, Kp.<sub>760</sub> 93,9°, F. —111,15°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,3416, n<sub>D</sub><sup>19,2</sup> = 1,4631. Werte für DE. u. elektr. Mol.-Polarisation vgl. l. c. Beide Isomeren liefern mit alkoh. KOH *Dimethylacetylen*, mit Br *2,2,3-Tribrombutan*, CH<sub>3</sub>·CHBr·CBr<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, Kp.<sub>760</sub> 206,5°, Kp.<sub>14</sub> 86,0°, F. 1,85°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 2,1806, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,5628. Konfigurationsbest. (wie oben) ergibt, daß das Isomere vom Kp. 85,55° ca. 4,5-mal schneller HBr abspaltet als das andere, demnach H u. Br in der trans-Stellung enthält. WISLICENUS u. SCHMIDT (LIEBIGS Ann. 313. 210) waren, da sie cis-Abspaltung als Regel zugrunde legten, zu dem entgegengesetzten Resultat gelangt. — Das Gleichgewicht der beiden Isomeren (vgl. oben) ist hier schon nach 8 Stdn. erreicht. Das Gemisch zeigt D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,3338, n<sub>D</sub><sup>19,5</sup> = 1,4592 u. enthält demnach, berechnet nach der Mischungsregel, 17% cis- u. 83% trans-Form (in Übereinstimmung mit WISLICENUS u. SCHMIDT). Dasselbe Gemisch entsteht wieder aus 2,2,3-Tribrombutan u. Zn. — Behandelt man obiges reine Meso-2,3-dibrombutan (Kp. 157,3°) mit alkoh. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. im diffusen Licht, so bildet sich nur das azeotrop. Gemisch vom Kp. 72,0—72,4° u. daraus reines cis-2-Brombuten-(2). Dagegen erhält man reines trans-2-Brombuten-(2), wenn man Dimethylacetylen (dargestellt durch Dest. des Gemisches der Brombuten-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Verbb. mit KOH) in HBr von 0° einleitet. Außerdem entsteht hierbei infolge Anlagerung eines weiteren Mol. HBr wahrscheinlich *2,2-Dibrombutan*, Kp. 140—145°. — Die Unters. der azeotrop. Gemische ergab: 1. *trans-2-Brombuten-(2)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH*, Kp. 69,0 bis 69,2°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,1264, n<sub>D</sub><sup>16,4</sup> = 1,4194, enthält im Mittel 26,69% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. 2. *cis-2-Brombuten-(2)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH*, Kp. 72,2—72,4°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,0702, n<sub>D</sub><sup>16,6</sup> = 1,4120, enthält im Mittel 33,58% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Die Unters. haben gezeigt, daß kein Glied der verschiedenen Paare von Stereoisomeren bei gewöhnlicher Temp. stabil ist, sondern sich in das Isomere umlagert, bis ein bestimmtes Gleichgewicht erreicht ist. — Zwischen Konfiguration u. physikal. Eigenschaften bestehen enge Beziehungen. Die Regel von CHAVANNE (l. c.), daß diejenigen Formen, bei denen die beiden elektronegativsten Elemente oder Radikale die trans-Stellung zueinander einnehmen, das stärkste Brechungsvermögen besitzen, findet sich bestätigt u. gilt ebenfalls für die Werte der DE. u. elektr. Mol.-Polarisation (ERRERA u. LÉPINGLE, l. c.) sowie für die Absorption im Ultraviolett (vgl. ERRERA u. HENRI, C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 548; C. 1926. I. 1962). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 741—62. Brüssel, Univ.)

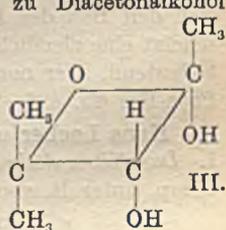
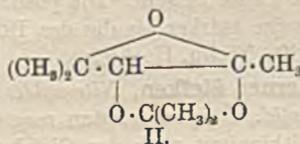
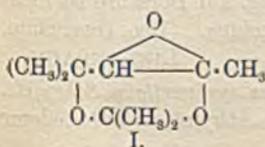
LINDENBAUM.

**J. Böeseken und A. Julius, Über die Konfiguration des Inosits u. Quercits.** Die Verminderung der elektr. Leitfähigkeit der Borsäure durch cis-Cyclohexandiol-(1,2) hat gezeigt, daß ein Sechsring biegsam ist, so daß die OH-Gruppen ihrer abstoßenden Wrkg. aufeinander nachgeben u. in eine ungünstige Lage kommen können. Andererseits wirken Polyalkohole mit offener Kette u. mehreren benachbarten OH-Gruppen um so positiver auf die Leitfähigkeit der Borsäure, je größer die Zahl der OH-Gruppen ist. Es erhob sich daher die Frage, wie sich hexacycl. Polyalkohole verhalten, ob *Quercit* u. *Inosit* dieselbe positive Wrkg. ausüben würden wie *Xylit* u. *Mannit*. Dies war nicht zu erwarten, da den Atomen der cycl. Verb. trotz der Biegsamkeit des Ringes die freie Beweglichkeit fehlt, besonders wenn man annimmt, daß der Valenzwinkel ca.  $109^{\circ} 28'$  bleibt. Inosit erhöht die Leitfähigkeit der Borsäure nicht u. gibt auch keine Acetonverb. Dieses Verh. wäre verständlich, wenn sich die OH-Gruppen 1,3,5 auf der einen u. 2,4,6 auf der anderen Seite des Ringes befänden. Das Verh. des d-*Quercits* stellt dies jedoch stark in Frage. d-*Quercit* muß wegen seiner Aktivität mindestens 2 cis-ständige benachbarte OH-Gruppen enthalten (vgl. KARRER, Helv. chim. Acta 9. 116; C. 1926. I. 2450) u. sollte daher eine Acetonverb. geben. Dies ist nicht der Fall, auch verhält es sich negativ gegen Borsäure. Daraus folgt, daß die fraglichen beiden OH-Gruppen nicht nur ziemlich weit voneinander entfernt sind (Borsäure), sondern auch ungünstig stehen (Aceton). Eine Erklärung ist um so schwieriger, als sich Chinasäurederivv. mit Aceton verbinden (vgl. KARRER, WIDMER u. RISO, Helv. chim. Acta 8. 195; C. 1925. I. 2217). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 489—90.)

LINDENBAUM.

**J. Böeseken, Über die Einwirkung von Dimethylacetyl- $\alpha$ -glykol oder Trimethylglycerose auf Borsäure und Aceton mit Bezug auf die Konfiguration der Zucker.** (Unter Mitarbeit von M. J. P. Domnisse.) Um die Wrkg. einer neben den OH-Gruppen eines  $\alpha$ -Glykols stehenden CO-Gruppe (für die Zucker charakterist. Gruppierung) auf das Verh. gegen Borsäure u. Aceton kennen zu lernen, hat Vf. die leicht zugängliche *Trimethylglycerose*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , untersucht. Überraschenderweise erhöht eine 0,5-molare Lsg. derselben die Leitfähigkeit einer 0,5-molaren Borsäurelsg. bei  $25^{\circ}$  um fast  $200\cdot 10^{-6}$  K.H.-Einheiten. Der leicht erhältliche *Acetonäther* der Triose reagiert nicht mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ -Chinolin u. Ketonreagenzien, enthält also weder OH noch CO. Es kommt ihm daher Formel I. oder II. zu. Bedenkt man, daß  $\alpha$ -Glykole mit Aceton viel leichter reagieren als  $\beta$ -Glykole, u. daß der Trimethylenoxydring stabiler ist als der Äthylenoxydring, so ist II. weitaus wahrscheinlicher als I. Der Acetonzucker stellt also die Kombination eines Fünf- u. eines Vierlings mit einem Winkel von ca.  $109^{\circ} 28'$  dar. — Auch die Triose selbst enthält wahrscheinlich einen Vierring, an dem wegen der starken Wrkg. auf Borsäure 2 OH-Gruppen besonders günstig zueinander stehen müssen. Dem entspricht Formel III. Doch muß man — wie bei den Tetrosen u. Homologen — annehmen, daß in wss. Lsg. verschiedene Modifikationen mit vorherrschender cis-Form miteinander ein Gleichgewicht bilden. — Aus der leichten Ringbildung schon bei einer Triose folgt, daß die höheren Zucker in wss. Lsg. ein kompliziertes Gemisch von cycl. Moll. darstellen müssen, da jedes neue OH die Zahl der cycl. Isomeren erhöht.

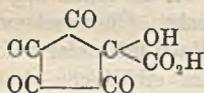
Versuche. *Mesityloxyd*. Aceton wird mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zu Diacetonalkohol



kondensiert u. dieser mit etwas J dest. (HIBBERT, Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1748 [1915]).  $Kp_{760}$  130—131°,  $D_{21}^{21}$  0,859,  $n_D^{21} = 1,4428$  (Exaltation 0,81). — *Oxyd des Mesityloxyds*,  $(CH_3)_2C \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$ . Voriges in Aceton + 4-n. NaOH lösen,

unter Eiskühlung 15%ig.  $H_2O_2$  einrühren (Temp. 10—12°), mit W. verd., mit Ä. extrahieren. Bewegliche, campherartig riechende Fl.,  $Kp_{15}$  44—46°,  $D_{21}^{21}$  0,952,  $n_D^{21} = 1,4221$  (Exaltation 1,07). — *Trimethylglycerose*,  $C_6H_{12}O_3$  (III.). Aus dem vorigen mit  $\frac{1}{5}$ -n.  $H_2SO_4$  (Zimmertemp., 1 Woche), mit  $K_2CO_3$  neutralisieren, mit Chlf. extrahieren. Dickes, gelbliches, nach verbranntem Zucker riechendes Öl,  $Kp_{19}$  109°,  $D_{21}^{21}$  1,082,  $n_D^{21} = 1,4442$  (Depression 0,51, jedoch n. unter der Annahme, daß der Verringerung nicht exaltierend wirkt). Reduziert k. Fehlingsche u. ammoniakal. Ag-Lsg., kondensiert sich mit Phenylhydrazin. Die Leitfähigkeit der wss. Lsg. steigt mit der Zeit. — *Acetonäther der Trimethylglycerose*,  $C_9H_{18}O_3$  (II.). Mit 1% HCl enthaltendem Aceton (einige Tage), mit festem  $K_2CO_3$  bis zu schwach alkal. Rk. rühren. Bewegliche, flüchtige, stark nach Campher riechende Fl.,  $Kp_8$  55°,  $D_{21}^{21}$  0,989,  $n_D^{21} = 1,4200$  (Exaltation 0,66). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 491—95.) LB.

**J. Böeseken und J. C. Meuwissen**, *Über den Einfluß des Hexaoxybenzols, Tetraoxy-p-chinons und Trichinoyls auf die elektrische Leitfähigkeit der Borsäure*. Daß Diacetyl die Leitfähigkeit der Borsäure erhöht — wahrscheinlich infolge Addition von W. an die CO-Gruppen —, ist nach den Unterss. von HERMANS nicht mehr zweifelhaft. — *Trichinoyl*,  $C_6O_6 + 8 H_2O$ , nach Umkrystallisieren aus verd.  $HNO_3$ , dann gesätt. NaCl-Lsg. von 45° u. Behandeln mit W. von 0° weiß, F. 96°. Wegen seiner Farblosigkeit muß ihm die Formel  $C_6(OH)_{12} + 2 H_2O$  erteilt werden. Damit stimmt die stark positive Wrkg. auf die Leitfähigkeit der Borsäure überein (vgl. Tabelle). Die eigene Leitfähigkeit ist bemerkenswert u. übertrifft die starker organ. Säuren. Es ist möglich, daß in der wss. Lsg. nebenst. Oxyssäure vorliegt. Der starke

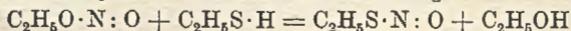


Abfall der Leitfähigkeit mit der Verdünnung würde anzeigen, daß eine allmähliche Dehydratisierung dieser Säure eintritt. Auch Diacetyl zeigt diese Erscheinung. — *Hexaoxybenzol* übertrifft in seiner positiven Wrkg. auf Borsäure das Brenzcatechin um das Mehrfache, was wegen der

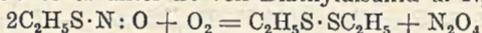
Substanz	Molare Konz.	Leitfähigkeit $\times 10^6$	$\Delta^*)$	Substanz	Molare Konz.	Leitfähigkeit $\times 10^6$	$\Delta^*)$
Trichinoyl . . .	0,01	1394	2982	Tetraoxy-p-chinon	0,01	420	59
	0,005	821	662		0,005	303	39
	0,0025	540	220		0,0025	216	0
Hexaoxybenzol . .	0,01	224	1546	*) $\Delta =$ Erhöhung der Leitfähigkeit in Einheiten $\times 10^6$ auf Zusatz von 0,5-molarer $H_3BO_3$ (Leitfähigkeit = $30 \times 10^{-6}$ ).			
	0,005	165	806				
	0,0025	110	409				

günstigen Lage aller OH-Gruppen vorauszusehen war. Die Wrkg. ist der Konz. proportional. Nach der Formel  $HB(O_2C_6H_4)_2$  für die Brenzcatechinborsäure ist es schwer, sich den Bau des Hexaoxybenzolkomplexes vorzustellen. — Das *Tetraoxy-p-chinon* scheint eine ziemlich starke Säure zu sein. Die positive Wrkg. auf Borsäure ist nicht bedeutend, aber normalerweise stärker als die des Brenzcatechins. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 496—98. Delft, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

**Hans Lecher und Werner Siefken**, *Nitrosylderivate des zweiwertigen Schwefels*. I. *Das Nitrosyläthylmercaptid*. Äthylmercaptan reagiert mit Äthylnitrit bei niedriger Temp. unter B. von Äthylthionitrit nach der Gleichung:



Eine solche Umesterung wurde beobachtet zwischen *Äthyl-, Amyl- u. Benzylnitrit* einerseits u. *Äthylmercaptan, Thiophenol, p-Thiokresol, o-Nitrothiophenol u. β-Thionaphthol* andererseits. Für die Darst. der einfachen Nitrosylmercaptide ist diese Umesterung der Umsetzung von NOCl mit Mercaptanen oder Mercaptiden überlegen, da die Alkylnitrite auf Mercaptane nur nitrosierend u. nicht dehydrierend wirken. Das Äthylthionitrit,  $C_2H_5S \cdot N:O$ , ist empfindlich gegen Luftsauerstoff, bei Luftabschluß dagegen ziemlich haltbar; es ist widerstandsfähig gegen den verseifenden Einfluß von wss. Säuren u. Basen, wird durch Äthylen oder Amylen nicht entfärbt. Die therm. Dissoziation in  $C_2H_5S \cdot SC_2H_5$  u. NO verläuft bei gewöhnlicher Temp. langsam, die Autoxydation jedoch rascher unter B. von Diäthylsulfid u.  $N_2O_4$ :



Mit  $O_2$  reagiert das Äthylthionitrit lebhaft unter B. von Äthansulfonsäure. — Vff. glauben nicht an den heteropolaren Charakter der tertiären Thionitrite, wie er von RHEINBOLDT (vgl. S. 373) formuliert wird. Sie halten es auch nicht für zweckmäßig, beide Typen in der Nomenklatur als „Nitrosylmercaptide“ u. „Alkylthionitrite“ zu scheiden, da sicher Übergangsformen existieren u. man dem eingebürgerten Namen „Äthylnitrit“ wohl die Bezeichnung „Äthylthionitrit“ zur Seite stellen darf.

Versuche. Die Darst. des *Äthylthionitrits* erfolgt unter Anwendung eines Überschusses an Mercaptan. Die Umsetzung mit Äthylnitrit wird bei  $-35^\circ$  vorgenommen zur Vermeidung der Autoxydation. Bei der Dest. (in  $CO_2$ ) geht das Nitrosyläthylmercaptid bei 95 mm zwischen  $19$  u.  $20^\circ$  über; Fl., erstarrt nicht bis  $-80^\circ$ , intensiver rot gefärbt als NOCl, unl. in W., mischbar mit organ. Lösungsm., auffallend resistent gegenüber wss. verseifenden Mitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1314—21. Freiburg.)

SIEBERT.

M. Abdul Hamid, Kirpal Singh und Horace Barratt Dunclicliff, *Äthylschwefelsäure*. II. (I. vgl. DUNNICLIFF u. BUTLER, Journ. Chem. Soc. London 119. 1384; C. 1922. II. 112.) Verss., reine *Äthylschwefelsäure* herzustellen, schlugen fehl, der Ester scheint mit zunehmender Konz. instabiler zu werden. Unterss. der Löslichkeit des Esters in Ä. bei Ggw. geringer Mengen  $H_2SO_4$  bei  $30^\circ$  zeigen, daß die Konz. der Äthylschwefelsäure mit steigender  $H_2SO_4$ -Konz. zurückgehen. Durch Extrapolation ergibt sich eine Löslichkeit von ca. 1,27 g Ester in 100 ccm trockenem Ä. von  $30^\circ$ . Bestimmungen der Geschwindigkeitskoeffizienten der Rk. zwischen  $H_2SO_4$  u. A. bei  $0^\circ$  u.  $H_2SO_4$ -Konz. von 60—75% sprechen für eine Rk. erster Ordnung. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1098—1102. Lahore, Indien, Panjab Univ.)

TAUBE.

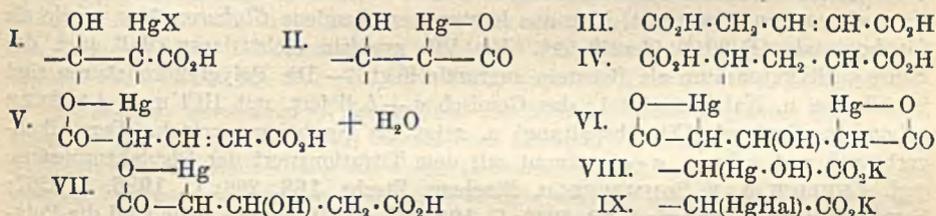
Alicja Dorabialska, *Thermochemische Untersuchungen über Oxime*. IV. *Acetaldoxim*. (III. vgl. DORABIALSKA, Roczniki Chemji 4. 265; C. 1925. II. 391.) Zur Unters. der Stereoisomerisationserscheinungen des *Acetaldoxims* wurde die thermochem. Methode angewandt. Sie beruht auf der Messung der Reaktionswärme von Acetaldoxim mit NaOH. Acetaldoxim bildet in wss. Lsg. ein Gemisch von Stereoisomeren. Das  $\alpha$ -Stereoisomere entwickelt mit NaOH 4,56 cal., die  $\beta$ -Form 3,63 cal. Die Zus. des Gemisches ist unbeständig u. ändert sich selbst während des Versuchs. Die Stereoisomerisation ist von einer Wärmeentw. von ca. 2 cal. begleitet, die beim Übergang von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Form positiv, bei der umgekehrten Rk. negativ ist. (Roczniki Chemji 5. 386—94. 1925. Warschau. Physik.-Chem. Inst. Techn. Hochschule.)

Théo Hannotte, *Beitrag zur Kenntnis der azeotropischen Eigenschaften der Ameisen- und Essigsäureester gesättigter acyclischer Alkohole*. (Vgl. WUYTS, Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 167; C. 1924. II. 932.) Vf. hat die binären u. ternären azeotrop. Gemische einiger Ameisen- u. Essigsäureester mit W. u. den entsprechenden Alkoholen untersucht. Sämtliche Ester-W.-Gemische sind heterogen, die Ester-Alkohol-Gemische homogen. Ameisensäuremethyl- u. -äthylester geben keine azeotrop. Gemische; die des Essigsäureäthylesters sind schon bekannt. Sämtliche Kpp. beziehen sich auf 760 mm, die Zahlen in Klammern bedeuten %/o. — 1. *Propylalkohol*, Kp.  $97,16^\circ$ ,

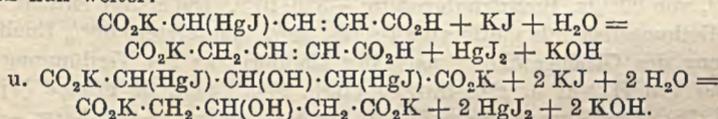
D.<sub>4</sub><sup>o</sup> 0,8192. — Ameisensäurepropylester, Kp. 80,9<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9071, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,37789. — Ester (97,7) -W. (2,3), Kp. 71,6<sup>o</sup>. — Ester (90,2) -Alkohol (9,8), Kp. 80,6<sup>o</sup>. — Ester (82) -Alkohol (5) -W. (13), Kp. 70,8<sup>o</sup>. — 2. Isobutylalkohol, Kp. 103<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>o</sup> 0,8171. — Ameisensäureisobutylester, Kp. 98,4<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8755, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,38564. — Ester (92,3) -W. (7,7), Kp. 80,4<sup>o</sup>. — Ester (79,4) -Alkohol (20,6), Kp. 97,8<sup>o</sup>. — Ester (76) -Alkohol (6,7) -W. (17,3), Kp. 80,2<sup>o</sup>. — 3. n-Butylalkohol, Kp. 117,8<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>o</sup> 0,8244. — Ameisensäure-n-butylester, Kp. 106,6<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8885, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,38940. — Ester (83,5) -W. (16,5), Kp. 83,8<sup>o</sup>. — Ester (76,4) -Alkohol (23,6), Kp. 105,8<sup>o</sup>. — Ester (68,7) -Alkohol (10) -W. (21,3), Kp. 83,6<sup>o</sup>. — 4. Isoamylalkohol, Kp. 131,5<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>o</sup> 0,8255. — Ameisensäureisoamylester, Kp. 124,2<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8820, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,39756. — Ester (78,9) -W. (21,1), Kp. 90,2<sup>o</sup>. — Ester (74,5) -Alkohol (25,5), Kp. 123,6<sup>o</sup>. — Ester (48) -Alkohol (19,7) -W. (32,3), Kp. 89,8<sup>o</sup>. — 5. n-Amylalkohol, Kp. 137,8<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>o</sup> 0,8297. — Ameisensäure-n-amylester, Kp. 132<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8853, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,39916. — Alkohol (45,6) -W. (54,4), Kp. 95,8<sup>o</sup>. — Ester (71,6) -W. (28,4), Kp. 91,6<sup>o</sup>. — Ester (57) -Alkohol (43), Kp. 131,4<sup>o</sup>. — Ester (41) -Alkohol (21,5) -W. (37,5), Kp. 91,4<sup>o</sup>. — 6. Essigsäuremethylester, Kp. 57<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9274, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,36170. — Ein System Ester-W. existiert nicht. — Ester (81,5) -CH<sub>3</sub>OH (18,5), Kp. 54<sup>o</sup>. — Ein System Ester-CH<sub>3</sub>OH-W. existiert nicht. — 7. Essigsäure-n-propylester, Kp. 101,6<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8834, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,38468. — Ester (86) -W. (14), Kp. 82,4<sup>o</sup>. — Ester (60) -Alkohol (40), Kp. 94,2<sup>o</sup>. — Ester (59,5) -Alkohol (19,5) -W. (21), Kp. 82,2<sup>o</sup>. — 8. Essigsäureisobutylester, Kp. 117,2<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8747, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,39008. — Ester (83,4) -W. (16,6), Kp. 87,4<sup>o</sup>. — Ester (45) -Alkohol (55), Kp. 107,4<sup>o</sup>. — Ester (46,5) -Alkohol (23,1) -W. (30,4), Kp. 86,8<sup>o</sup>. — 9. Essigsäure-n-butylester, Kp. 126,2<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>o</sup> 0,9015, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,39614. — Ester (71,3) -W. (28,7), Kp. 90,2<sup>o</sup>. — Ester (53) -Alkohol (47), Kp. 117,2<sup>o</sup>. — Ester (35,3) -Alkohol (27,4) -W. (37,3), Kp. 89,4<sup>o</sup>. — 10. Essigsäureisoamylester, Kp. 142<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8674, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,40034. — Ester (63,7) -W. (36,3), Kp. 93,8<sup>o</sup>. — Ein System Ester-Alkohol existiert nicht. — Ester (24) -Alkohol (31,2) -W. (44,8), Kp. 93,6<sup>o</sup> (heterogen). — 11. Essigsäure-n-amylester, Kp. 148,8<sup>o</sup>, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8756, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,40306. — Ester (59) -W. (41), Kp. 95,2<sup>o</sup>. — Ein System Ester-Alkohol existiert nicht. — Ester (10,5) -Alkohol (33,3) -W. (56,2), Kp. 94,8<sup>o</sup>. — Die azeotrop. Gemische können in mehreren Fällen zur bequemen Darst. der Ester benutzt werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique **35**. 85—109. Brüssel, Univ.) LINDENBAUM.

**P. E. Verkade**, Untersuchungen über Salze organischer Säuren. II. Über Quecksilberderivate der Glutaconsäure. Im allgemeinen geben die trans-Formen  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Säuren mit Mercurisalzen gewöhnliche Hg-Salze, dagegen die cis-Formen komplexe Verb. mit der Gruppierung I. Auch bilden sich öfters Komplexe mit der Gruppierung II. Wie sich die Glutaconsäure verhalten würde, war durchaus nicht vorauszusehen, da über ihre Konst. bekanntlich verschiedene Ansichten bestehen. Nach FEIST besitzt sie Formel III. (trans-Form mit oscillierendem H), nach THORPE Formel IV. mit freien Valenzen („normale“ Säure). Daß sie auch in der cis-Form reagieren kann, beweist die B. eines inneren Anhydrids u. die Addition von Br<sub>2</sub> (VERKADE u. COOPS, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**. 586; C. 1921. I. 991), welch letztere Rk. typ. ist für cis-Di- u. Trialkylglutaconsäuren. Tatsächlich liefert Glutaconsäure mit Hg<sup>II</sup>-Acetat ein Gemisch der beiden Verb. V. u. VI., die zwar jede für sich nicht rein isoliert, deren Konst. aber einwandfrei ermittelt wurde. Das Mischungsverhältnis hängt von den Versuchsbedingungen ab. Im Original sind 3 Gemische angegeben: 1. Gemisch A mit 65,6% Hg (= 49% VI.); 5 g Glutaconsäure in 50 ccm W. tropfen zu 50 g Hg-Acetat in 100 ccm W. bei 70<sup>o</sup>. 2. Gemisch B mit 63,0% Hg (= 32% VI.); dieselbe Säurelsg. tropfen zu 25 g Hg-Acetat in 200 ccm W. bei Zimmertemp. 3. Gemisch C mit 61,1% Hg (= 20% VI.); wie bei 2, nur Lsgg. umgekehrt vermischen. Nach Waschen mit schwach essigsaurem W., A., Ä. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum trocknen. Die Verb. sind in W. unl. u. zers. sich bei 100—105<sup>o</sup> unter Gelbfärbung u. Gewichtsverlust, indem sich Mercuroverbb. bilden. Das Krystallwasser kann daher nicht

bestimmt werden. Daß aber wenigstens V. solches enthalten muß, folgt daraus, daß sich für wasserfreies V. 61,03% Hg berechnen u. Gemisch C mit 61,1% Hg noch reichlich VI. enthält. — V. ist durch Mercurierung in der CH<sub>2</sub>-Gruppe der Formel III. entstanden, d. h. III. reagiert zunächst wie Malonester u. ähnliche Verbb. Daß Glutaconsäure selbst ein reaktionsfähiges CH<sub>2</sub> enthält, ist zwar noch nicht sicher bewiesen, aber wahrscheinlich. Ein zweites Mol. Hg-Acetat addiert sich dann an die Doppelbindung von V. unter B. von VI. (entsprechend II.). Daraus folgt (vgl. das eingangs Gesagte), daß die Glutaconsäure in der cis-Form reagiert haben muß. — An Stelle von V. wäre a priori auch VII. denkbar, entstanden durch Addition des Hg-Acetats an die Doppelbindung der Glutaconsäure. VII. ist jedoch aus folgendem Grunde auszuschließen: VII. u. VI. müßten mit anorgan. Sulfiden ausschließlich *β*-Oxyglutarsäure, V. dagegen Glutaconsäure liefern. In Wirklichkeit entstehen, wenn man die alkal. Lsg. der Gemische mit H<sub>2</sub>S sättigt u. dann schwach ansäuert, beide Säuren, u. zwar, wie zu erwarten, aus A am meisten, aus C am wenigsten *β*-Oxyglutarsäure.



V. ist trotz des CO<sub>2</sub>H eine sehr schwache Säure, andernfalls müßte sich bei der Darst. ein Hg-Salz bilden. Mit verd. Laugen u. Alkalicarbonaten färben sich die Gemische A—C erst gelb u. lösen sich sodann farblos, u. zwar um so leichter, je niedriger der Hg-Gehalt ist. Die Lsgg. verändern sich beim Kochen nicht, ein Beweis, daß sämtliches Hg an C gebunden ist. Offenbar werden die Vierlinge geöffnet unter B. zunächst der Gruppierung VIII. (gelb, unl. in W.), dann von II. u. farblosen Mercuraten. — Die Gemische A—C sind II. in verd. KCl- u. KBr-Lsg., u. zwar ohne Sprengung der C-Hg-Bindung, da sonst HgO gefällt werden müßte. Zweifellos gehen die Vierlinge in die Gruppierung IX. über. Die Lsgg. reagieren infolge des CO<sub>2</sub>H in V. gegen Phenolphthalein sehr schwach sauer, u. zwar verbrauchte je 1 g A, B u. C 0,90, 2,05 u. 6,25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>. Der Farbumschlag ist allerdings unscharf. — Komplizierter verläuft die Rk. mit KJ. Zunächst färben sich die farblosen Gemische A—C rot (Gruppierung IX.), dann lösen sie sich farblos oder gelblich, zweifellos infolge B. komplexer Verbb. mit überschüssigem KJ. Denn nur Alkalihalogenid oder -cyanid, nicht aber -sulfat oder -nitrat bewirkt Lsg. der Ndd. Folgende Rkk. vollziehen sich nun weiter:



Das KJ sprengt demnach die C-Hg-Bindung. Dabei tritt bald ein Gleichgewicht ein. Entfernt man aber das gebildete KOH durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so kann man, besonders wenn man zum Kochen erhitzt, die Rkk. quantitativ zu Ende führen. Da das nach der ersten Gleichung gebildete KOH von dem freien CO<sub>2</sub>H gebunden wird, so läßt sich aus dem Säureverbrauch der Gehalt der Gemische A—C an VI. berechnen. Man erhält Zahlen, welche mit den aus dem Hg-Gehalt ermittelten gut übereinstimmen. Daraus folgt auch, daß tatsächlich beide Ringe in VI. durch KJ geöffnet werden. — Wie andere Verbb. vom Typus I. u. II. werden auch V. u. VI. von verd. Mineralsäuren unter Abspaltung des Hg u. Wiederherstellung der Doppelbindung zerlegt, d. h. unter

Rückbildung von Glutaconsäure. Es ist jedoch nicht angängig, deswegen diese Hg-Verb. einfach als Molekülverb. aufzufassen, wie von anderer Seite geschehen. — Vorliegende Unterss. können die Frage nach der Konst. der Glutaconsäure nicht endgültig lösen. Immerhin hat Formel IV. an Wahrscheinlichkeit verloren, da sich Hg-Acetat ebensowenig in  $\alpha, \gamma$  addiert wie Br (l. c.). Damit soll nicht gesagt sein, daß Formel III. den besonderen Eigenschaften der Säure völlig gerecht wird. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 475—88. Rotterdam, Handelshochsch.) LINDENBAUM.

**Erich Schmidt** und **Fritz Vocke**, *Zur Kenntnis der Polyglykuronsäuren*. I. Die schon früher (SCHMIDT, HAAG u. SPERLING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1397; C. 1925. II. 1766; SCHWALBE u. FELDTMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1534; C. 1925. II. 2280; BAUMBACH, Diss. Berlin 1923) als Bindung zwischen Cellulose u. Hemicellulosen in den Skelettsubstanzen diverser Pflanzen erkannte polymere Anhydroglykuronsäure läßt sich aus Braunalgen, speziell *Fucus serratus* in beliebiger Menge leicht darstellen. Die Polyglykuronsäure kommt in einer leicht hydrolysierbaren Form *b* u. einer sehr beständigen Form *a* vor. Bei Hydrolyse des Rohprod. wird also *a* von *b* getrennt. Die aus letzterer entstandene *Glykuronsäure* wurde als Cinchoninsalz (F. 204°) identifiziert. Die Vff. zweifeln nicht daran, daß auch der Säure *a* Glykuronsäure als Baustein zugrunde liegt. — Die Polyglykuronsäuren sind in Alkalien u. Natriumsulfit l., das Gemisch *a* + *b* liefert, mit HCl nach LEFÈVRE behandelt, Furfurol (CO<sub>2</sub>-Abspaltung) u. zeigt die Naphthoresorcinrk. Der Alkaliverbrauch von *a* bzw. *a* + *b* stimmt mit dem Titrationswert der Digalakturonsäure (vgl. EHRlich u. v. SOMMERFELD, Biochem. Ztschr. 168. 266; C. 1926. I. 2367; EHRlich, Dtsch. Zuckerind. 49. 1046; C. 1924. II. 2797) überein, doch sind die Polyglykuronsäuren linksdrehend.

Versuche: Aus 125 g lufttrockener *Fucus serratus* nach Maceration mit 0,5%ig. HCl, Bleichen mit 1%ig. ClO<sub>2</sub>-Lsg. u. Reinigung des noch etwas kohlehydrathaltigen Nd. mit wasserfreier Ameisensäure (48 Stdn. bei 30°) ca. 18 g Polyglykuronsäuren *a* + *b*. In der berechneten Menge 1/5-n. KOH gel. ist  $[\alpha]_D$  des Gemisches —140,4°. Die Hydrolyse erfolgt mit dem ca. gleichen Gewicht 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (48 Stdn.), die auf 4—5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verd. Lsg. wird noch 3 Stdn. gekocht. Ausbeute an *a* ca. 40%.  $[\alpha]_D$  der Lsg. in der berechneten Menge 1/5-n. KOH: —147,8° (KYLIN, Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 411; C. 1915. II. 1198; ODÉN, Internat. Ztschr. f. phys.-chem. Biol. 1917. 844 für das Na-Salz der Alginsäure  $[\alpha]_D = -136^\circ$ , für das der Fucinsäure  $[\alpha]_D = -120^\circ$ ). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1585—88. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) HA.

**Paul Pascal**, *Über die Konstitution der Brenztraubensäure*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 215; C. 1926. I. 2885.) Die molare magnet. Suszeptibilität  $\psi$  der Verb. CH<sub>3</sub>·CO·COOH berechnet sich zu  $-359,2 \cdot 10^{-7}$ , die der Verb. CH<sub>2</sub>:C(OH)COOH zu  $-408,5 \cdot 10^{-7}$ . Die  $\psi$  von wasserfreier Brenztraubensäure beträgt bei 18°  $-370 \cdot 10^{-7}$ , von 90%ig. Brenztraubensäure  $-379 \cdot 10^{-7}$ . Die erstere enthält also, wenn man die Mischungsregel als gültig voraussetzt, 20%, die letztere 38% Enolform. Die Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Enolform zu bei Verdünnung bestätigt den Befund von HENRI u. FROMAGEOT (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 846; C. 1926. I. 18). Die Säure in ihrem Blei- u. Ag-Salz hat  $\psi = -360$  bzw.  $-364 \cdot 10^{-7}$ , stellt also prakt. reine Ketoform dar. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 396—98. Lille, Univ.) BIKERMAN.

**Hans Pringsheim** und **Sonja Kolodny**, *Über eine stabile  $\gamma$ -Glucose*. Zu dem Referat nach Naturwissenschaften (C. 1926. I. 3027) sind die Versuche nachzutragen: 2 g reines Lävoglucosan (F. 179°) wurden in 1 ccm konz. HCl gel. u. der gebildete Sirup 2 Stdn. stehen gelassen. Nach Entfernung der HCl u. Vergärung der Glucose wurde die als Sirup erhaltene  $\gamma$ -Glucose, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, durch A.-Zusatz in ein weißes Pulver verwandelt.  $[\alpha]_D^{20} = +85,2^\circ$  (W.;  $c = 0,904$ ). 5%ig. HCl wandelt die  $\gamma$ -Glucose innerhalb 2 Stdn. auf dem W.-Bad in Glucose (1·5) um. — Das aus

$\gamma$ -Glucose, Acetanhydrid u. Pyridin bei 37° gebildete  $\gamma$ -Glucose-(1·6)-pentaacetat,  $C_6H_7O_8(COCH_3)_5$ , wird aus einer Chlf.-Lsg. mit PAe. ausgefällt.  $[\alpha]_D^{20} = 88,0^0$  (Chlf.;  $c = 0,784$ ). — Die Methylierung des Zuckers mit Dimethylsulfat u. NaOH ergab *Trimethyl- $\gamma$ -glucose* (1·6),  $C_6H_9O_6(OCH_3)_3$ , als Sirup, der sich beim Verreiben mit PAe. in ein weißes Pulver umwandelt.  $[\alpha]_D^{20} = 88,1^0$  (W.; 0,704). Der Methylgehalt konnte durch Nachmethylierung nicht erhöht werden. — Die Behandlung des methylierten Zuckers mit 8%ig. HCl ergab nach 5-std. Erhitzen der sauren Lsg. auf dem W.-Bad 2,3,4-Trimethylglucose (1·5) von  $[\alpha]_D^{20} = 74^0$ . (W.;  $c = 1,050$ ). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1135 bis 1140. Berlin, Univ.) BEREND.

J. M. Nelson und C. Irwin Post, *Die Hydrolyse des Rohrzuckers durch Invertase in Gegenwart von  $\alpha$ -Methylglykosid*. II. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 63. 365; C. 1925. II. 540.) Es ergab sich, daß die hemmende Wrkg. von  $\alpha$ -Methylglykosid u. Invertzucker sich aufheben u. die Hydrolyse durch Hefeinvertase bei einer Konz. der beiden Substanzen im Verhältnis von 0,125: 6% so verläuft, als ob beide Substanzen fehlten u. nur die Enzymmenge verringert sei. Der Aufhebungsmechanismus der beiden Hemmungsvorgänge beruht in der entgegengesetzten Einw. auf die Hydrolysegeschwindigkeit u. Zuckerkonz. Die Hemmungen selbst sind vollkommen unabhängig von der  $[H^+]$ . (Journ. Biol. Chem. 68. 265—75. New York, Columbia Univ.) OPPENHEIMER.

H. Wenzl, *Bemerkung zu dem Aufsatz von H. Urban: „Zur Kenntnis des Fichtenholzes“*. Die von URBAN (S. 45) beschriebene Methode der Isolierung des *Lignins* aus Fichtenholz durch Behandlung mit einem Gemisch von HCl u.  $H_3PO_4$  ist vom Vf. seit längerer Zeit angewendet u. bereits früher (Papierfabr. 22. 101; C. 1924. I. 2757) mitgeteilt worden. Die Erfahrungen des Vfs. über das geeignetste Konzentrationsverhältnis u. über die Brauchbarkeit eines Gemisches von HCl u.  $ZnCl_2$  stimmen mit denjenigen von URBAN überein. (Cellulosechemie 7. 88. Beil. zu Papierfabr. 24. Frankfurt a. M.) KRÜGER.

Helmut Urban, *Bemerkung zur obigen Notiz von H. Wenzl*. (Vgl. vorst. Ref.) Das vom Vf. angewandte HCl- $H_3PO_4$ -Gemisch hat höheren W.-Gehalt als dasjenige von WENZL, dürfte also gelinder wirken. Die frühere Mitt. von WENZL war Vf. nicht bekannt. (Cellulosechemie 7. 89. Beil. zu Papierfabr. 24.) KRÜGER.

P. H. Hermans, *Notiz über das Cetyl-xanthenat*. Da das Xanthen-säureion zu den stark hydratisierenden, hydrophilen Ionen gerechnet werden muß, war zu erwarten, daß auch das *Cetyl-xanthenat* eine seifenähnliche Substanz sein würde. Das ist tatsächlich der Fall. Darst.: In 7 g geschm. Cetylalkohol 1,7 g festes KOH lösen, erstarrte u. pulverisierte M. erst mit 4, nach  $\frac{1}{4}$  Stde. mit noch 1 ccm  $CS_2$  versetzen, in Ä. aufschlänmen, filtrieren, mit Ä. waschen. Stimmt auf  $C_{17}H_{33}OS_2K$ , quillt in w. W. zu Gelklümpchen auf, die sich langsam lösen, zl. in sd. W., A., verd. NaOH. Beim Abkühlen der wss. Lsg. erst fadenziehende, dann wieder bewegliche Fl., bei weiterem Abkühlen u. Rühren Schlierenbildung, was auf krystallin. Beschaffenheit hindeutet. Aus konz. Lsgg. bisweilen mkr. Nadelrosetten, doppelbrechend. Auch Verzögerungserscheinungen werden beobachtet:  $\frac{1}{2}$ %ig. h. Lsg. zeigte bei langsamem Abkühlen erst bei 20° Trübung, nach Wiedererwärmen bei 42° typ. Schlierenbildung, u. Mkr. deutliche krystallin. Aggregate, bei 53° völlige Lsg. Schon sehr verd. Lsgg. schäumen beim Schütteln. Mit Schwermetallsalzen gelartige Ndd. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 499—500. Breda, Holl. Kunstseidend.) LINDENBAUM.

L. Vecchiotti, *Einwirkung von Mercuriacetat auf m-Chloranilin*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 56. 147; C. 1926. I. 3141.) Bei der Einw. von Mercuriacetat auf *m-Chloranilin* entsteht das 2,4,6-Trimercuriacetat-3-chloranilin. Abweichend vom p- u. o-Chloranilin wurde die B. einer Mono- oder Dimercuriacetatverb. weder bei wiederholten Verss. noch unter geänderten Reaktionsbedingungen beobachtet. Die Stellung der drei  $HgC_2H_3O_2$ -Gruppen im Benzolkern konnte durch Acetylieren u. Chlorieren

ermittelt werden, wobei 2,3,4,6-Tetrachloranilin entstand, das durch sein Acetylderiv. charakterisiert u. von dem 2,3,4,5-Isomeren unterschieden wurde.

Versuche. 2,4,6-Trimercuriacetat-3-chloranilin,  $C_{12}H_{12}O_6NClHg_3$ , aus äquimol. Mengen beider Komponenten in wss. Lsg. unter leichtem Erwärmen, nach 3-maligem Lösen in Eg. u. Fällen mit W. mkr. kleine, weiße Plättchen, F.  $210^\circ$ , swl. in A., Chlf., Bzl., unl. in Ä. u. anderen organ. Lösungsm., l. in h. Eg. u. Ammoniak. — 2,4,6-Trihydroxymercuri-3-chloranilin,  $C_6H_3O_3NClHg_3$ , Zers. bei  $225^\circ$ , aus vorigem durch Alkali. — Chlorid,  $C_6H_3NCl_4Hg_3$ , aus dem Acetat durch HCl, kleine Warzen, die sich bei  $205^\circ$  zers. — Acetylderiv. des 2,4,6-Trimercuriacetat-3-chloranilins,  $C_{14}H_{14}O_7NClHg_3$ , Zers. bei  $240^\circ$ , weiße M., wl. in A. u. in Ä., unl. in Chlf., Bzl. u. a. — 2,3,4,6-Tetrachloranilin,  $C_6H_3NCl_4$ , F.  $89^\circ$ , aus dem Acetylderiv. des Trimercuriacetat-m-chloranilins durch Chlorieren in Eg.-Lsg. nach Zugabe von  $CaCl_2$  in A. Die klare Reaktionsfl. wird mit W. verd. u. ausgesalzen; weiße Nadelchen aus A. — 2,3,4,6-Tetrachloracetanilid,  $C_8H_5ONCl_4$ , F.  $174^\circ$ , aus vorigem durch 12-std. Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf  $100-125^\circ$ , Nadeln aus A. (Gazz. chim. ital. 56. 216—24. Bologna, Univ.) SIEBERT.

Erich Krause und Herbert Polack, Eine Additionsverbindung von Natriummetall an Aluminiumtriphenyl. (Vorl. Mitt.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 777; C. 1926. I. 3140.) Aluminiumtriphenyl vereinigt sich mit Alkalimetallen in ähnlicher Weise, wenn auch etwas träger, wie Bortriphenyl. Bei Verwendung der für das Umkrystallisieren des Bortriphenyls angegebenen Apparatur u. unter gleichen Versuchsbedingungen färbt sich der Na-Draht rötlich, der Ä. nimmt eine rotbraune Farbe an; beim Einengen mikrokryst. braunes Pulver, in reinem Ä. sl. Die Lsgg. des neuen Körpers werden an der Luft rasch entfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1428. Berlin, Techn. Hochschule.) SIEBERT.

Ernst Maschmann, Über das Verhalten verschiedener Arsenobenzole gegen molekularen Sauerstoff. I. u. II. Mitt. I. Die Arsenobenzole wurden in fester Form auf ihr Verh. gegen reinen molekularen  $O_2$  u. verdünnten (Luft) bei Zimmertemp. geprüft. Außer dem Arsenobenzol, das sich unter Explosionserscheinungen mit dem  $O_2$  vereinigte, reagierten Salvarsan u. seine Derivv. sehr träge u. nur in geringem Maße; auch hatten das Alter der Präparate u. die Konzentration des  $O_2$  keinen Einfluß auf die  $O_2$ -Aufnahme. Beim Salvarsan bewirkte erhöhte Temp. ( $56^\circ$ ) eine verminderte Aufnahme gegenüber der Zimmertemp. Vf. schließt aus diesem Verh., daß nicht die Arsenogruppe durch den  $O_2$  oxydiert wird, sondern daß die  $O_2$ -Aufnahme lediglich durch Adsorption durch die kolloiden Arsenobenzole erfolgt. Der Arsengehalt war vor u. nach der Behandlung derselbe; auch zeigten die mit  $O_2$  behandelten Präparate keine Erhöhung der Dosis toxica bei weißen Mäusen. Vf. kommt zu dem Schluß, daß das Schwanken des Giftwertes normal behandelter Salvarsanpräparate nicht von durch Luft- $O_2$  entstehenden Arsinoxyden herrührt. Im folgenden ist die  $O_2$ -Aufnahme in ccm ( $0^\circ$ , 760 mm) für 6 g Substanz nach 7-tägigem Schütteln angegeben. — Arsenobenzol, Vereinigung unter Explosion. — Arsenophenylglycin (Na-Salz),  $[NaO \cdot OC \cdot CH_2 \cdot HN \cdot C_6H_4As=]_2$ , 33,3 ccm. — Salvarsan, 12,4 bzw. 15,5 ccm. — Salvarsannatrium, 19,7 bzw. 23,5 ccm. — Salvarsanglycid, 18,5 bzw. 13,0 ccm. — Neosalvarsan, 21,4 bzw. 22,6. — Sulfoxylsalvarsan, 16,0 bzw. 17,5. — Arsalyl (3,5,3',5'-Tetraamino-4,4'-bismethylaminoarsenobenzoltetrachlorhydrat), 9,0 bzw. 10,0. — Silbersalvarsannatrium, 17,2 bzw. 19,5. — Neosilbersalvarsan, 21,4 bzw. 19,8 ccm.

II. Die Arsenobenzole nehmen in wss. Lsg. mehr  $O_2$  auf als in fester Form. Aber auch hier kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Arsenogruppe entgegen der bisherigen Annahme nicht die Ursache dieser Empfindlichkeit ist. Diese ist vielmehr in der Hauptsache bedingt durch die Substituenten im aromatischen Kern. Um diese Ansicht, daß die Oxydierbarkeit der Arsenobenzole in erster Linie auf das Vorhandensein der o-Aminoxygruppe zurückzuführen ist, zu prüfen, untersucht Vf. noch andre



Krystalle, mit Br *p*-Anisyltelluritribromid, F. 187,5°.  $\text{TeCl}_4$  liefert mit Anisol 24 Stdn. auf 150—180° erhitzt *Di-p-anisyltelluridichlorid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Te}$  (III), aus Bzl. + PAe., F. 181—182°, unl. in W., vollkommene Verseifung mit wss. Alkali. Mit Zn-Staub *Bis-p-anisyltellurid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Te}$  (IV), aus verd. A., F. 53—54°, mit Br *Di-p-anisyltelluridibromid*, F. 190°. Wie oben mit *o*-Tolylmethyläther *2-Methoxytolyl-5-telluritrichlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{OCl}_3\text{Te}$ , F. 232—233°, l. in Aceton. Mit K-Metabisulfit *Bis-2-methoxy-m-tolylidtellurid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Te}_2$ , aus PAe., F. 77—78°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton u. Ä., wl. in A. u. PAe. Mit Br das entsprechende *Tribromid*. Wie oben *4-Methoxytolyl-3-telluritrichlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{OCl}_3\text{Te}$ , F. 135° u. *3-Methoxytolyl-4-(6)-telluritrichlorid*, F. 154°. Ferner mit *p*-Bromanisol ein n. *Trichlorid* vom F. 184° u. durch Red. u. Bromierung ein *Tribromid*, F. 153°.  $\text{TeCl}_4$  u. Propionsäureanhydrid geben 4 Stdn. in Chlf. erhitzt *Trichlortelluripropionsäure*,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Te}$ , F. 145—150°. Mit K-Metabisulfit *Ditellurodipropionsäure*, *Ag-Cu*- u. *K-Salze*. Hieraus mit Br in Chlf. *Tribromtelluripropionsäure*,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_3\text{Te}$ , F. 139—141°, ll. in Ä., Aceton u. Chlf. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1080—88. Edgbaston, Univ. Birmingham.) TAUBE.

**S. C. J. Olivier**, *Über die Hydrolyse der substituierten Benzylchloride und die Theorie der sterischen Hinderung*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 775; C. 1924. I. 1768 u. frühere Arbeiten.) Die Hydrolyse substituerter *Benzylhalogenide* ist inzwischen auch von engl. Forschern untersucht u. auf die Theorie der induzierten abwechselnden Polaritäten zurückgeführt worden (vgl. dazu nachst. Ref.). Die Rk. ist wegen ihres n. Verlaufs, der Unempfindlichkeit gegen  $\text{H}^+$  u. der auftretenden Regelmäßigkeiten sehr geeignet zur Prüfung der Frage, ob für sie die Theorie der ster. Hinderung gilt. Z. B. sollte man annehmen, daß die hindernde Wrkg. eines zur Gruppe  $\text{CH}_2\text{Cl}$  *o*-ständigen Halogens mit steigender Größe des letzteren zunehmen müsse, also in der Reihenfolge Cl, Br, J. Berechnet man jedoch aus den Geschwindigkeitskonstanten für *o*- u. *p*-ständiges Halogen den Quotienten  $k_0 : k_p$ , so findet man für alle drei Halogene prakt. den gleichen Wert, nämlich annähernd 0,60, u. zwar sowohl für 83° wie für 30°. Für die Hydrolyse monohalogener Benzylchloride ist also der Einfluß eines ster. Hindernisses nicht zu erkennen. — Noch deutlicher müßte sich bei zwei Substituenten eine etwaige ster. Hinderung bemerkbar machen. Vf. hat die *2,4-*, *2,6-* u. *3,5-Dibrombenzylchloride* in der früheren Weise mit 95,4%ig. A. + W. (1:1 Vol.) hydrolysiert u. nebenst. Geschwindigkeitskonstanten gefunden. Von ster. Hinderung durch zwei

	83°	30°
2,4	0,00289	0,000109
2,6	0,00187	0,000071
3,5	0,00084	0,000032

*o*-Substituenten kann danach nicht die Rede sein. Vielmehr ist die gemeinsame Wrkg. zweier Substituenten auf die Geschwindigkeitskonstante des unsubstituierten Benzylchlorids annähernd gleich dem Prod. aus den Wrkkg. der einzelnen Substituenten.

**Versuche.** *2,4-Dibromtoluol*. Aus 5-Amino-2,4-dibromtoluol (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 1109; C. 1926. I. 2457) durch Diazork.  $\text{Kp}_{761}$  243,5—244,5°. Direkte Einführung von Cl in das  $\text{CH}_3$  gelang nicht. — *2,4-Dibrombenzylbromid*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$ . Zum sd. vorigen läßt man Br tropfen, kühlt stark u. saugt auf Tonplatte ab. Krystalle, F. 40—41°, ll. außer in W. — *2,4-Dibrombenzylalkohol*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{OBr}_2$ . Aus dem vorigen durch längeres Kochen mit 15%ig. KOH. Ausbeute nur ca. 30%. Es scheint sich viel  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{O}$  zu bilden, denn bei der Vakuumdest. des Rohprod. erhält man Dibromtoluol u. (wahrscheinlich) Dibrombenzaldehyd, also die Spaltprod. genannten Äthers. Nach Dampfdest. u. Reinigung mit Bisulfit Nadeln aus viel W., dann  $\text{CS}_2$ , F. 81—81,5°, ll. in A., Ä., wl. in W.,  $\text{CS}_2$ . Wird von  $\text{CrO}_3$  u. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 2,4-Dibrombenzoesäure (F. 172,5—173,5°) oxydiert (Konst.-Beweis). — *2,4-Dibrombenzylchlorid*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClBr}_2$ . Aus dem vorigen wie üblich. Nach Vakuumdest. u. Abkühlen in Ä.- $\text{CO}_2$  F. 33,5—34°, ll. in Ä., Chlf., zl. in A. — *2,6-Dibromtoluol*. Aus 3-Amino-2,6-dibromtoluol.  $\text{Kp}_{753}$  242,5—243,5°. — *2,6-Dibrombenzylbromid*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$ , F. 80°.

Reizt die Schleimhäute. — *2,6-Dibrombenzylalkohol*,  $C_7H_6OBr_2$ , Nadeln aus  $CS_2$ , F. 110—110,5°, ll. in Ä., wl. in  $CS_2$ , swl. in W. Wird zu *2,6-Dibrombenzoesäure* (F. 150—151°) oxydiert. — *2,6-Dibrombenzylchlorid*,  $C_7H_5ClBr_2$ , nach Vakuumdest. Nadeln aus verd. A., F. 65—66°, ll. in Ä.,  $CS_2$ , Chlf., Bzl., Aceton, zl. in A. Reizt die Schleimhäute äußerst stark. — *3,5-Dibromtoluol*. Aus Dibrom-p-toluidin (F. 73,5 bis 74,5°) oder Dibrom-o-toluidin (Darst. durch Bromierung der Amine in Eg. bei 30—40°). — *3,5-Dibrombenzylbromid*. Die Bromierung des vorigen verläuft in Quarzkolben bei Bestrahlung mit ultravioletem Licht etwas schneller. Aus A., F. 95,5 bis 96°. — *3,5-Dibrombenzylalkohol*,  $C_7H_6OBr_2$ , Nadeln aus W. oder  $CS_2$ , F. 107—107,5°, ll. in Ä., Aceton, zl. in A., Bzl., Chlf., wl. in  $CS_2$ , swl. in W. — *3,5-Dibrombenzylchlorid*,  $C_7H_5ClBr_2$ , Nadeln, F. 50—50,5°, ll. in Ä., Aceton, Bzl.,  $CS_2$ , wl. in A. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 296—306.)

LINDENBAUM.

**S. C. J. Olivier und G. Berger**, *Über die Hydrolyse der substituierten Benzylchloride und die Theorie der induzierten abwechselnden Polaritäten*. (Vgl. vorst. Ref.) Es ist l. c. gezeigt worden, daß für die Hydrolyse halogensubstituierter *Benzylchloride* der Einfluß ster. Hinderung nicht erkennbar ist. Es könnte angenommen werden, daß ein solcher Einfluß doch vorhanden ist, aber durch die Wrkg. der abwechselnden Polaritäten kompensiert wird. Vff. zeigen, daß diese Annahme unhaltbar ist, u. daß eine Reihe von Tatsachen, die sich aus der Hydrolyse substituierter Benzylchloride ergeben haben, mit der Theorie der abwechselnden Polaritäten nicht vereinbar ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 452—57. Wageningen, Agronom. Inst.) LB.

**Theodor Curtius und Erwin Kenngott**, *Das normale Hydrazid und Azid der Phenylpropionsäure*. Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Phenylpropionsäureester bei tiefer Temp. wurde *Phenylpropionsäurehydrazid* erhalten, dessen F. mit dem Umwandlungspunkt in 3-Phenyl-5-pyrazolon zusammenfällt, das aus obigen Komponenten entsteht, wenn keine besondere Vorsicht angewandt wird. Das Chlorhydrat u. das Pikrat des Hydrazids wurden dargestellt. Sie lagern sich beim Erhitzen über ihren F. in die entsprechenden Pyrazolonderivv. um. Die Kondensationsprodd. des Hydrazids mit Aldehyden u. Ketonen sind beständig. Durch Diazotieren verwandelt sich das Hydrazid in das *Azid*, aus dem *Säureanilide* u. *Urethane* gewonnen werden. Durch Feuchtigkeit geht das Azid in das *Nitril der Phenylpropionsäure* über, ebenso durch Verkochen in Ä.,  $CCl_4$ , Bzl. Die Hydrolyse der Urethane ergibt *Phenyllessigsäure*.

**Versuche**. *Phenylpropionsäureäthylester*, Kp.<sub>21</sub> 152—153°. — *Hydrazid der Phenylpropionsäure*,  $C_9H_9ON_2 = C_6H_5C:C \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . Bei —20° Nadeln aus gekühltem A., F. 114°. (Darauf Erstarren, Schmelzen bei 235°, dem F. von 3-Phenyl-5-pyrazolon), l. in A., NaOH, verd. Mineralsäure, fast unl. in Ä. u. Chlf. Wird von ammoniakal. Ag-Lsg. reduziert. — *Chlorhydrat*,  $C_9H_9ON_2 \cdot HCl$ , F. 138—139° (Sintern bei 132°), Erstarren, abermaliges Schmelzen bei 200°. Hygroskop., l. in w. A., unl. in Ä. — *Benzalverb.*,  $C_{16}H_{12}ON_2$ , Nadeln aus verd. A., F. 150°, ll. in Chlf. u. A., unl. in W. u. Ä. Spaltung durch Mineralsäuren. — *Acetonylverb.*  $C_{12}H_{12}ON_2$ , Prismen aus Aceton, F. 121—122°, aus Ä., F. 127—128°. L. in Ä., A., Aceton, unl. in W., — *Verb. mit Anisaldehyd*,  $C_{17}H_{14}O_2N_2$ . Nadeln aus verd. A., F. 151°. — *Pikrat des Phenylpropionsäurehydrazids*,  $C_{15}H_{11}O_8N_5 + H_2O$ . Gelbe Täfelchen. F. zwischen 105—110°. L. in verd. u. absol. A., Ä., w. W. — *Additionsprod. von Pikrinsäure an Phenylpyrazolon*. Anisotrope gelbe Nadeln, F. 192°. L. in h. W., wl. in A., unl. in Ä. — *Phenylpropionsäureazid*,  $C_9H_5ON_3$ . Nadeln aus Ä., F. 55°. Bei 65° Verpuffen, sll. in Ä., A.,  $CCl_4$ , Bzl., Chlf., unl. in W. In der Mutterlauge findet sich manchmal 3-Phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon. Das unbeständige Azid geht über in *Phenyllessigsäurenitril*, das auch durch Verkochen mit Ä. u. Abdest. des Ä. erhalten wird. Durch Erwärmen mit W. wird *Phenyllessigsäure* aus dem Azid gebildet. Verkochen mit Bzl. ergibt Körper vom F. 140° bei Ä. Extraktion des Rückstandes. — *Anilid der Phenylpropionsäure*,  $C_{15}H_{11}ON$ . Aus dem Azid u. Anilin. Nadeln aus A., F. 126°. — *p-Toluidid der Phenylpropion-*

säure,  $C_{16}H_{13}ON$ . Aus A. Tafeln, F. 142°. — *Äthylurethan der Phenylpropionsäure*,  $C_{11}H_{11}O_2N$ . Aus dem Azid u. A. Nadeln u. Blättchen aus W., F. 111°. Aus A. anisotrope Prismen. F. 112°. L. in Ä., A., Chf., h. W. — *Methylurethan der Phenylpropionsäure*,  $C_{10}H_9O_2N$ . Anisotrope prismat. Tafeln aus  $CH_3OH$ . F. 156°. L. in Ä., A.,  $CH_3OH$ , h. W. — Durch Hydrolyse der Urethane mit konz. HCl entsteht *Phenyl-essigsäure*,  $C_8H_8O_2$ . Aus h. W. F. 75°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 112. 314—30. Heidelberg, Univ.) SCHUSTER.

**Remo de Fazi**, *Synthesen in der organischen Chemie mit Hilfe strahlender Energie*. I. Über die Photosynthese der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -diphenylmilchsäure. (Gazz. chim. ital. 56. 186—91. — C. 1926. I. 869.) SIEBERT.

**O. Keller** und **G. Schulze**, *Über einige Abkömmlinge der Anthranil- und Methylanthranilsäure (Ester und Sulfosäuren)*. Vff. untersuchen das Verh. von Estern der Anthranilsäure u. substituierter Anthranilsäuren hinsichtlich ihrer Verseifbarkeit. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Estern der Anthranilsäure u. der *Methylanthranilsäure* dargestellt, von denen einige schon bekannt sind, andere jedoch zum ersten Male hergestellt wurden. — *Anthranilsäuremethylester*, F. 24°, Kp. 256°, Darst. wie die aller anderen Ester aus der Säure u. dem entsprechenden Alkohol (+ HCl). — *Hydrochlorid*, F. 178°. — Der Ester ist gegen W. sehr beständig, ebenso in Ggw. überschüssiger HCl. — *Anthranilsäureäthylester*, Kp. 264°. — *Hydrochlorid*, farblose Nadeln oder Blättchen, F. 168°. — *Anthranilsäure-n-propylester*, Kp. 270°, wurde nicht krystallisiert erhalten, Geruch des freien Esters angenehm, doch nicht mehr so aromatisch wie beim Äthylester. — *Hydrochlorid*, F. gegen 160°, weiße, glänzende Nadeln. — Der freie Propylester ist gegen W. beständig. — *Methylanthranilsäuremethylester*, F. ca. 22°, Kp. 255°, aus Methylanthranilsäure u. Methylalkohol (+ HCl), Trennung von dem in reichlicher Menge entstandenen Methylanthranilsäurehydrochlorid durch natronalkal. Lsg. — *Hydrochlorid*, F. 137°. — Der Ester ist gegen W. beständig. — *Methylanthranilsäureäthylester*, Kp. 266°, analog dem Methylester, gegen k. W. beständig. — *Hydrochlorid*, F. 127°, farblose tafelförmige Krystalle. — Verss., nach dem gleichen Verf. die Isopropyl-, Amyl- u. Benzylester der Anthranilsäure herzustellen, führten nicht zum Ziele. — Zusammenfassend stellen Vff. fest: 1. Die B. der Ester mit niedrig mol. aliphatischen Alkoholen ohne verzweigte Kohlenstoffkette erfolgt glatt. 2. Die Darst. der höher mol. Ester gelingt nach diesem Verf. nur schwierig, Seitenketten erschweren die Esterbildung. 3. Die Trennung der Ester von den Säuren gelingt bei der Anthranilsäure mit  $Na_2CO_3$  u. Ä. im Gegensatz zur Methylanthranilsäure, die aus  $Na_2CO_3$ -alkal. Lsg. glatt ausschüttelbar ist. 4. Die Hydrochloride der dargestellten Ester sind gut krystallisierbar u. trocken beständig. 5. Alle Esterhydrochloride sind durch W. leicht hydrolysierbar. 6. Durch W. werden die Ester der Anthranil- u. Methylanthranilsäure weder in der Kälte noch beim Kochen verseift, ebensowenig in HCl-Lsg. — Durch den Eintritt einer Methoxygruppe in den Kern der Anthranilsäure wird die Stabilität der Ester u. Hydrochloride stark beeinflusst. So sind die Hydrochloride des *Damascenins* (Methoxymethylanthranilsäuremethylester) u. des *Damascenins-S* (Methoxymethylanthranilsäure) (vgl. KELLER, Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 246. 24; C. 1908. I. 1289) ohne Hydrolyse in W. löslich; dagegen wird der freie Ester (Damascenin) schon beim Umkrystallisieren verseift. — Bei der Einw. von Methyljodid auf Anthranilsäure in alkal. Lsg. wurde nur die Monomethylverb. erhalten, dagegen keine *Dimethylanthranilsäure* (vgl. dagegen LAUTH, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 9. 970 [1893]). Ebensowenig gelang es, das *Trimethylanthranilsäurejodid* von LAUTH darzustellen; die erhaltene Verb., die sich als ident. mit der von LAUTH beschriebenen erwies, war *N-Dimethylanthranilsäurehydrojodid*.

**Sulfonsäuren der Anthranilsäure**. 25 g Anthranilsäure wurden mit 75 g eines Gemisches gleicher Teile von rauchender u. konz.  $H_2SO_4$  3 Stdn. lang.

im Paraffinbad auf 180° erhitzt u. die Lsg. nach dem Erkalten in W. eingegossen, wobei sich zunächst Säure A abschied; aus dem Filtrat krystallisierte Säure B. — Säure A, Nadeln aus W., die wss. Lsg. ist gelb gefärbt u. zeigt deutliche blaue Fluorescenz. — Säure B, Rhomboeder, zeigt keine Fluorescenz, entsteht auch aus Säure A beim Erhitzen mit W., erwies sich als *Sulfanilsäure*, die aus Säure A durch Abspaltung von CO<sub>2</sub> entstanden war. Der Säure A kommt demnach die Konst. der *2-Amino-5-sulfobenzoesäure* zu. — *2-Amino-4-sulfobenzoesäure*. Nachprüfung der Angaben von HART (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1046 [1877]). Die Nitrierung der p-Toluolsulfonsäure u. die Red. der o-Nitrotoluol-p-sulfonsäure zur o-Aminotoluol-p-sulfonsäure geht glatt vor sich, dagegen nicht die Oxydation der letzteren oder der Nitrosäure mit KMnO<sub>4</sub>; die gesuchte Säure entsteht höchstens in ganz geringen Mengen. — *2-Amino-3-sulfobenzoesäure*, Nachprüfung der Angaben von FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3803 [1891]). *o-Brombenzoesäure* ergab bei der Sulfurierung nach FISCHER *2-Brom-5-sulfobenzoesäure*; das Bromatom ließ sich nicht gegen NH<sub>2</sub> austauschen, als Hauptreaktionsprodd. entstehen hierbei Anthranil- u. Sulfanilsäure. — Als bekannt können demnach bisher nur zwei Sulfonsäuren der Anthranilsäure angesehen werden; die *2-Amino-4-sulfobenzoesäure* u. die *2-Amino-5-sulfobenzoesäure*. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 481—502. 1925. Jena, Univ.)

ZANDER.

**K. von Auwers**, *Bemerkungen über Refraktometrie*. Vf. erwidert auf die Arbeit von VAN WOERDEN (S. 195). — Für die Ansicht, daß die deprimierende Wrkg. von Alkylen mit deren Größe wächst, sind die wenigen von VAN WOERDEN angeführten Zahlen keine genügende Stütze. Es ist aber bei den verschiedensten Körpergruppen festgestellt worden, daß die häufiger vorkommenden Alkyle — mit Ausnahme von CH<sub>3</sub> — sich in ihrer spektrochem. Wrkg. nur ganz unbedeutend unterscheiden. Weitere Arbeiten darüber dürften kaum etwas Neues bringen. — Die Unterschiede in den Refraktionen u. Dispersionen von 1,2- u. 1,4-Isomeren sind bei den hydroaromat. Verbb. verhältnismäßig gering, können jedoch bei den entsprechenden aromat. Verbb. recht beträchtlich sein. Daß diese Unterschiede durch die besonderen Bindungsverhältnisse bei den aromat. Verbb. bedingt sein müssen, ist klar. — Vf. erörtert sodann die Vorzüge der Brühlschen Refraktometrie. Wenn auch ihre Grundlage, nämlich die Annahme konstanter Atomrefraktionen für C u. H, willkürlich ist, so ist doch ihr hoher prakt. Wert für Konstitutionsfragen unbestreitbar. Es scheint, als ob das theoret. bedeutsame Eykmansche Verf. für die prakt. Darst. von Forschungsergebnissen weniger gut geeignet sei. — Obwohl die Eykmansche Formel gegen Änderungen der Temp. weniger empfindlich ist als die anderen, verdient die theoret. begründete Lorentz-Lorenzsche Formel den Vorzug. Es wäre daher wünschenswert, wenn die Anhänger der Eykmanschen Formel ihre Resultate auch in der Lorentz-Lorenzschon Formel wiedergeben wollten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 307—13. Marburg, Univ.)

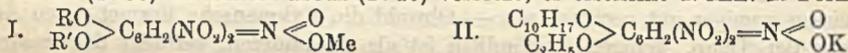
LINDENBAUM.

**Marcel Delépine** und **Ange Adida**, *Über die Einwirkung von Pikrinsäure auf d- $\alpha$ -Pinen und l- $\beta$ -Pinen (Nopinen)*. Im Anschluß an die Unterss. von DELÉPINE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1463; C. 1925. I. 495) über die Einw. von Carbonsäuren auf  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Pinen haben Vff. die Einw. von *Pikrinsäure* untersucht. Die Literaturangaben darüber sind nicht eindeutig (eine neuere Arbeit vgl. MURAYAMA u. OTSUKA, Journ. Pharm. Soc. Japan 1924. No. 513. 1; C. 1925. I. 841). — 300 g *d- $\alpha$ -Pinen*, 60 g *Pikrinsäure* u. 90 g Bzl. werden unter Rühren in einem Bad von 120° erhitzt, bis eine homogene Fl. entstanden ist (1/2 Stde.). Daraus zuerst 40—45 g Krystalle (A), nach Entfernung des Bzl. im Vakuum weitere 40—43 g (B) erhalten. Aus der Mutterlauge werden 2/3 abdest. (Destillat D); der Rest liefert noch 5 g Krystalle (C). Die Krystalle werden durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt. — A enthält reichlich *Pikrinsäure* u. liefert fast reines *d-Bornylpikrat*, hellgelbe Blättchen,

die sich am Licht orangerot färben, F. 134°,  $[\alpha]_D = +78,8^\circ$  (in Chlf.), unl. in W., zl. in A., Aceton, Eg., PAc., CS<sub>2</sub>, sll. in Ä., Chlf., Bzl. Gibt bei der Verseifung mit NaOH ein Borneol vom F. 204°,  $[\alpha]_D = 34,25^\circ$  (in A.), u. dieses einen Campher vom F. 174°,  $[\alpha]_D = 39,8^\circ$  (in A.). Danach enthält das Pikrat ca. 8% *rac. Bornylpikrat* u. sehr wenig *Isobornylpikrat*. Beim Erhitzen des Pikrats auf 175° dest. ein d-Camphen vom F. 51°,  $[\alpha]_D = 24,8^\circ$ , über. — B enthält noch reichlich d-Bornylpikrat. Trennung durch unzureichende Mengen sd. A. Man erhält schließlich ein noch nicht einheitliches, aber an *Fenchylpikrat* reiches Prod., mkr. Nadeln, F. 103°,  $[\alpha]_D = +22^\circ$ . — C liefert hellgelbe Nadeln, F. 110°,  $[\alpha]_D = -11,9^\circ$ , zweifellos im wesentlichen ein *l-Fenchylpikrat*. Verseifung von B u. C gibt fl. Alkohole von sehr schwacher Drehung, diese fl. Ketone von ca. +50° Drehung (durch Campher verunreinigtes Fenchon). Das l-Pikrat enthält demnach etwas d-Bornyl- oder Isobornylpikrat. — Destillat D besteht hauptsächlich aus d-Pinen, enthält aber auch *d-Camphen*, *d-Limonen* u. *Dipenten*. — *l-β-Pinen*, ebenso mit Pikrinsäure behandelt, lieferte 27 g A, 67 g B, 4 g C. Aus A: *l-Bornylpikrat* (verunreinigt durch *rac. Bornylpikrat* u. *Isobornylpikrat*), F. 134°,  $[\alpha]_D = -77,6^\circ$  (in Chlf.). Daraus ein Borneol von  $[\alpha]_D = -34,7^\circ$  (in A.) u. ein Campher von  $[\alpha]_D = -41,1^\circ$  (in A.). Aus B: Nadeln, F. 107°,  $[\alpha]_D = -4,5^\circ$ ; daraus ein Alkohol von  $[\alpha]_D = -8,22^\circ$  u. ein Keton von  $[\alpha]_D = -53^\circ$  (Oxim,  $[\alpha]_D = -124,5^\circ$ , also  $\beta$ -Fenchonoxim + wenig d-Campheroxim). Aus C: Krystalle, F. 106°,  $[\alpha]_D = +4^\circ$ ; daraus ein rechtsdrehender Alkohol. Die Pikrate aus B u. C enthalten hauptsächlich *d-Fenchylpikrat* u. mehr oder weniger *l-Bornylpikrat*. — Das Destillat enthält reichlich *l-α-Pinen*, entstanden durch Umlagerung des  $\beta$ -Pinsens, von dem jedoch kleine Mengen unverändert geblieben sind, ferner *l-Camphen* u. *l-Limonen*. — Im ganzen entsprechen die Verss. mit Pikrinsäure völlig denen mit Carbonsäuren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 782—88.)

LINDENBAUM.

**Marcel Delépine und Marcelle Grandperrin**, *Über die Konstitution des sogenannten Kaliumsalzes des Bornylpikrats*. Das aus Pinen u. Pikrinsäure entstehende *Bornylpikrat* (vorst. Ref.) gibt mit alkoh. KOH ein lebhaft rotes Salz, welches ältere Autoren als einfaches K-Salz angesehen haben. Diese Auffassung ist jedoch mit der Esternatur des Bornylpikrats unvereinbar. Vff. haben festgestellt, daß das Salz den besonders von JACKSON untersuchten Verbb. aus Pikrinsäureestern u. Alkalialkoholaten von der allgemeinen Formel I. (o- oder p-chinoid) entspricht u. also nach II. zu formulieren ist. Man erhält das Salz ganz rein, wenn man eine h. Lsg. von d-Bornylpikrat in absol. A. (1:30) mit alkoh. KOH (1:10) versetzt; es erscheint u. Mkr. in Form von



Parallelogrammen. Dest. man es mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so läßt sich im Destillat A. nachweisen. Analog wurden das *Rb-* u. *Cs-Salz* dargestellt, die dem K-Salz sehr ähnlich sind. — *Fenchylpikrat* (vorst. Ref.) liefert ebenfalls ein *K-Salz* der Formel II., lebhaft rote Blättchen aus A. + Ä. — Bornylpikrat erhält man auch aus Pikrylchlorid u. Borneolnatrium, dagegen bilden sich aus Bornyljodid u. Ag-Pikrat in sd. A. AgJ, Pikrinsäure u. akt. Camphen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 788—90. Paris, Faculté de Pharm.)

LINDENBAUM.

**Paul Levy**, *Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums*. Im Gegensatz zu der Vermutung von WIENHAUS (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 256) hat Vf. früher (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 81. 146; C. 1913. I. 2122 u. a.) zu seinen Verss. nicht *Silvinsäure*, d. i. durch Mineralsäuren isomerisierte Abietinsäure, sondern unveränderte *Abietinsäure* in Form des Na-Salzes verwendet (vgl. D. R. P. 221 889; C. 1910. I. 1906). Die von WIENHAUS vorgeschlagene, neue Nomenklatur *Tetrahydroxysilvinsäure* muß also zugunsten der früheren Bezeichnungswiese *Tetrahydroxyabietinsäure* wieder verschwinden (vgl. Diplomarbeit BRUNOTTE, Aachen 1924/25; RAALF, Aachen 1925). — Die Entstehung von *Dihydroabietinsäure* (vgl. WIENHAUS, l. c. u. a.) in dem

einen u. *Tetrahydroabietinsäure* (vgl. RUZICKA u. a., Helv. chim. Acta 6. 670; C. 1923. III. 1269) in dem anderen Falle ist wohl auf verschiedene Hydrierungsmethoden zurückzuführen. — Die Frage nach der Zahl der in der Abietinsäure vorkommenden Äthylenbindungen wird zugunsten der vom Vf. geäußerten Ansicht (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4305; C. 1910. I. 31), daß sie zweifach ungesätt. sei, entschieden, da Vf. mit H. Raalf unter Vermeidung von Hitze u. Mineralsäuren die durch Oxydation von Natriumabietinat mit  $\text{KMnO}_4$  darstellbare *Tetrahydroxyabietinsäure* auch unter den Rk.-Prodd. von  $\text{KMnO}_4$  auf gewöhnliches amerikan. *Kolophonium* nachgewiesen hat. — Weiter wurde bei Einw. von  $\text{KMnO}_4$  auf die alkal. Lsg. von rohem amerikan. Kolophonium eine isomere Verb.  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_6$  aufgefunden, wonach in demselben mindestens 2 verschiedene Harzsäuren  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  mit zwei doppelten Bindungen enthalten sind.

Versuche (nach H. Raalf). Rohes amerikan. *Kolophonium* (von HERBIG-HAARHAUS, A.-G. Köln-Bickendorf) zeigte  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +21,99^\circ$  (in absol. A.); 100 g Rohharz wurden mit 18 g KOH in 2 l W. versetzt, mit 6 l 3%ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. oxydiert u. das Filtrat mit  $\text{CO}_2$  gesätt. Aus dem sich abscheidenden weißen Nd. hat RUZICKA (Helv. chim. Acta 6. 1102; C. 1924. I. 1922) *Dioxyabietinsäure* gewonnen. In dem Filtrat sind nach dem Ansäuern mit Mineralsäuren mit W.-Dampf flüchtige (A) u. nicht flüchtige (B) Bestandteile vorhanden. In A sind Ameisen-, Essig-, Propion- u. Isobuttersäure vorhanden. — Aus den nicht mit W.-Dämpfen flüchtigen Oxydationsprodd., (B), deren Aufarbeitung aus dem Original zu erschen ist, wurde *Tetrahydroxyabietinsäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_6$ , aus Aceton u. verd. A., F. 251—252°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -41,64^\circ$  u. eine mit dieser isomeren, opt. inakt. Säure  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_6$  erhalten; diese zeigt, aus Aceton u. wss. A., F. 207,5—209°. Die höher schm. Tetrahydroxysäure schied sich aus den Acetonlsgg. erst aus, wenn die Fällungen an niedriger schm. Säure aufgehört hatten. — Die Tetrahydroxyabietinsäure ist bestimmt einheitlich u. besteht nicht aus Mischkrystallen; die aus einer absol. neutralen, wss. Lsg. von Kaliumtetrahydroxyabietinat erfolgenden Ausfällungen durch Einleiten von  $\text{CO}_2$ , Versetzen mit Eg. u. Zugabe von HCl erwiesen sich als ident. — Die durch Oxydation von *Pinabietinsäure* entstehende *Tetrahydroxy-pinabietinsäure*, die ASCHAN u. VIRTANEN (LIEBIGS Ann. 424. 202; C. 1921. III. 1419) vergeblich darzustellen versuchten, ist ident. mit Tetrahydroxyabietinsäure. Die Annahme von ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2959; C. 1923. I. 309), daß seine Pinabietinsäure mit der Abietinsäure des Vf. ident. ist, ist also richtig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1302—10. Aachen, Techn. Hochsch.)

BUSCH.

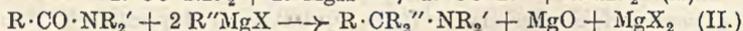
E. Spitalski und W. Lukaschewitsch, *Über die Darstellung von Phenolphthalein aus Phenol und Phthalsäureanhydrid mittels Zinnchlorid*. Bei Darst. des Phenolphthaleins aus Phenol u. Phthalsäureanhydrid in Ggw. von  $\text{SnCl}_4$  soll die Temp. zwischen 114—116° bleiben u. keineswegs über 120° steigen. — Phenolphthalein entsteht auch in 75%ig. Ausbeute bei 5-std. Erhitzen (115—120°) von 16,8 Teilen *Phthalsäure*, 20 Teilen Phenol u. 25 Teilen  $\text{SnCl}_4$ ; der F. des Prod. beträgt 245—252°. — Man reinigt das Rohprod. am besten durch Auswaschen mit k. u. dann Auskrystallisieren aus h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 1. Nr. 4. 26—28. 1925.)

BIKERMAN.

Frederick Daniel Chattaway und Edward Auty Coulson, *Die Nitrierung des Benzils*. Die Nitrierung des Benzils liefert bekannterweise ein Dinitroderiv. vom F. 107—109°, welches Vf. als ein Gemisch von drei Isomeren erkannt haben. Das bei ca. 107° schm. Rohprod. enthält: 70% *m,m'*-Dinitrobenzil, F. 132°; 20% *o,m'*-Dinitrobenzil, F. 149° u. 10% *oo'*-Dinitrobenzil, F. 208°. Die Angaben von KLINGER u. MARTINOFF (LIEBIGS Ann. 389. 232; C. 1912. II. 33), welche *m,m'*-Dinitrobenzil vom F. 108,5—109° durch Nitrierung des Benzils erhalten haben wollen, beruhen demnach auf einem Irrtum.

Versuche. Das Rohprod. der Nitrierung des Benzils mit  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,52$ ) liefert aus Aceton fraktioniert kristallisiert *m,m'*-Dinitrobenzil,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$ , F.  $132^\circ$ , ll. in Eg., Bzl., Chlf. u. Aceton, wl. in A.; *o,m'*-Dinitrobenzil, F.  $149^\circ$ , wl. in Eg., Chlf., Bzl. u. Aceton; *o,o'*-Dinitrobenzil, F.  $208^\circ$ , swl. in A., l. in Aceton, Eg. u. Chlf. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1070—73. Oxford, Queens Coll.) TAUBE.

N. Maxim, Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf einige *N*-dialkylierte aromatische Amide. Im allgemeinen reagieren *N*-dialkylierte Säureamide mit Organomagnesiumverb. nach Rk. I., doch ist in gewissen Fällen auch Rk. II. beobachtet worden:

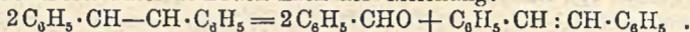


Vf. hat eine Anzahl *N*-diäthylierter arom. Säureamide nach dieser Richtung untersucht u. bei keinem einzigen die Rk. II. feststellen können. Entweder sie reagieren nach I. oder gar nicht. In sd. Bzl. oder Toluol sind die Ausbeuten an Ketonen höher als in sd. Ä. Primäre Amide reagieren besser als dialkylierte.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  ist reaktionsfähiger als die aliph. Verb. — *N*-Diäthylbenzamid. Mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ : Phenyläthylketon. Mit Benzyl-MgCl: Desoxybenzoin. — *N*-Diäthylphenylacetamid. Reagiert nicht mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgX}$ . Mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ : Desoxybenzoin. — Primäres Phenylacetamid. Mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ : Benzyläthylketon. — *N*-Diäthylphenylpropionamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Aus dem Säurechlorid u.  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Kp.  $_{11}$   $170^\circ$ . Mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ : 1-Phenylpentanon-(3); Semicarbazon, F.  $131$ — $132^\circ$ . Mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ :  $\omega$ -Benzylacetophenon; Semicarbazon, F.  $140^\circ$ . — *N*-Diäthyl-diphenylacetamid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Darst. analog. F.  $64$ — $65^\circ$ . Reagiert weder mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  noch mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ . — Primäres Diphenylacetamid. Mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ : 1,1-Diphenylbutanon-(2),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , Kp.  $_{14}$   $186^\circ$ ; Semicarbazon, F.  $189$ — $190^\circ$ . — *N*-Diäthyl-dibenzylacetamid,  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , F.  $56^\circ$ , Kp.  $_{13}$   $225^\circ$ . Reagiert weder mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  noch mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ . — Primäres Dibenzylacetamid. Mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ : 1,1-Dibenzylbutanon-(2),  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , Kp.  $_{17}$   $205^\circ$ ; Semicarbazon, F.  $160$ — $161^\circ$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1393—95.) LINDENBAUM.

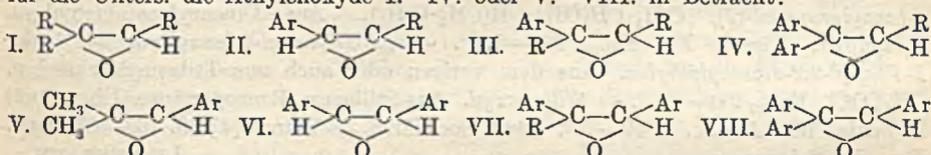
Kurt Brass, Über die Molekulargröße von Truxen und seinen Verwandten. Durch die Feststellung, daß Diindonylen mit Truxenchinon u. Diindenylen mit Truxen ident. ist u. den weiteren Ergebnissen der auf S. 406 referierten Arbeit sind direkte Beweise für die dimolekulare Konst. von Truxenchinon u. von Truxen erbracht, u. damit ist endgültig entschieden, daß Tribenzoylenbenzol oder Truxenchinon (Diindonylen) als Dibenzoylenteten u. Truxen (Diindenylen) als Dibenzylenteten aufzufassen sind. — Danach muß auch Truxon dimolekular sein. — Vf. befinden sich damit in Übereinstimmung mit dem Beweis von STOERMER u. FOERSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1255; C. 1919. III. 565) u. mit der Annahme von LIEBERMANN u. BERGAMI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 786), daß die dimolekulare  $\alpha$ -Truxillsäure,  $(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2)_2$ , mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Truxon,  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{O})_2$ , übergeht u. man aus letzterem durch Red. zu Truxen,  $(\text{C}_9\text{H}_6)_2$ , gelangt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1278—79. Stuttgart-Reutlingen, Dtsch. Forsch.-Inst. für Textil-Ind.) BUSCH.

M. Tiffeneau und Jeanne Lévy, Über die Isomerisierung der Äthylenoxyde. Vergleichende Untersuchung des Affinitätsgehalts und der Wanderungsfähigkeit einiger cyclischer und acyclischer Radikale. Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1925. I. 381. 1926. I. 2339. Nachzutragen ist: Die Isomerisierung der Äthylenoxyde bei hohen Temp. gestattet einen Vergleich der verschiedenen Radikale nicht nur bzgl. ihres Affinitätsgehalts, sondern auch bzgl. ihrer Wanderungsfähigkeit. — A. Affinitätsgehalt. Monosubstituierte u. asym. disubstituierte Äthylenoxyde liefern Aldehyde der Formel  $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$  u.  $\text{RR}'\text{CH}\cdot\text{CHO}$ , d. h. der Affinitätsgehalt von Radikalen ist immer größer als der des H. — Symm. mit je einem  $\text{CH}_3$  u. Aryl disubstituierte Äthylenoxyde lagern sich immer in die Ketone  $\text{Ar}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$

um, d. h. der Affinitätsgehalt eines Aryls übertrifft den eines  $\text{CH}_3$ . — *Stilbenoxyd* zerfällt bei der Dest. unter at-Druck nach der Gleichung:



Über *p*-Methoxystilbenoxyd vgl. I. c. — Über rein aliph. trisubstituierte Äthylenoxyde ist wenig bekannt. *Trimethyläthylenoxyd* liefert *Methylisopropylketon*. — Über Äthylenoxyde mit einem Aryl gegenüber zwei  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen vgl. I. c. Neuere Verss. haben gezeigt, daß, wenn an Stelle des extrem starken  $\text{CH}_3$  bzw. des extrem schwachen Benzyls ein Alkyl mit mittlerem Affinitätsgehalt tritt, der Bruch der C—O-Bindung bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne erfolgt. — Über tetrasubstituierte Äthylenoxyde ist bisher noch nichts bekannt. — B. Wanderungsfähigkeit. Die zu vergleichenden Radikale (bzw. H) müssen natürlich an dem C stehen, welches bei der Isomerisierung mit dem O verbunden bleibt. Der direkte Vergleich zweier Radikale könnte nur mittels tetrasubstituierter Äthylenoxyde erfolgen, welche noch nicht zur Verfügung stehen. Man stellt daher das betreffende Radikal einem H gegenüber. Je nachdem das Radikal acycl. (R) oder cycl. (Ar) ist, kommen für die Unters. die Äthylenoxyde I.—IV. oder V.—VIII. in Betracht:



Im Falle  $\text{R} = \text{CH}_3$  haben bisher bekannt gewordene Beispiele vom Typus I., II. u. IV. gezeigt, daß ausschließlich H wandert. Das Ergebnis ist in allen Fällen das gleiche wie bei der Dehydratisierung der entsprechenden  $\alpha$ -Glykole, ist aber theoret. ungleich wertvoller, weil letzterer Vorgang auch einfach als Vinyldehydratisierung aufgefaßt werden kann. Ein Beispiel vom Typus IV. mit  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  (LÉVY u. LAGRAVE, C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1032; C. **1925**. II. 1427) hat ergeben, daß auch hier hauptsächlich H, zu einem geringen Anteil jedoch auch  $\text{C}_2\text{H}_5$  wandert. Im allgemeinen ist demnach H wanderungsfähiger als Alkyl. — Bzgl. der Wanderungsfähigkeit von Ar gegenüber H hat die Dehydratisierung von  $\alpha$ -Glykolen bzw. die Abspaltung von HJ aus den entsprechenden Jodhydrinen die ausschließliche Wanderung von  $\text{C}_6\text{H}_5$  ergeben. Die Isomerisierung der Äthylenoxyde liefert je nach dem angewandten Typus verschiedene Resultate. Bei solchen vom Typus V. wandert Ar (kurzes Ref.), bei solchen vom Typus VI. (*p*-Methoxystilbenoxyd, kurzes Ref.) u. Typus VIII. (*Triphenyläthylenoxyd*, noch nicht veröffentlicht) wandert H. Die Wanderungsfähigkeit von Ar u. H wechselt also mit dem Gesamtcharakter des Mol. Je nachdem sich an dem anderen C Alkyle oder Aryle befinden, scheint Ar oder H zu wandern. — Besonders bemerkenswert ist, daß die Isomerisierung der Äthylenoxyde u. die Dehydratisierung der  $\alpha$ -Glykole in gewissen Fällen (Typus VI. u. VIII.) in entgegengesetztem Sinne bzgl. der Wanderung von Ar u. H verlaufen können, so daß es fraglich ist, ob man für beide Arten von Rkk. ein u. dasselbe hypothet. Zwischenprod. (nebenst.) annehmen darf, wie bisher geschehen. Wertvoll wäre es für die Lsg. dieser Frage, wenn man die Dehydratisierung der  $\alpha$ -Glykole ebenfalls durch Erhitzen (anstatt durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) bewirken könnte.

Versuche. *2-Methyl-1-phenylpropen-(1)-oxyd*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ . Aus *2-Methyl-1-phenylpropen-(1)* (TIFFENEAU u. ORÉCHOW, Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 809; C. **1921**. III. 1464) u. Benzopersäure in Chlf. unter Kühlung (LÉVY u. LAGRAVE, Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1597; C. **1926**. I. 1977), mit verd. NaOH neutralisieren. Kp. 196—197°, D. 0,948. Isomerisierung zum *Phenyldimethylacetaldehyd* (Kp. 206—210°)

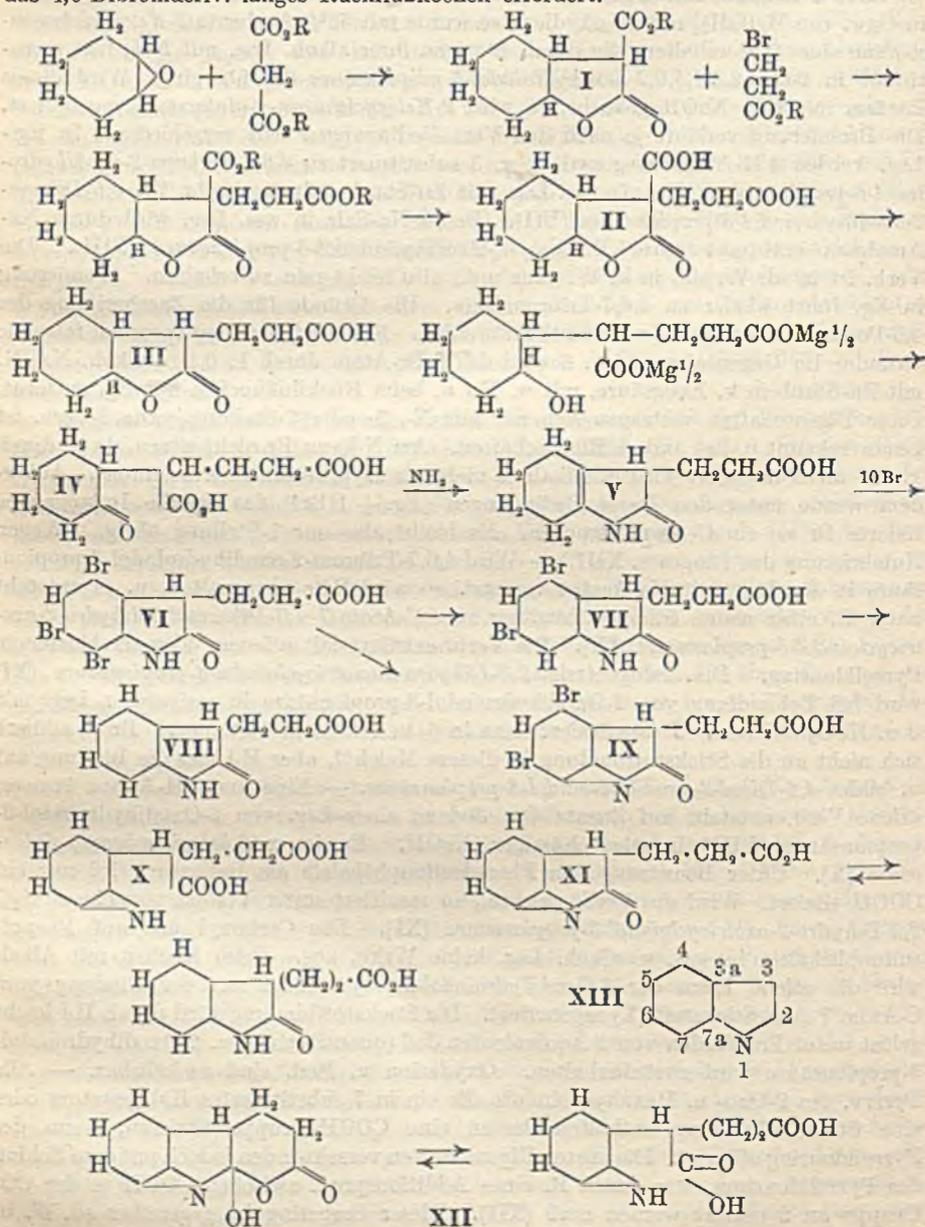
durch Erhitzen mit Infusorienerde (15 Min.). — *Oxyd des Phenyl-dimethylglykols*,  $C_{20}H_{24}O_2$  (Formel vgl. LÉVY, Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 878; C. 1922. I. 745). Aus Phenyl-dimethylglykol,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ , u. verd.  $H_2SO_4$ . Gibt mit Bimsstein- $H_2SO_4$  oder durch Dest. für sich ebenfalls Phenyl-dimethylacetaldehyd. — *2-Methyl-1-anisylpropanol-(1)*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ . Aus Anisaldehyd u. Isopropyl-MgBr. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. — *2-Methyl-1-anisylpropen-(1)*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . Durch Dest. des vorigen. Kp.<sub>760</sub> 230—232°. Gibt ein öliges Dibromid u. ein Nitrosit, F. 157—159°. — *Anisyl-dimethylacetaldehyd*, anisartig riechendes Öl, Kp. 260—265°. — *Anisyl-dimethylglykol*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . Aus Anisylglykolsäureäthylester u.  $CH_3MgJ$ . Kp.<sub>20</sub> 180—190°. Gibt mit sd. 50%ig.  $H_2SO_4$  oder bei Dest. unter at-Druck ebenfalls Anisyl-dimethylacetaldehyd. — *Anisylisopropylketon*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . Aus 2-Methyl-1-anisylpropanol-(1) mit  $CrO_3$  in Eg. Kp. 270—280°. Gibt ein öliges Oxim. — *Anisyl-dimethylglykoljodhydrin*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHJ \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . Zu 2-Methyl-1-anisylpropen-(1) u.  $HgO$  in feuchtem Ä. gibt man nach u. nach J, wäscht schließlich mit KJ u. Bisulfite. — *2-Anisylbutanon-(3)*. Zur äth. Lsg. des vorigen gibt man festes KOH u. läßt 48 Stdn. stehen. Anisartig riechendes Öl, Kp.<sub>20</sub> 140—150°. — *1,3-Diphenyl-2-benzylpropanol-(1)*,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . Aus Dibenzylacetaldehyd u.  $C_6H_5MgBr$ . Viscose Fl., Kp.<sub>30</sub> 230—240°. — *1,3-Diphenyl-2-benzylpropen-(1)* oder *1-Phenyl-2,2-dibenzyläthylen*. Aus dem vorigen oder auch aus Tribenzylcarbinol u.  $CH_3COCl$ . Kp.<sub>20</sub> 241—245°. — *Stilbenoxyd*. Aus Stilben u. Benzopersäure (Überschuß) in wenig Chlf. Aus A., F. 69—70°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 763—82. Paris, Fac. des Sciences.) LINDENBAUM.

**Gustav Heller und Hellmuth Lauth**, *Neue Isomerien in der Isatinreihe*. VII. Mitt. (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 110. 283; C. 1925. II. 1431.) Vff. bestätigen HANTZSCHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2110; C. 1923. III. 1412) Feststellung, daß „*Dimethylisatin II*“ dimolar u. als  $\alpha$ -*Tetramethylisatoid* anzusehen sei, erhalten aus diesem die von HANTZSCH bestrittene isomere Verb. („*Dimethylisatin III*“), die durch einen Methyläther charakterisiert ist, aus dem das  $\alpha$ -*Tetramethylisatoid* wieder gewonnen werden kann. Die früher als „*Dimethylisatin IV*“ bezeichnete Substanz erweist sich als *Anhydrodimethylindoxyl- $\alpha$ -dimethylantranilid*, entstanden durch Abspaltung von  $CO_2$  aus dem Methylisatoid durch Behandlung mit Eg. u. HBr. Bei der Einw. von  $CrO_3$  geht sie in *Tetramethylanhydrosatin- $\alpha$ -antranilid* über, das auch aus 5,7-Dimethylisatin-O-methyläther u.  $\alpha$ -Aminomesitylensäure hergestellt wurde. Das Indoxylverb. liegt in einem unbeständigen Zwischenprod. (F. 267°) u. in der beständigen Verb. vom F. 315° vor.

**Versuche.**  $\alpha$ -*Tetramethylisatoid (Dimethylisatin II)*,  $C_{20}H_{16}O_4N_2$ . Aus 5,7-Dimethylisatinsilber u. Benzoylchlorid in h. Bzl. Reinigung mit k. Essigester. Daneben entsteht Dimethylisatin, Anhydrodimethylindoxyl- $\alpha$ -dimethylantranilid, *N-Benzoyl-dimethylisatin*,  $C_{17}H_{13}O_3N$ . Orangegelbe Nadeln aus Aceton + W., F. 180—181°. Wird durch Kochen mit starker Essigsäure hydrolysiert u. übergeführt in *N-Benzoyldimethylisatinsäure* (Zers. 208°). —  $\beta$ -*Tetramethylisatoid (Dimethylisatin III)*. Durch Behandlung der  $\alpha$ -Verb. mit verd. NaOH. — *Anhydrodimethylindoxyl- $\alpha$ -dimethylantranilid (Dimethylisatin IV)*,  $C_{19}H_{18}O_2N_2$ . Durch Lösen der  $\beta$ -Verb. in h. Eg. Braunrote Nadeln. Aus Essigester F. 315° (Gasentw.). Kleine Mengen eines Zwischenprod. (F. 267°). Molgew. gef. 354, 365. Gelbes Salz mit HCl, das sich in mehr Säure kirschrot löst. — *Anhydrodimethylindoxyl- $\alpha$ -dimethyl-N-methyl-antranilid (Dimethylisatin-IV-methyläther)*,  $C_{20}H_{20}O_2N_2$ . — *Anhydrodimethylisatin- $\alpha$ -dimethylantranilid*,  $C_{19}H_{16}O_2N_2$ . Durch Oxydation der Indoxylverb. mit  $CrO_3$ ; aus 5,7-Dimethylisatin-O-methyläther u.  $\alpha$ -Aminomesitylensäure über ein Zwischenprod. von saurem Charakter (Rhombeder aus Bzl. F. 175°). Gelbe Nadeln aus Eg., F. 245°. Ll. in Bzl., wl. in Ä., A., Lg., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 112. 331—38. Leipzig, Univ.) SCHUSTER.

Edward C. Kendall, Arnold E. Osterberg und Bernard F. MacKenzie, *Die Darstellung von 2-Oxodioxy- und 2-Oxohexahydroindol-3-propionsäure und einiger ihrer Halogenderivate. Untersuchungen über thyroide Wirksamkeit. V.* Durch Kondensation von Cyclohexenoxyd mit Malonester wurde 2-Oxo-octohydrobenzofuran-3-carbonsäureester (I) erhalten, der mit  $\beta$ -Brompropionsäure umgesetzt wurde. Die tricarboxylierte Rk.-Verb. ging nach dem Ansäuern ihres Na-Salzes in das dicarboxylierte Lacton (II) über, das beim Erhitzen unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung 2-Oxo-octohydrobenzofuran-3-propionsäure (III) lieferte. Der Sauerstoff kann indessen nicht durch N ersetzt werden, u. die direkte Lactambildung gelang nicht. Wurde jedoch die wss. Lsg. ihres Mg-Salzes in Ggw. von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mit Br oxydiert, so wurde mit 85% Ausbeute 2-Ketocyclohexan- $\alpha$ -glutarsäure (IV) erhalten, die durch Sättigen ihrer alkoh. Lsg. mit  $\text{NH}_3$  fast quantitativ in 2-Oxo-2,3,4,5,6,7-hexahydroindol-3-propionsäure (V) überging. Wird dieses Lactam mit wss. NaOH gekocht, so wird 2-Ketocyclohexan- $\alpha$ -glutarsäure regeneriert. Die Bromierung verläuft je nach den Vers.-Bedingungen sehr verschieden. In Eg.-Lsg. werden 4 H-Atome wegoxydiert u. 3 substituiert zu 4,6,7-Tribrom-2-oxodihydroindol-3-propionsäure (VI). In Eg.-Lsg. mit Zn-Staub reduziert, gibt VI: 4,6-Dibrom-2-oxodihydroindol-3-propionsäure (VII). Deren Na-Salz in wss. Lsg. wird durch Na-Amalgam entbromt unter B. von 2-Oxodihydroindol-3-propionsäure (VIII). Die Verb. ist in sd. W. sl., in k. W. ganz unl., also leicht rein zu erhalten. Bromierung in Eg. führt wieder zu 4,6,7-Tribromderiv. Die Gründe für die Zuschreibung der 4,6-Position sollen später veröffentlicht werden. Für die 7-Stellung sprechen folgende Gründe: Im Gegensatz zu 4 u. 6 wird das 3-Br-Atom durch k. 0,1-n. alkoh. NaOH, mit Zn-Staub in k. Essigsäure, mit w. HJ u. beim Rückflußkochen mit Eg. entfernt. Diese Eigenschaften vertragen sich nur mit N-, 3- oder 7-Stellung. Die 3-Verb. ist genau bekannt u. hat andere Eigenschaften. Am N kann Br nicht sitzen, da es durch k. HJ nicht reduziert wird u. Alkali es nicht als Hyprobromit herausnimmt. Außerdem würde unter den Darst.-Bedingungen (Eg. + HBr!) das an die Iminogruppe fixierte Br an ein C-Atom wandern. Es bleibt also nur 7-Stellung übrig. (Wegen Numerierung des Ringes s. XIII.) — Wird 4,6,7-Tribrom-2-oxodihydroindol-3-propionsäure in Eg.-Lsg. mit Na-Acetat versetzt, so wird HBr abgespalten, u. es entsteht unter B. einer neuen Stickstoffbindung zum C-Atom 7 4,6-Dibrom-2,3-dihydro-2-oxotricycloindol-3-propionsäure (IX). Die Verb. existiert mit offenem oder geschlossenem Pyrrolidonring. Die halogenfreie 2,3-Dihydro-2-oxotricycloindol-3-propionsäure (XI) wird bei Behandlung von 2-Oxodihydroindol-3-propionsäure in essigsaurer Lsg. mit J u.  $\text{HJO}_3$  erhalten. J substituiert dann in 6- u. zuletzt in 4-Stellung. Brom addiert sich nicht an die Stickstoffbindung in diesem Molekül, aber HJ löst die Bindung auf u. bildet 4,6-Dijod-2-oxodihydroindol-3-propionsäure. — Eine um 2 H-Atome ärmere, offene Verb. entsteht auf Zusatz von Jod zu einer Lsg. von 2-Oxodihydroindol-3-propionsäure (VIII) in überschüssiger NaOH. Es ist  $\alpha$ -(2,3-Iminophenyl)-glutarsäure (X). Unter Benutzung von Phenolsulfonphthalein als Indicator wird nur ein COOH titriert. Wird die Verb. geschm., so resultiert unter Verlust von einem  $\text{H}_2\text{O}$  2,3-Dihydro-2-oxotricycloindol-3-propionsäure (XI). Das Carboxyl übt auf Phenolsulfonphthalein in wss. u. alkoh. Lsg. keine Wrkg. aus. Beim Kochen mit Alkali wird die offene Form der 2-Oxodihydroindol-3-propionsäure mit der Bindung vom C-Atom 7 zum Stickstoff (X) regeneriert. Die Stickstoffbindung wird durch HJ leicht gelöst unter Freiwerden von 2 Äquivalenten Jod (quantitativ!), u. 2-Oxodihydroindol-3-propionsäure wird zurückerhalten. Oxydation u. Red. sind umkehrbar. — Alle Deriv. des 2-Oxo- u. Hexahydroindols, die ein in 7 substituiertes Halogenatom oder eine Stickstoffbindung enthalten, lassen eine COOH-Gruppe titrieren, wenn der Pyrrolidonring offen ist. Die sauren Eigenschaften verschwinden jedoch mit dem Schluß des Pyrrolidonrings, was durch B. eines Additionsprod. zwischen COOH u. der CO-Gruppe an 2 erklärt werden muß (XII). Dieser Sechsring ist gegenüber sd. W. u.

Säuren stabil, wird aber durch verd. Alkali leicht geöffnet. — Auch die Addition von Br u. J an 4 u. 6 ändert die Acidität. Die Dibrom- u. Dijodderiv. zeigen nach dem Kochen mit überschüssigem Alkali einen etwas größeren Gehalt an COOH als die nicht halogenierten Verbb. Das Carboxyl, das den Pyrrolidinring bildet, kann also bei der Titration mit nur einem kleinen Prozentsatz seiner Gesamtacidität reagieren. Weiterhin beeinflusst die Addition von Halogenen auch die Reduktionsmöglichkeit der N-Bindung. Während die Red. des halogenfreien Moleküls mit HJ in sd. Essigsäure sehr leicht erfolgt, verlangsamt schon ein Br in 6-Stellung die Auflösung, während das 4,6-Dibromderiv. langes Rückfließkochen erfordert.



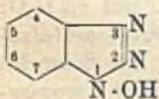
Versuche: Für *o*-Chlorcyclohexanol wird eine neue Darst.-Vorschrift gegeben. Ausbeute 70%. Bei der Darst. des *cyclo*-Hexenoxyds ist zu beachten, daß der App. nach Abdestillieren der 1. Fraktion (—129°) zu trocknen ist, da die Verss. ein absolut W.-freies Material erfordern. — 2-Oxooccthydrobenzofuran-3-propionsäure (III). F. 81°. Ausbeute 70—80%. — Lacton C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (II), Krystalle aus Toluol. F. 199° (Zers.). — 2-Oxooccthydrobenzofuran-3-carbonsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (I). Kp.<sub>30</sub> 199°. — 2-Oxooccthydrobenzofuran-3-carbonsäure, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. F. 120° (Zers.). — Lacton der *o*-Ketocyclohexan- $\alpha$ -glutarsäure durch Erhitzen der rohen Säure auf 200° im Vakuum. Krystalle aus sd. Bzl. Ausbeute ca. 80%. F. 100°. Die Öffnung durch 0,1% NaOH war erst in 4 $\frac{1}{4}$  Stdn. vollständig geworden. — Durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in absol. A. ließ sich Öffnung des Lactons nicht erreichen. Es resultierte der Monoäthylester, Kp.<sub>8</sub> 195 bis 200°, Ausbeute 84%. — *o*-Ketocyclohexan- $\alpha$ -glutarsäure durch Öffnung des Lactons mit 5-n. NaOH. Krystalle aus W. F. 131°. Diäthylester durch Rückflußkochen mit abs. A. + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ohne Lactonbildung. Phenylhydrazon, Krystalle aus Bzl. F. 146°. Es lassen sich zwei COOH titrieren. Pyridazinon, F. 126°, durch Kochen des Phenylhydrazons mit Xylol oder durch Erwärmen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 45°. Krystalle aus Xylol. Läßt ein COOH titrieren. — Hydrazon des *o*-Ketocyclohexan- $\alpha$ -glutarsäureäthylesters, leicht zers. u. l. Krystalle. F. 110°. — 2-Oxo-2,3,4,5,6,7-hexahydroindol-3-propionsäure, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N (V), Krystalle aus W. F. 173°. Bei Verwendung reiner Ketosäure ist die Ausbeute fast quantitativ. — 4,6,7-Tribrom-2-oxodihydroindol-3-propionsäure, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>3</sub> (im Original . . . Br) (VI), Krystalle aus Eg. F. 189°. Aus 84 g 2-Oxo-hexahydroindol-3-propionsäure 90 g. Beim Kochen mit Eg. bzw. bei Behandlung in k. alkoh. Lsg. mit 0,1-n. NaOH wird 1 HBr quantitativ entzogen. Die „Oxydationskraft“ (oxidizing power) wurde durch 5 Min. Rückflußkochen mit KJ u. HCl in Eg. von 100 mg Material bestimmt u. in cem  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausgedrückt. In reinster Form wird die Verb. durch Wiederbromierung von 4,6-Dibrom-2-oxodihydroindol-3-propionsäure (s. u.) in Eg. erhalten. — 4,6-Dibrom-2-oxodihydroindol-3-propionsäure, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub> (VII), aus vorst. Verb. mit Zn-Staub in Essigsäure, wird durch Fällen des Mononatriumsalzes der offenen Pyrrolidonringform (aus dem Rohprod. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), nach dem Lösen in 5-n. NaOH mit HCl rein erhalten. F. 245°. Aus 90 g des Tribromderiv. 55 g. — 4,6-Dibrom-2,3-dihydro-2-oxotricycloindol-3-propionsäure, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub> (IX). Krystalle aus Eg. F. 219°. —  $\alpha$ -(4,6-Dibrom-2,3-iminophenyl)-glutarsäure, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub>, durch Kochen vorst. Verb. mit wss. NaOH (3 Min.). Krystalle. F. 199°, darauf wieder Krystallisation u. Schmelzen bei 219°. — 2-Oxodihydroindol-3-propionsäure, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N (VIII), lange dicke Nadeln aus W. Ausbeute 95%. F. 174°. Löslichkeit: 67 g/l W. bei 100°, 1,2 g/l bei 25°. —  $\alpha$ -(2,3-Iminophenyl)-glutarsäure, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N (X). Darst. s. o. Intermediär bildet sich eine blaue Verb., vermutlich ein Additionsprod. von J an die in 7 substituierte Monojodverb. des Lactams. Sie verschwindet, wenn alles Alkali zugesetzt u. das J gel. ist. Ausbeute 80—90%. Krystalle aus W. F. 199°. Die „Oxydationskraft“ ist 9,0 cem. 2 J werden freigemacht. — 2,3-Dihydro-2-oxotricycloindol-3-propionsäure (XI). Der Ringschluß wird am besten durch Erhitzen vorst. Verb. mit Essigsäureanhydrid erzielt. Durch Kochen mit W. oder verd. Säure tritt kein Ringschluß ein. Ebensovienig läßt sich der geschlossene Ring dadurch öffnen. Krystalle aus W. mit  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O: C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3,5</sub>N, F. 90°. Nach dem Trocknen bei 100°: C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, F. 116°. —  $\alpha$ -(4-Jod-2,3-iminophenyl)-glutarsäure, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NJ. Krystalle aus W. F. 162°. Die Schmelze erstarrt wieder u. zers. sich bei 250°. — 6-Jod-2,3-dihydro-2-oxotricycloindol-3-propionsäure, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NJ, durch Kochen der wss. Lsg. der offenen Pyrrolidonringform. Haarfeine Nadeln, wl. in W. F. 251°. — 6-Jod-2-oxodihydroindol-3-propionsäure aus beiden vorst. Verb. durch Kochen der Eg.-Lsg. mit KJ, HCl u. gelbem P. Tafeln oder Nadeln, F. 172°. —  $\alpha$ -(4,6-Dijod-2,3-iminophenyl)-glutarsäure, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NJ<sub>2</sub>, flache Krystallblätter, F. 252°. — Einige als Nebenprod. bei der Darst. der Monojodverb.

erhaltene Krystalle mit 36,8% J u. auffallend hoher „Oxydationskraft“ (9 ccm statt 6 waren vielleicht ein Jodosderiv. Die Konstitution wurde nicht näher untersucht. — 4,6-Dijod-2,3-dihydro-2-oxotricycloindol-3-propionsäure,  $C_{11}H_7O_3NJ_2$ , aus vorst. Verb. durch kurzes Kochen in Eg.-Lsg. + etwas konz.  $H_2SO_4$  (10 Min.). Lange Krystalle, F. 242°. — 4,6-Dijod-2-oxo-2,3-dihydroindol-3-propionsäure,  $C_{11}H_9O_3NJ_2$ , aus vorst. Verb. durch Kochen mit KJ, HCl u. gelbem P in Eg. Ovale Tafeln. F. 244°. Obwohl die Stickstoffbindungsform des 4,6-Dijodderiv. mit offenem Pyrrolidonring existieren kann, fällt dies Deriv. nach Öffnung der Stickstoffbindung beim Ansäuern der Na-Salzlsg. mit geschlossenem Pyrrolidonring aus. Die Verb. bildet ein wl. Na-Salz bei Zusatz zu  $Na_2CO_3$ -Lsg. u. Erhitzen. Nach dem Erkalten krystallisiert das Mono-Na-Salz der offenen Pyrrolidonringform aus. Es verhält sich gegenüber Phenol-sulfonphtalein neutral. — Die Ergebnisse der Carboxyltitration der 2-Oxodihydroindol-3-propionsäure u. ihrer Derivv. werden in einer Tabelle, direkt u. zurücktitriert, zusammengestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1384—1401. Rochester [Minnesota], The Mayo Foundation.) HARMS.

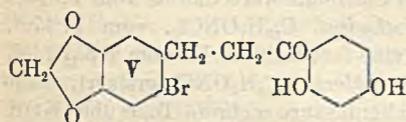
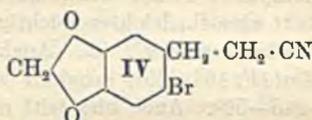
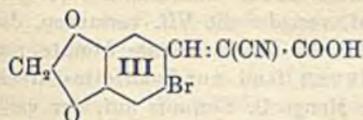
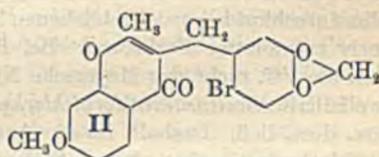
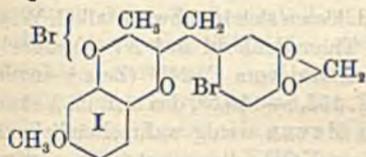
Winifred Maude Collar und Sydney Glenn Preston Plant, *Derivate des Tetrahydrocarbazols*. V. Carbonsäuren. (IV. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1503; C. 1924. II. 1347.) Vff. beschreiben die vier isomeren Carbonsäuren des Tetrahydrocarbazols, welche das Carboxyl am Benzolkern tragen. Die aus cyclo-Hexanon mit o- u. p-Hydrazinbenzoesäure entstehenden Hydrazone verlieren  $NH_3$  u. liefern Tetrahydrocarbazol-8- u. -6-carbonsäuren, während das Hydraton der m-Hydrazinbenzoesäure, analog zur Rk. gebracht, ein Gemisch der 5- u. 7-Carbonsäuren bildet. Die Konst. der vier Säuren folgt aus der Tatsache, daß sie bei der Dest. mit Natronkalk leicht Tetrahydrocarbazol geben.

Versuche. p-Hydrazinbenzoesäure gibt mit cyclo-Hexanon cyclo-Hexanon-p-carboxyphenylhydrazon,  $C_{13}H_{16}O_2N_2$ , aus Eg., F. 236° (Zers.). Beim Erwärmen mit  $H_2SO_4$  hieraus Tetrahydrocarbazol-6-carbonsäure,  $C_{13}H_{13}O_2N$ , aus verd. A., F. 282°, Methylester,  $C_{14}H_{15}O_2N$ , aus verd. Eg., F. 158°, Äthylester, aus verd. A., F. 119°. Wie oben aus o-Hydrazinbenzoesäure cyclo-Hexanon-o-carboxyphenylhydrazon,  $C_{13}H_{16}O_2N_2$ , aus Bzl., F. 162° u. weiter Tetrahydrocarbazol-8-carbonsäure,  $C_{13}H_{13}O_2N$ , aus Bzl., F. 203°, Methylester,  $C_{14}H_{15}O_2N$ , aus Methylalkohol, F. 124°, Äthylester, aus verd. A., F. 76°. Ferner aus m-Hydrazinbenzoesäure cyclo-Hexanon-m-carboxyphenylhydrazon,  $C_{13}H_{16}O_2N_2$ , aus verd. A., F. 176° (Zers.). Hieraus ein Gemisch der Tetrahydrocarbazol-5- u. 7-carbonsäuren, welche sich durch fraktionierte Krystallisation trennen lassen. Säure I,  $C_{13}H_{13}O_2N$ , aus Eg., F. 287°, Methylester, aus Methylalkohol, F. 155°, Äthylester, aus verd. A., F. 146° u. Säure II, aus Eg., F. 210°, Methylester, aus verd. A., F. 93°. Säure I bildet das Hauptprod. der Rk. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 808—10. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) TAUBE.

J. Booy und J. W. Dienske, *Über 6-Chlor(Brom)-benzazimidol*. 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol. 1,4-Dichlorbenzol bei 0° in 5 Teilen konz.  $HNO_3$  lösen, eine Stde. bei Zimmer-temp. stehen lassen. Aus A., F. 53°. — 6-Chlorbenzazimidol oder 6-Chlor-1-oxy-1,2,3-benzotriazol,  $C_6H_4ON_3Cl$  (nach nebenst. Formel). Aus dem vorigen mit 3 Moll.  $N_2H_4$ -Hydrat in absol. A. (Rohr, 100°, 6 Stdn), gebildetes Hydrazinsalz (Nadeln) mit verd.  $H_2SO_4$  zerlegen. Nadeln aus verd. A., F. 195° (Zers.), explodiert beim Erhitzen auf Porzellan, wl. in k., zl. in h. W., ll. in A., Ä., wl. in  $CS_2$ , Bzl., Chlf., swl. in PAe. Na-, K-, Ba-, Ag-Salz farblos, letzteres wl. in W., explodiert beim Erhitzen, Cu-Salz gelbbraun. — 1,4-Dibrom-2-nitrobenzol. Wie oben, aber 2 Stdn. kochen. Aus A., F. 84°. — 6-Brombenzazimidol,  $C_6H_4ON_3Br$ , fast farbloses Prod. aus verd. A., F. 187° (Zers.), sonst dem Cl-Deriv. gleich. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 449—51. Leiden, Univ.)



**Wilson Baker**, *Synthese des 7-Methoxy-3-[6'-bromhomopiperonyl]-2-methyl-1,4-benzopyrons*. BAKER u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 127. 1424; C. 1925. II. 2056) haben das Dibromid des 7-Methoxy-3-homopiperonyl-2-methyl-1,4-benzopyrons (I) beschrieben u. gezeigt, daß die Verb. beim Kochen mit A. das 6-Bromhomopiperonylderiv. II liefert. Um die hieraus gezogenen Schlüsse zu stützen, hat Vf. II synthetisiert. 6-Brompiperonal kondensiert sich leicht mit Cyanessigester bei Ggw. von Piperidin, u. der entstehende Ester gibt bei der Verseifung 6-Brompiperonylidencyanessigsäure (III). Die Red. mit Na-Amalgam eliminiert jedoch Br u. liefert  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -piperonylpropionsäure.  $\beta$ -Piperonylpropionsäurenitril gibt bromiert das  $\beta,6$ -Brompiperonylpropionsäurenitril (IV) u. weiter durch Kondensation mit Resorcin 6'-Bromhomopiperonylresacetophenon (V), welches durch Acetylierung, Verseifung u. Methylierung das Chromon II liefert.



**Versuche.** 6-Brompiperonal u. Cyanessigester geben in A. mit Piperidin 10 Min. erhitzt u. das Reaktionsprod. mit NaOH verseift 6-Brompiperonylidencyanessigsäure,  $C_{11}H_9O_4NBr$  (III), aus viel A., F. ca.  $300^\circ$  (Zers.).  $\beta$ -Piperonylpropionsäurenitril liefert in Eg. bromiert  $\beta,6$ -Brompiperonylpropionsäurenitril,  $C_{10}H_9O_2NBr$  (IV), aus A., F.  $81^\circ$ . Bei längerem Stehen der Reaktionslg. entsteht leicht  $\beta,6$ -Brompiperonylpropionamid,  $C_{10}H_{10}O_3NBr$ , aus A., F.  $151^\circ$ . IV bildet mit Resorcin in absol. Ä. mit  $ZnCl_2$  u. HCl kondensiert 6'-Bromhomopiperonylresacetophenon,  $C_{16}H_{13}O_5Br$  (V), aus verd. Eg., F.  $163^\circ$ . V liefert in Essigsäureanhydrid mit Na-Acetat 36 Stdn. auf  $180^\circ$  erhitzt ein Öl, welches mit Alkali verseift u. mit Dimethylsulfat methyliert 7-Methoxy-3-(6'-homopiperonyl)-2-methyl-1,4-benzopyron (II) gibt. Aus A., F.  $206-207^\circ$ , keine Depression mit dem früher (l. c.) beschriebenen Prod. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1074-76. Manchester, Univ.)

TAUBE.

**Leopold Schmid und Burkhard Becker**, *Kondensation von 2-Aminopyridin mit Thiophosgen*. (Vgl. SCHMID u. BANGLER, S. 426.) Vff. haben versucht, aus 2-Aminopyridin u.  $CSCl_2$  das 2-Pyridylsenföf darzustellen, erhielten jedoch nur Di-[2-pyridyl]-thioharnstoff,  $C_{11}H_{10}N_4S$ . Man kann die Komponenten in Bzl. aufeinander wirken lassen (Kühlung). Besser überschichtet man die Chlf.-Lsg. des  $CSCl_2$  mit der wss. Lsg. von Aminopyridinhydrochlorid, gibt nach u. nach die zur Neutralisation erforderliche Menge verd. NaOH zu u. schüttelt noch 1 Stde. Krystalle aus Bzl. PAe., F.  $163^\circ$ , ident. mit einem aus 2-Aminopyridin u.  $CS_2$  dargestellten Präparat. Wird durch Erhitzen mit  $H_3PO_4$  (D. 1,7) in 2-Aminopyridin,  $CO_2$  u.  $H_2S$  zerlegt. — Di-[2-pyridyl]-harnstoff. 1. Aus dem vorigen mit  $HgO$  in sd. A. 2. Aus 2-Aminopyridin u. Harnstoff ( $180-185^\circ$ , 3 Stdn.), in W. gießen. Krystalle aus Bzl.-PAe., F.  $175^\circ$ . — 2-[Benzolsulfamino]-pyridin,  $C_{11}H_{10}O_2N_2S$ . Aus 2-Aminopyridin, Benzolsulfochlorid u.  $12\%_{ig}$  KOH, schließlich mit HCl fällen, mit Ä. extrahieren. Krystalle aus Bzl., F.  $172,5^\circ$ , ll. in Alkalien. (Monatshefte f. Chemie 46. 671-74. 1925.) LINDENBAUM.

**Ernst Späth** und **Hans Spitzer**, *Zur Kenntnis der Chloride einiger einfacher Pyridin- und Chinolincarbonsäuren*. Die von MEYER (Monatshefte f. Chemie 22. 109 [1901]) über Pyridincarbonsäurechloride gemachten Angaben konnten fast durchweg nicht bestätigt werden. Die Darst.-Methode wich nur darin ab, daß das von Thionylchlorid befreite Rohprod. im Vakuum dest. oder sublimiert wurde, um Einw. feuchter Luft auszuschalten. Aus *Picolinsäure* wurde bei längerer Einw. ungereinigten Thionylchlorids eine *Monochlorpicolinsäure* erhalten, in der die Stellung des Cl nicht ermittelt wurde. Bei Einw. von durch Dest. über Wachs gereinigtem Thionylchlorid entstand bei Einhaltung bestimmter Bedingungen *Picolinsäurechlorid* vom F. 45—47° unter Grünfärbung (MEYER, l. c., F. 220°). Ein *Chloridchlorhydrat* trat auch bei Änderung der Darst.-Methode nicht auf. *Picolinsäurechlorid* geht beim Erwärmen ziemlich leicht in grüne Rk.-Prodd. über, die z. T. mit überdest. Die bei der Darst. u. Dest. des Picolinsäurechlorids zurückgebliebenen Zers.-Prodd. lösten sich in schwach alkal. W. mit intensiv rotvioletter Farbe auf. Bei Einw. vor Thionylchlorid auf *Nicotinsäure* erhielten die Vff. nicht das Meyersche Nicotinsäurechlorid vom F. 245° (Zers.), sondern unzweifelhaft *Nicotinsäurechloridchlorhydrat* vom F. 155,5—156,5°, das sich im Vakuum unzers. dest. ließ. Deshalb ist die Annahme von MEYER wenig wahrscheinlich, daß das Chlorhydrat schon beim Stehenlassen über KOH dissoziiert. In geringer Menge tritt eine fl., leichter flüchtige Verb. auf, von der die Vff. vermuten, daß sie freies *Nicotinsäurechlorid* ist. Auch das *Chlorid der Isonicotinsäure* konnte nur als *Chlorhydrat* (F. 164—65°) erhalten werden. MEYER fand nur Isonicotinsäurechlorid vom F. 245—50°. Auch hier tritt eine geringe Menge fl. Vorlaufs auf, der vielleicht das freie Chlorid ist. — An Stelle des Meyerschen Cinchoninsäurechlorids vom F. 190° erhielten die Vff. nur *Cinchoninsäurechloridchlorhydrat*,  $C_{10}H_7ONCl_2$ , vom F. 170°. Wird diese Verb. im Vakuum dest., so liefert sie eine fast farblose Fl. vom Kp.<sub>12</sub> 148°, die zu bei 68° schm. Krystallen von *Cinchoninsäurechlorid*,  $C_{10}H_6ONCl$ , erstarrt. Läßt man das Einw.-Prod. von Thionylchlorid auf Cinchoninsäure mehrere Tage über KOH stehen, so erhält man nicht die Meyersche Verb. vom F. 190°, sondern nur das *Chlorhydrat der Cinchoninsäure* mit spurenweisem Gehalt an Cinchoninsäurechlorid. Auf Grund der beträchtlichen Abweichungen von den Resultaten MEYERS nehmen die Vff. an, daß entweder zwei verschiedene Typen dieser Säurechloride vorliegen (vgl. Chinaldinsäurechlorid: MEYER, Monatshefte f. Chemie 25. 1199 [1904] u. BESTHORN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2127 [1905]) oder daß MEYER die Chlorhydrate der Säuren vorgelegen haben. Eventuell könnten auch Polymerisationen eingetreten sein.

**Versuche:** *Chlorpicolinsäurechlorid* aus der Einw. handelsüblichen Thionylchlorids auf Picolinsäure (2 Stdn. Kochen), fast farblose, eisblumenartige Krystalle, F. 41—42° (ob ganz rein?), Kp.<sub>12</sub> 159—60°. *Chlorpicolinsäure*,  $C_6H_4O_2NCl$ , Krystalle aus h. W., F. 180° (Zers.) im evakuierten Röhrchen; wl. in W.. *Methylester*, F. 47°, *Amid*, F. 152—53°. *Nicotinsäure*, durch Oxydation von Nicotin mit  $KMnO_4$  erhalten, hatte F. 236—37° (korr.). (WEIDEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 2004 [1879]: 228 bis 29°; CAMPS, Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 240. 353 [1902]: 232°). *Isonicotinsäure* nach PINNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1227 [1900] erhalten, zeigte F. 315—16° (geschlossene Capillare). *Nitril*, F. 79°. *Platinsalz*,  $(C_6H_5O_2N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ , letzteres entweicht bei 100° im Vakuum. Orangegelbe, glänzende Krystalle. Bei 230—33° Bläschenbildung, bei 250—55° durchscheinende Schmelze, bei 260—65° Zers. Geschwindigkeit des Erhitzens beeinflußt den Zers.-Punkt merklich; *Amid*: F. 155° aus Bzl. — *Cinchoninsäurechlorid* war nach zweimonatigem Stehen in evakuiertem Gefäß unverändert. Das aus 4-tägigem Stehen von Cinchoninsäurechloridchlorhydrat über KOH im Exsiccator resultierende *Cinchoninsäurechlorhydrat* hatte F. 197 bis 98°, bei 193° Erweichen. (MEYER: 190°.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1477—86. Wien, Univ.)

HARMS.

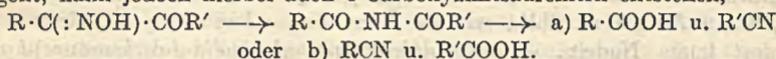
**Hanns John**, *Chinolinderivate*. V. 2-Phenyl-4-aminochinolin. (IV. vgl. Ber.

Dtsch. Chem. Ges. 59. 722; C. 1926. I. 3155.) *2-Phenyl-4-aminochinolin* wurde nach CURTIUS erhalten u. das *Jodmethylat*, *Jodäthylat*, *Formyl-*, *Diacetyl-*, *Benzoyl-*, *Methylen-* u. *Benzylidenderiv.* hergestellt.

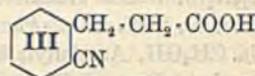
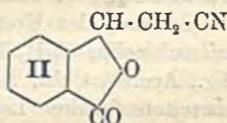
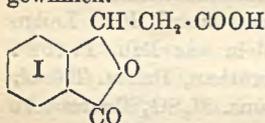
Versuche. (Mitbearbeitet von **Viktor Großmann** u. **Viktor Fischl**.)  
*2-Phenylchinolin-4-carbonsäurehydrazid*,  $C_{16}H_{13}ON_3$ , lange Nadeln aus absol. A., F. 222°, ll. in Aceton u. Chlf., wl. in Ä. u. Bzl. Aus 14 g Äthylester 13,1 g. *Chlorhydrat* kurze Nadeln. — *Benzyliden-[2-phenylchinolin-4-carbonsäure]-hydrazid*,  $C_{23}H_{17}ON_3$ , aus vorst. Verb. mit Benzaldehyd in absol. A. (6 Stdn. Kochen), lange nadelförmige Krystalle aus A., F. 203°, ll. in  $CH_3OH$ , Chlf., Bzl.; wl. in  $CCl_4$ , unl. in Ä. — *2-Phenyl-4-carbonsäureazid*,  $C_6H_5 \cdot C_6H_5N \cdot CON_3$ , aus dem Hydrazid u.  $\frac{1}{2}$ -n.  $NaNO_2$ -Lsg. bei  $-3^\circ$ , aus 10 g 9,13 g. Nadeln aus der 100-fachen Menge PAc., F. 87° (Zers.). Gegen W. sehr beständig, in Ä. wl. — *2-Phenyl-4-chinolyurethan*,  $C_{18}H_{16}O_2N_2$ , aus vorst. Verb. durch Kochen mit A. ( $1\frac{1}{2}$  Stdn.). Aus 10 g 10 g. Prismen aus 96%ig. A., F. 109°, ll. in Aceton,  $CCl_4$  u. Bzl., schwerer in Ä. *Chlorhydrat*: Nadeln. — *2-Phenyl-4-chinolyisocyan säureester*,  $C_{16}H_{10}ON_2$ , durch 3-std. Erhitzen des Azids in trockenem Bzl. Aus 10 g 8,2 g. Krystalle aus Bzl., F. 231°. Ll. in Bzl., weniger in Ä. u. Chlf., swl. in  $CCl_4$ , unl. in W.,  $CH_3OH$  u. A. Wird durch Kochen mit W., Kalilauge oder A. nicht verseift. 30%ig. alkoh. Kalilauge verseift (8 Stdn. Kochen) zu *2-Phenyl-4-aminochinolin*. — *N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinoly)-harnstoff*,  $C_{31}H_{22}ON_4$ , durch Rückflußkochen des Azids mit 1:2 verd. HCl. Aus 2 g 1,3 g. Starke Prismen aus A., F. 273°, ll. in h. W. u. Bzl., wl. in Ä., Chlf. u.  $CCl_4$ . — *2-Phenyl-4-aminochinolinchlorhydrat*,  $C_{15}H_{13}N_2Cl$ , durch Rückflußkochen (8 Stdn.) des Urethans mit konz. HCl. Lange Nadeln, F. 272°. — *2-Phenyl-4-aminochinolin*,  $C_{15}H_{12}N_2$ , Nadeln aus Bzl., F. 168°. Ll. in  $CH_3OH$ , A., Amylalkohol, Eg., Aceton, Chlf., Tetrachloräthan, Bzl. u. Toluol, fast unl. in Bzn. u. PAc. Die k. bereitete farblose Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  fluoresciert intensiv violett. Kochen oder Verdünnen läßt die Fluorescenz verschwinden. Zusatz von  $HNO_2$  oder  $HNO_3$  färbt die Lsg. braunrot; mit W. schlägt die Farbe dann in Gelb um. Die nachfolgenden Derivv. fluorescieren unter denselben Bedingungen in der gleichen Weise. *Nitrat*, lange Nadeln, F. 206°, ll. in W., fast unl. in k. verd.  $HNO_3$ , *Platinsalz*,  $C_{15}H_{15}N_2Cl_6Pt$ , lange, schwach gelbe Nadeln, F.  $> 270^\circ$ , wl. in verd. HCl, *Jodmethylat*,  $C_{16}H_{15}N_2J$ , im Einschlußrohr bei  $140-50^\circ$  (12 Stdn.). Rhomb. Krystalle aus absol. Methylalkohol, die bei  $274^\circ$  zu einer roten Fl. schm. Ll. in  $CH_3OH$ , wl. in A., unl. in Ä., Chlf.,  $CCl_4$  u. Bzl. *Jodäthylat*,  $C_{17}H_{17}N_2J$ , im Einschlußrohr bei  $200-210^\circ$  (12 Stdn.). Prismen aus absol. A., F. 244°, ll. in  $CH_3OH$ , A. u. Chlf., unl. in Ä. u. Bzl. — *2-Phenyl-4-[formylamino]-chinolin*,  $C_{16}H_{12}ON_2$ , durch Kochen mit 25%ig. Ameisensäure (D. 1,06) (18 Stdn.). Starke nadelförmige Krystalle aus 1 Teil absol. A. + 3 Teilen trockenem Bzl., F. 275° (Zers.), sl. in W., verd. u. konz.  $CH_3OH$  u. A., wl. in Aceton,  $CCl_4$  u. Xylol, fast unl. in A., Methyläthylketon, Chlf. u. W. — *2-Phenyl-4-[acetylamino]-chinolin*,  $C_{17}H_{14}ON_2$ , durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (5 Stdn.), Prismen aus 96%ig. A., F. 108°. Ll. in Aceton u. Bzl., weniger in A., Ä.,  $CCl_4$ , swl. in W. *2-Phenyl-4-[diacetylamino]-chinolin*,  $C_{19}H_{16}O_2N_2$ , aus vorst. Verb. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (6 Stdn.). Rhomb. Krystalle aus absol. A., F. 117°. Ll. in Ä., Chlf., Bzl., weniger in A., swl. in W. — *2-Phenyl-4-[benzoylamino]-chinolin*,  $C_{22}H_{16}ON_2$ , 3 Stdn. Kochen mit  $C_6H_5COCl$  in Bzl., Nadeln aus 70%ig. A. u. dann Bzl., F. 182°, ll. in absol. A., Ä., Chlf., Bzl., in  $CCl_4$  wl. — *2-Phenyl-4-[methylenamino]-chinolin*,  $C_{16}H_{12}N_2$ , durch Kochen mit 40%ig. Formalin (24 Stdn.), sehr große oktaedr. Krystalle, F. 188°. Aus 2,2 g 1,4 g. Ll. in A., wl. in Chlf., unl. in Ä. u. Bzl. — *2-Phenyl-4-[benzylidenamino]-chinolin*,  $C_{22}H_{16}N_2$ , 12 Stdn. Kochen mit Benzaldehyd in absol. A. Krystalle aus Bzl., F. 266°, aus 2,2 g 0,75 g. Ll. in A. u. Bzl., wl. in Chlf., unl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1447—52. Prag, Dtsch. Hyg. Inst.) HARMIS.

**George Alfred Edwards**, *Synthetische Arbeiten über die Isochinolinalkaloide*. II. Eine Methode zur Ringöffnung cyclischer Ketone. (I. vgl. S. 428.) Angestrebt wurde

die Synthese von Deriv. der  $\beta$ ,*o*-Cyanphenylpropionsäure u. des *o*-Carboxyphenylacetonitrils, um von hier aus zu zehngliedrigen Ringen des Kryptopintypus zu gelangen. 1-Nitroso- $\beta$ -naphthol liefert als Benzol- oder Toluolsulfonylderiv. bei der Hydrolyse mit w. Alkali Benzoesäure u. *o*-Cyanzimsäure vom F. 137°. Wie aus folgender Gleichung hervorgeht, kann jedoch hierbei auch *o*-Carboxyzimsäurenitril entstehen,



Zur Entscheidung der Frage wurde *o*-Carboxyzimsäurenitril synthetisiert. Phthalylessigsäure liefert elektrolyt. reduziert Phthalidessigsäure (I) u. diese über das Säurechlorid *Phthalidacetamid*, welches in Xylol mit  $P_2O_5$  erhitzt *Phthalidacetonitril* (II) u. weiter durch alkal. Verseifung u. Erhitzen des Na-Salzes im Vakuum *o*-Carboxyzimnitril gibt. Werden die Acylderiv. des 1-Nitroso- $\beta$ -naphthols kurze Zeit auf 140° erhitzt, so entsteht bei obiger Rk. eine *o*-Cyanzimsäure vom F. 255—256°. Da beide Isomeren bei der elektrolyt. Red.  $\beta$ -*o*-Cyanphenylpropionsäure (III) liefern, liegt geometr. Isomerie vor. Vf. schlägt für die Säure vom F. 137° den Namen *o*-Cyan-*allo*-zimsäure vor. Da in obiger Rk. das Nitrosophenol in der Oximform reagiert, versucht Vf. Verb. mit der Gruppe  $-CH_2 \cdot C=O$  über ihre Isonitrosoderiv. mit Säurechloriden analog zur Rk. zu bringen. Hydrindon gibt so *o*-Carboxyphenylacetonitril, die 5,6-Dimethoxy- u. 5,6-Methyldioxyhydrindone die entsprechenden Cyanosäuren. Mit Thionylchlorid lassen sich hieraus die Säurechloride u. weiter die Ester, Amide u. substituierten Amide gewinnen.



**Versuche.** Aus 1-Nitroso- $\beta$ -naphthol u. Benzolsulfochlorid *Benzolsulfonyl-1-nitroso- $\beta$ -naphthol*,  $C_{16}H_{11}O_4NS$ , aus wenig Aceton, F. 124—125° (Zers.), über den F. erhitzt entsteht ein Isomeres vom F. 141°. Die Verseifung mit 8% NaOH bei 60° liefert *o*-Cyan-*allo*-zimsäure,  $C_{10}H_7O_2N$ , aus W., F. 137° u. aus dem zweiten Isomeren *o*-Cyanzimsäure, aus Eg., F. 256°. Aus dem Toluolsulfonylderiv. des Nitrosonaphthols läßt sich ebenfalls die Allosäure gewinnen. Beide Säuren geben 2 Stdn. mit 10% Alkali gekocht *o*-Carboxyzimsäure vom F. 182°, sowie bei der elektrolyt. Red. in  $Na_2CO_3$ -Lsg.  $\beta$ -*o*-Cyanphenylpropionsäure,  $C_{10}H_9O_2N$  (III), aus W., F. 127°. Phthalylessigsäure gibt in alkal. Lsg. elektrolyt. reduziert Phthalidessigsäure vom F. 151°, welche mit Thionylchlorid über das Säurechlorid u. nachfolgender Behandlung mit  $NH_3$  *Phthalidacetamid*,  $C_{10}H_9O_2N$ , aus Chlf., F. 182—183° liefert. Aus dem Amid durch Kochen mit  $P_2O_5$  in Xylol *Phthalidacetonitril* (II), F. 111° u. weiter durch alkal. Verseifung u. Erhitzen des Na-Salzes auf 200° (10 Min.) *o*-Carboxyzimsäurenitril,  $C_{10}H_7O_2N$ , aus W., F. 169 bis 172°. Ferner aus 2-*i*-Nitroso-1-hydrindon *o*-Carboxyphenylacetonitril, aus W., F. 126°, 2-Carboxy-4,5-dimethoxyphenylacetonitril, F. 166—167° u. 2-Carboxy-4,5-methyldioxyphenylacetonitril, F. 195°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 813—17. London, Kings Coll.)

TAUBE.

**Frederic Barry Kipping und William Jackson Pope, Herstellung und Auflösung des *dl*-*cis*-2,5-Dimethylpiperazins.** POPE u. READ (Journ. Chem. Soc. London 105. 219; C. 1914. I. 988) haben das  $\beta$ -2,5-Dimethylpiperazin von STOEHR (Journ. f. prakt. Ch. 47. 494 [1893] u. 55. 49 [1897]) als *cis*-2,6-Dimethylpiperazin angesprochen. Vff. widerlegen diese Auffassung, indem sie die nach STOEHR hergestellte Verb. durch Kondensation mit *d*-Oxymethylencampher auflösen u. als *dl*-*cis*-2,5-Dimethylpiperazin identifizieren.

**Versuche.** Das nach STOEHR hergestellte Dimethylpiperazin liefert nach SCHOTTEN-BAUMANN benzyliert *dl*-1,4-Dibenzoyl-*cis*-2,5-dimethylpiperazin, aus A., F. 145—146°. (Mit dem Dibenzoylderiv. von POPE u. READ [l. c.] Depression auf

120—130°.) Ferner *1,4-Di-p-toluolsulfonyl-cis-2,5-dimethylpiperazin*,  $C_{20}H_{20}O_4N_2S_2$ , aus A., F. 146—147° u. *1,4-Di-p-toluolsulfonyl-trans-2,5-dimethylpiperazin*, F. 225° (*1,4-Di-p-toluolsulfonyl-cis-2,6-dimethylpiperazin* schm. bei 89—90°). Das Hydrochlorid der Base gibt in alkoh. KOH mit d-Oxymethylencampher  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht *d-cis-2,5-Dimethylpiperazin-d-bismethylencampher*,  $C_{28}H_{42}O_2N_2$ , aus PAe. mit wenig A., F. 210°,  $[\alpha]_{D}^{20} = +747^\circ$  u. *l-cis-2,5-Dimethylpiperazin-d-bismethylencampher*, F. 176—177°,  $[\alpha]_{D}^{20} = +635^\circ$ . Die akt. Piperazine entstehen hieraus durch Behandeln mit Br als Hydrobromide u. diese liefern benzoyleth *d-* u. *l-1,4-Dibenzoyl-cis-2,5-dimethylpiperazin*,  $C_{20}H_{22}O_2N_2$ ; *d*-Deriv., F. 164—165°,  $[\alpha]_{D}^{161} = +247^\circ$ . (Das *l*-Deriv. konnte nicht analysenrein gewonnen werden.) (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1076—79. Cambridge, Univ.)

TAUBE.

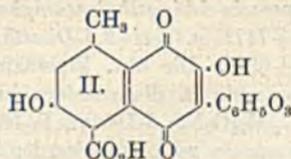
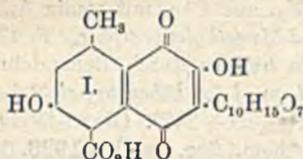
**Renato Angeletti**, *Einige Notizen über Tropacocainhydrochlorid*. Tropacocainhydrochlorid,  $C_{15}H_{19}O_9N \cdot HCl$  bildet weiße Krystallnadeln, F. 271°, sll. in W. Die Lsg. ist farblos, opt. inakt. Das geruchlose, bitter schmeckende Salz erzeugt auf der Zunge Gefühllosigkeit, schwächer u. kürzer dauernd als Cocain, ist l. in den üblichen organ. Flüssigkeiten u. verbrennt ohne Rückstand. Aus der wss. Lsg. fällt KOH die freie Base,  $AgNO_3$  einen weißen Nd., l. in überschüssigem  $NH_3$ ,  $HgCl_2$  einen weißen Nd., l. in HCl,  $J + KJ$  fällt dunkelbraun, MAYERS Reagens amorph weiß, DRAGENDORFFS Reagens orange,  $KMnO_4$  violett,  $PtCl_4$  fällt gelbes Salz, VITALIS Reagens gibt schwache Gelbfärbung, dagegen fallen 5% Boraxlsg., Cu, Pb u. Zn nicht.  $K_2Cr_2O_7$  erzeugt flockigen Nd., l. in der Wärme, krystall. beim Erkalten, KJ gibt nadelförmiges Jodhydrat. Bei der Sterilisierung darf die Temp. 110—115° nicht überschreiten. Angaben über Anwendungsmöglichkeiten. (Boll. Chim. Farm. 65. 296—99. Forli.) GRI.

**J. Aloy, A. Valdiguié und R. Aloy**, *Über Umwandlungen unter dem Einfluß des Lichts in Gegenwart von Uranverbindungen. Charakteristische Reaktionen des Strychnins, Morphins, Kodeins und Formaldehyds*. (Vgl. ALOY u. VALDIGUIÉ, Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1135; C. 1926. I. 589.) Die Unterss. wurden auf einige Alkaloide ausgedehnt. — *Strychnin*. Eine schwefelsaure Lsg. wird von  $UO_3$  oder *Uranylacetat* ohne weiteres nicht verändert, färbt sich aber bei starker Belichtung erst violett, dann kirschrot. Man löst 1 Teil  $UO_3$  oder 2 Teile  $NH_4$ -Uranat in 100 Teilen  $H_2SO_4$ , fügt zu 2 cem dieses Reagens das Alkaloid u. setzt dem Sonnenlicht aus. Oder man verdampft 1 Tropfen 1%ig. Uranylacetatlsg. mit 1 Tropfen Strychninlsg., gibt 2—3 Tropfen  $H_2SO_4$  zu u. belichtet. Empfindlichkeit: 0,01 mg. — *Kodein* u. *Morphin*. Die schwefelsauren Lsgg. werden durch  $UO_3$  zunächst nicht, bei Belichtung tiefblau gefärbt. Die Färbung hält sich im Sonnenlicht mehrere Tage, verschwindet auf Zusatz von W. u. ist besonders intensiv mit Kodein. Uranylacetat wirkt schneller als  $UO_3$ . Außerdem genügt es schon, die Lsg. des ersteren zu belichten, um ihr die Eigenschaft zur Erzeugung der Farbkr. zu erteilen. Diese überraschende Tatsache beruht auf der B. von Spuren *Formaldehyd*. In der Tat gibt eine unbelichtete Uranylacetatlsg. nach Zusatz von Spuren HCHO ebenfalls die Kodeinrk. Reagens: 100 cem 1%ig. Uranylacetatlsg. + 1 cem 1%ig. HCHO-Lsg. Zu 2 cem  $H_2SO_4$  gibt man 3—4 Tropfen Reagens, dann das Alkaloid oder ein Salz desselben; Färbung nach einigen Min. Empfindlichkeit: 0,03 mg. *Dionin* gibt dieselbe Rk.; auch mit *Phenanthren* erhält man Blaufärbung. Man kann das Uranylacetat übrigens durch *Fe-Acetat* ersetzen, welches sogar eine noch intensivere Färbung liefert. Belichtete Fe-Acetatlsg. reagiert ohne HCHO. — Umgekehrt kann die Rk. auch zum Nachweis von HCHO dienen. Zu 2 cem  $H_2SO_4$  gibt man 2—3 Tropfen 1%ig. alkoh. Kodeinlsg. u. 1 Tropfen 1%ig. Uranylacetat oder Fe-Acetatlsg.; nach Zusatz von 1 Tropfen verd. HCHO-Lsg. erscheint sofort die Blaufärbung. Empfindlichkeit: 0,001 mg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 792—95.)

LINDENBAUM.

**Ed. Justin-Mueller**, *Cochenille und Kermes*. Diese beiden Farbstoffe, welche früher für ident. gehalten wurden, unterscheiden sich insofern, als Färbungen mit

*Kermes* gegen alkal. Agentien, z. B. ammoniakal. werdenden Schweiß in Ggw. von NaCl, viel weniger empfindlich sind als solche mit *Cochénille*, welche bald blau u. schließlich schwarz werden. Die Formeln der *Carminsäure* (I.) u. der *Kermessäure* (II.) unterscheiden sich nur durch den in Stellung 3 des  $\alpha$ -Naphthochinonmol. befindlichen Rest,

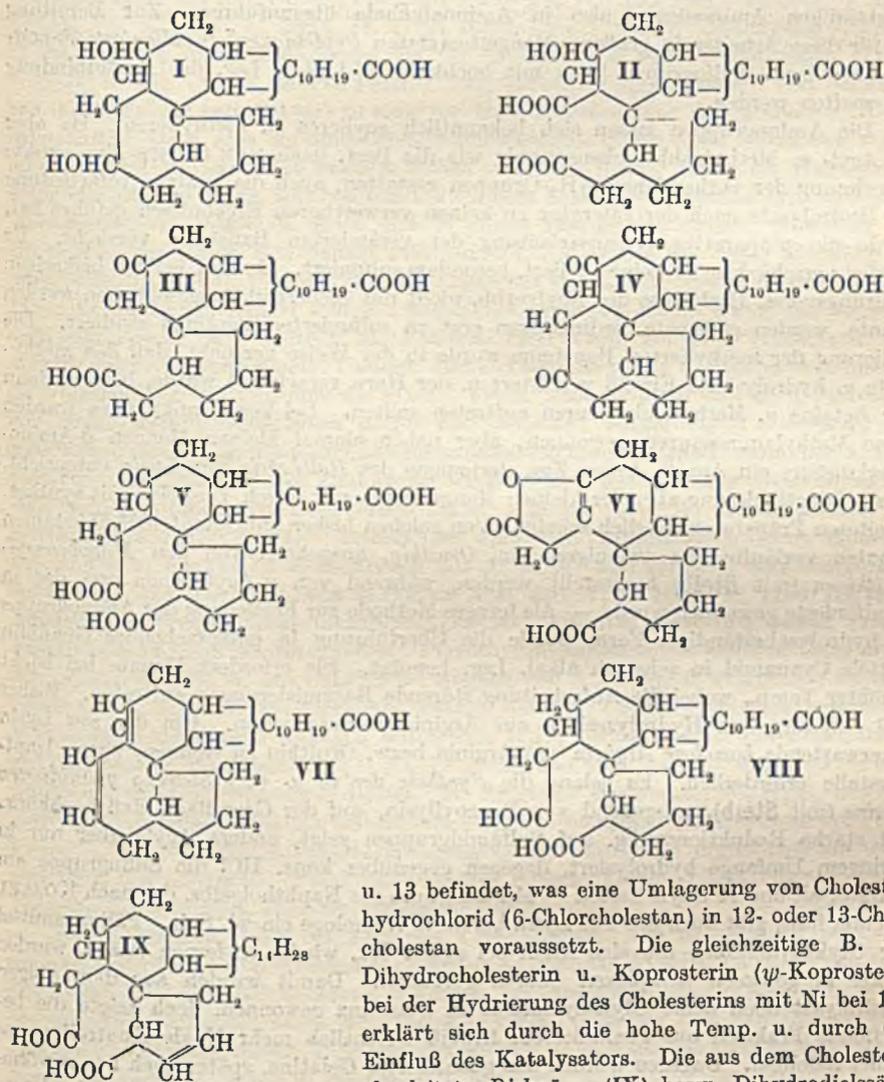


der wahrscheinlich bei I. Polyoxynaphthalin-, bei II. Polyoxybenzolstruktur besitzt. Die verschiedenen färber. Eigenschaften beider Farbstoffe müssen in der Verschiedenheit dieser beiden Reste begründet liegen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 791 bis 792.)  
LINDENBAUM.

**A. Windaus, Über stereochemische Umlagerungen in der Gruppe des Cholesterins und der Gallensäuren.** Die Isomerie der bei der Red. des Cholesterins  $C_{27}H_{40}O$  entstehenden beiden gesätt. Verb.  $C_{27}H_{48}O$ , der Dihydrocholesterins u. des Koprosterins, ist im ster. Bau des Kohlenstoffskeletts begründet, denn auch die den beiden Alkoholen entsprechenden Stammkohlenwasserstoffe  $C_{27}H_{48}$ , das Cholestan u. Koprostan, sind ebenfalls voneinander verschieden. Bei der Oxydation dieser beiden KW-stoffe entstehen zwei isomere Monocarbonsäuren  $C_{24}H_{40}O_2$ ; aus Cholestan die *Allocholansäure*, aus Koprostan die *Cholansäure*. Die bisher bekannten Gallensäuren leiten sich alle von der dem Koprostan zugehörigen Cholansäure ab. Beim Abbau der *Hyodesoxycholsäure*  $C_{24}H_{40}O_4$  (I) aus Schweinegalle finden Umlagerungen von der Cholansäurereihe in die Allocholansäurereihe statt. Die Erkenntnis der Hyocholsäure als 3,13-Dioxycholansäure u. die Tatsache, daß solche stereochem. Umlagerungen von einer bestimmten Lokalisation der umlagerungsfähigen Gruppe zwischen Carboxyl u. Carbonyl abhängen, macht es wahrscheinlich, daß die Stereoisomerie zwischen Cholansäure u. Allocholansäure auf der verschiedenen ster. Anordnung der Substituenten am C-Atom 1 beruht u. führt zum Schluß, daß die beiden kondensierten Hydrobenzolringe I u. III in der Cholsäure in der Art des cis-Dekalins, im Cholesterin in der Art des trans-Dekalins miteinander verknüpft sind, u. daß sich der biolog. wichtige Übergang von der einen in die andere Reihe als Umlagerung eines trans-Dekalins in ein cis-Dekalinderiv. darstellt. Der umgekehrte Vorgang, der die cis- in die trans-Form umlagert, findet beim Übergang der  $\alpha$ -Hyodehydrodesoxycholsäure in das  $\beta$ -Isomere statt.

*Hyodesoxycholsäure*,  $C_{24}H_{40}O_4$  (I), verwandelt sich über eine *Hyocholadiensäure*,  $C_{24}H_{38}O_2$  (VII), in Cholansäure, besitzt also dieselbe Struktur wie diese. Mit NaOBr gibt sie eine *Oxylithobilansäure*,  $C_{24}H_{38}O_7$  (II), die mit Eg. + HJ in Lithobilansäure,  $C_{24}H_{38}O_6$ , übergeht. Oxylithobilansäure gibt mit  $CrO_3$  Oxolithobilansäure u. diese unter Abspaltung von  $CO_2$  leicht eine *Ketodicarbonsäure*,  $C_{23}H_{36}O_5$  (III). Sie ist also eine  $\beta$ -Ketosäure. Hyodesoxycholsäure verwandelt sich mit  $CrO_3$  in  $\alpha$ -Hyodehydrodesoxycholsäure (IV), die sich leicht in die der Alloreihe zugehörige  $\beta$ -Form umlagert. Letztere gibt mit NaOBr eine *Oxostadensäure*,  $C_{24}H_{38}O_7$  (V). Die Kombination der Beobachtungen an der Oxylithobilansäure u. Oxostadensäure beweist die 3-Stellung der einen Hydroxylgruppe. Beim Erhitzen der Oxostadensäure auf  $250^\circ$  entsteht eine *Enollactondicarbonsäure*,  $C_{24}H_{34}O_6$  (VI). — Für die Beteiligung des C-Atoms 1 an der Stereochemie zwischen Cholansäure u. Allocholansäure sprechen folgende Umwandlungen der Hyodesoxycholsäure bezw. ihrer Derivv.: Die durch Abspaltung von 2 Moll. W. aus der Hyodesoxycholsäure entstehende *Hyocholadiensäure* (VII) liefert bei der Hydrierung Cholansäure neben wenig Allocholansäure. Bei der Oxydation der Hyo-

desoxycholsäure mit  $\text{CrO}_3$  entsteht die zu der Cholanreihe gehörende  $\alpha$ -Hydroxydesoxycholsäure, die sich leicht in die der Allocholansäure zugehörige  $\beta$ -Form umlagert. Der bei der Oxydation von Oxylithobiliansäuretrimethylester (II) entstehende Oxolithobiliansäuretrimethylester lagert sich leicht in die Alloform um. Die bei der W.-Abspaltung aus 13-Oxylithobiliansäure hervorgehende Lithobiliansäure liefert bei der Red. Allolithobiliansäure, aus welcher die gleiche Brenzsäure hervorgeht wie aus der Lithobiliansäure. Bei der Red. der Oxostadensäure (V) entsteht neben der in die Alloreihe gehörenden Stadensäure als Nebenprod. die in die Cholansäurereihe gehörende Isolithobiliansäure (VIII). Die B. von Koprostan neben Cholestan bei der Red. des  $\psi$ -Cholestens erklärt sich nach der Ansicht des Vf. am wahrscheinlichsten durch die Annahme, daß sich in letzterem die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff 1



u. 13 befindet, was eine Umlagerung von Cholestenhydrochlorid (6-Chlorcholestan) in 12- oder 13-Chlorcholestan voraussetzt. Die gleichzeitige B. von Dihydrocholesterin u. Koprosterin ( $\psi$ -Koprosterin) bei der Hydrierung des Cholesterins mit Ni bei  $190^\circ$  erklärt sich durch die hohe Temp. u. durch den Einfluß des Katalysators. Die aus dem Cholesterin abgeleitete Dielsäure (IX) bezw. Dihydrodielsäure unterscheidet sich von der isomeren Dicarbonsäure aus Koprosterin nur durch die Anordnung der Substituenten an  $\text{C}_5$ . Es muß also eben-

falls eine Umlagerung an  $C_1$ -Atom vorausgesetzt werden, die durch eine Ringkettentautomerie (FARMER, INGOLD u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 128; C. 1922. III. 491) erklärt werden kann. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math.-Physikal. Kl. 1925. 159—77.)

**K. Thomas und J. Kapfhammer**, *Ein Beitrag zur Ermittlung des Aufbaus der Proteine*. Vff. suchen die Anschauung zu stützen, daß das Eiweiß aus einer Reihe kurzer Peptidkotten aufgebaut ist, die irgendwie ohne Benutzung der Seitenketten miteinander verknüpft, assoziiert sind, daß es etwa als Molekülverb. von Peptiden aufzufassen ist. Amino- u. Carboxylgruppen lassen sich aber nicht in der Menge nachweisen, die dann, wenn es sich etwa um Tetrapeptide handelt, zu erwarten ist. Es sind Verss. im Gange, die COOH-Gruppe durch Grignardierung zu beseitigen, die endständigen Aminosäuren also in Aminoalkohole überzuführen. Zur Bereitung der für diese Arbeiten in größerer Menge benutzten *Peptide* werden *sulfonierte Peptide* benutzt; deren Sulfogruppe kann mit hochkonz. HJ ohne Lsg. der Peptidbindung abgespalten werden.

Die Aminogruppen lassen sich bekanntlich acylieren u. methylieren. Da aber die Acyl- u. Methylzahlen ebensowenig wie die Best. nach VAN SLYKE eine exakte Berechnung der vorhandenen  $NH_2$ -Gruppen gestatten, auch die analyt. Aufarbeitung des Hydrolysats nach der Literatur zu keinen verwertbaren Ergebnissen geführt hat, wurde die präparative Herausarbeitung der veränderten Bausteine versucht. Es wurden verschiedene Proteine acyliert, besonders sulfoniert. Da aber bei den bisherigen Spaltungsverss. Hydrolyse der Acylverb. nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte, werden geeignete Bedingungen erst an sulfonierten Peptiden studiert. Die Isolierung der methylierten Bausteine wurde in der Weise versucht, daß das methylierte u. hydrolysierte Eiweiß verfüttert u. der Harn verarbeitet wurde, in dem dann nur Betaine u. Methylaminosäuren auftreten sollten. Bei Verss. mit *Casein* wurden keine Methylaminosäuren gewonnen, aber neben einmal kleinen Mengen  $\delta$ -Amino-valeriansäure ein Aurat, dessen Zus. derjenigen des *Halbbetain vom Lysin* entspricht, dessen Identifizierung aber der kleinen Menge wegen nur durch Vergleich mit synthet. bereiteten Präparaten möglich scheint. Von solchen bisher unbekanntem Halbbetainen konnten vorläufig nur diejenigen vom *Ornithin*, ausgehend von den *Monobenzoyl-ornithinen* (mit **Steib**) hergestellt werden, während von  $\alpha$ -Acyllysinen erst das in  $\alpha$  sulfoniert gewonnen wurde. — Als fernere Methode zur Festlegung der Aminogruppe in hydrolysebeständiger Form wurde die Überführung in entsprechendes Guanidin mittels Cyanamid in schwach alkal. Lsg. benutzt. Sie erfordert Monate bei leicht erhöhter Temp., wobei die Aufarbeitung störende Racemisierungen auftreten. Bisher ließ sich aus dem Hydrolysesirup nur Arginin herausarbeiten. Um das aus Lysin zu erwartende *homologe Arginin* von Arginin bzw. Ornithin zu trennen, waren Impfkristalle erforderlich. Es gelang die *Synthese der in  $\alpha$ - u.  $\epsilon$ -Stellung guanidierten Lysine* (mit **Steib**), ausgehend von Benzoyllysin, auf der Grundlage, daß hochkonz. HJ starke Reduktionswrkg. auf Sulfamidgruppen zeigt, andere Acyle aber nur in geringem Umfange hydrolysiert, dagegen gegenüber konz. HCl die Sulfogruppe am N fester als andere Acyle haftet. — Mit der Säure des Naphtholgelbs, das nach KOSSEL Arginin fällt, gibt auch das aus Lysin bereitete Homologe ein wl. Salz. Fällungsmittel für Glykocyamide, die sich leicht bei saurer Rk. wieder entfernen lassen, wurden ferner in gewissen komplexen Säuren gefunden. Damit wurden aus dem obigen Hydrolysat noch keine Glykocyamide in Substanz gewonnen, doch zeigte die betreffende Fraktion aus guanidiertem Eiweiß wesentlich mehr N als Kontrollen aus unbehandeltem. Dagegen wurden aus guanidierter Gelatine, später auch aus gewöhnlicher, in größerer Menge *Prolin* u. *Oxyprolin* erhalten, von denen besonders das letzte durch das neue Fällungsmittel leicht zugänglich geworden ist. — Die Versuchsergebnisse berechtigen jedenfalls zu der Annahme, daß die Proteine tatsächlich mehr freie  $NH_2$ -

Gruppen, als mit den bisherigen Methoden nachweisbar, bilden können. (Ber. Sachs. Ges. Wiss. Math.-phys. Kl. 77. 181—88. 1925.)

SPIEGEL.

**Marussia Bakunin und Francesco Giordani**, *Über die Konstitution des Pikrotoxins*. Bei den Unterss. über die Zus. des *Pikrotoxins* ist in erster Linie die Frage zu klären, ob es sich um eine reine chem. Verb. aus *Pikrotoxinin* u. *Pikrotin*, wie PATERNO u. OGLIALORO behaupten, oder um Mischkrystalle handelt, ferner bedarf es einer genauen Best. der Bestandteile des *Pikrotoxins*. Die Verss. verschiedenster Vff., diese Frage mit den gewöhnlichen Unters.-Methoden, Elementaranalysen, kryoskop. Bestst., polarimetr. Messungen des stark linksdrehenden *Pikrotins* zu klären, haben keine brauchbaren Ergebnisse gezeitigt. Beide Bestandteile, wie auch ihre Mischungen zeigen keinen deutlichen F. u. geben beim Abkühlen glasige, nicht krystall. MM. Vff. wandten daher für ihre Unters. des *Pikrotoxins* das von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 87. 248; C. 1914. II. 1180) angegebene Verf. zur Erzwingung spontaner Krystallisation unter Abänderung der für diesen Zweck von PONOMAREFF (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 89. 383; C. 1915. I. 595) benutzten Apparatur an. Das Schiffchen mit der Substanz befindet sich in einer am Ende geschlossenen Röhre von 3 cm lichter Weite, die durch eine sie umgebende Nichromspirale durch einen Strom von 1 Amp. geheizt wird u. von einer zweiten Röhre von 6 cm lichter Weite als Wärmeschutz umgeben ist. Die Temp. würde durch ein auf dem Schiffchen liegendes Argenta-Ni-Cr-Thermoement, dessen k. Ende sich in einem Dewargefäß befand, gemessen. Die erste Messung wurde mit reinem *Pikrotoxinin*, die zweite mit einer Mischung von 10% *Pikrotin* u. 90% *Pikrotoxinin*, die dritte mit einem Mischungsverhältnis 20:80% usw., die letzte mit reinem *Pikrotin* ausgeführt. Aus der graph. Darst. der Versuchsergebnisse ergab sich deutlich die Existenz einer Verb. bei 40% *Pikrotin* u. 60% *Pikrotoxinin*. Die polarimetr. Unterss. alkoh. Lsgg. derselben Gemische verschiedener Zus. bestätigten das Ergebnis der therm. Verss. Das Gemisch von 40% *Pikrotin* u. 60% *Pikrotoxinin* zeigte einen  $[\alpha]_{D}^{18}$  von  $-31^{\circ} 48'$ , entsprechend dem Wert eines sehr reinen von Vff. durch mehrfache Krystallisation hergestellten *Pikrotoxins*  $[\alpha]_{D}^{18} = -30^{\circ} 45'$ . Der Verlauf der Drehwerte der einzelnen untersuchten Mischungen gibt im Diagramm fast genau eine gerade Linie. Für aus A. u. W. krystallisiertes, sehr reines *Pikrotin* wurde  $[\alpha]_{D}^{18} = -76^{\circ} 36'$  gefunden. *Pikrotoxinin*, durch Hydrieren des Br-Deriv. hergestellt u. mehrmals aus A. u. W. krystallisiert, war vollkommen inakt. Aus den von SIELISCH (LIEBIGS Ann. 391. 1; C. 1912. II. 1283) für  $[\alpha]_{D}^{18}$  angegebenen Werten (*Pikrotoxinin* =  $-30^{\circ} 30'$ , *Pikrotin* =  $-70^{\circ}$ ) würde sich ein Gehalt von 43,5% *Pikrotin* ergeben. *Pikrotoxinin* krystallisiert aus wss. Lsgg. von A. bei Zugabe von W. u. aus  $CH_3OH$  bei Zugabe von A., während *Pikrotoxin* aus allen Lösungsm. ohne W. krystallisiert. Bestst. des W.-Gewichtsverlustes ergaben für *Pikrotoxinin* die Formel  $C_{15}H_{16}O_6$  mit 1 Mol.  $H_2O$ ; Bestst. des Gewichtsverlustes an  $CH_3OH$  ergaben die Formel  $2C_{15}H_{16}O_6 \cdot CH_3OH$ . Das Mol.-Gew. ist demnach ein wenig größer als nach den bisherigen Bestst. Bei Annahme der Formel  $3C_{15}H_{16}O_6 \cdot 2C_{15}H_{16}O_7$  für *Pikrotoxin* ergibt sich ein Gehalt von 58% *Pikrotoxinin*; bei Annahme der Formel  $C_{25}H_{30}O_{12}$  für *Pikrotin* u.  $3C_{15}H_{16}O_6 \cdot C_{25}H_{30}O_{12}$  für *Pikrotoxin* ergibt sich ein Gehalt von 62% *Pikrotoxinin*. (Rendiconto Accad. Scienze Fische e Mat. (Napoli) [3] 30. 166—74, 1924. Neapel, Höheres Polytechnikum.)

LEHMANN.

**R. Nakashima**, *Über ein Tetrapeptid aus Gliadin*. Bei 5—6-tägiger pept. Verdauung von *Gliadin* aus Weizenmehl wurden Krystallnadeln erhalten (Schwärzung bei 250—253°, F. 283—285° u. Zers.), die nach der Analyse u. den Spaltprodd. als ein Tetrapeptid, bestehend aus 1 Mol. *Tyrosin*, 2 Moll. *Glutamin* u. 1 Mol. *Glutaminsäure* mit 4 Moll. Krystallwasser, angesprochen werden. Die Verb. ist unl. in den gewöhnlichen Lösungsm., sowie in Säuren, l. in warmer 1-n. NaOH unter  $NH_3$ -Abspaltung. Die Lsg. in NaOH gibt die Ninhydrin-, Biuret-, Xanthoprotein- u. Millons Rk.  $\frac{1}{3}$  des Gesamt-N liegt als  $NH_3$ -N,  $\frac{2}{3}$  als Amino-N vor. Aus dem sauren Hydrolysat wurden

*Glutaminsäure* u. *Tyrosin* neben  $NH_3$  isoliert. (Journ. Biochemistry 6. 55—60. Chiba, Med. Akad.) LOHMANN.

## E. Biochemie.

**P. Lecomte du Nouy**, *Eine Hypothese über Zellstruktur und Zellbewegungen auf thermodynamischer Grundlage*. (Vgl. Science 61. 117; C. 1925. I. 1957.) Man braucht eine plötzliche Änderung der Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen Luft u. Lsg. oder zwischen zwei Lsgg. nicht wie bisher als notwendige Folge einer chem. Rk. aufzufassen, sondern kann sie auch als Folge einer geringen Konzentrationsänderung, sei es der äußeren oder inneren Fl. betrachten, je nachdem, ob man die innere adsorbierte oder äußere adsorbierte Schicht berücksichtigt. Eine 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Konzentrationsänderung kann eine Abnahme der Oberflächenspannung von einigen Dynen (3—8 in *Eialbumin*/Luft Grenzfläche) auf einem begrenzten Teil der Zelle hervorrufen, falls diese Änderung der Konz. sich nur auf Teile der umgebenden Fl. erstreckt. Dieser Teil wird sich unter Einfluß des inneren Druckes sofort aufblähen. Konzentrationsänderungen von dieser Größenordnung erfolgen fast fortwährend durch Änderungen der D. unter dem Einfluß kleinster Ursachen, wie Proteinmoll. adsorbierende Fremdkörper, in Lsg. gehende Teilchen. Man kann daher Oberflächenspannungsänderungen als fortwährend erfolgend auffassen. Die zur Erzeugung einer solchen Schicht auf einem begrenzten Teil einer Zelle erforderliche Zeit muß sehr klein sein, wenn die Konz. der Lsg. im Innern der Zelle für die B. einer Monoschicht ausreicht. Vorstehende Hypothese verlangt noch eine Bedingung, daß Konz. u. Größe der Zelle miteinander in Beziehung gebracht werden. Bei den vom Vf. durchgeführten Verss. (Uhrgläser) wurden Monoschichten bei Verdünnungen von ca.  $\frac{1}{110000}$  u.  $\frac{1}{190000}$  für *Eialbumin* u. ca.  $\frac{1}{10500}$  für *Serum* gebildet. Das Verhältnis Oberfläche/Vol., das für jede Konz. die Möglichkeit einer Monoschichtbildung bestimmt, war hierbei angenähert 13,2. — Nimmt man an, daß die Größe der Zelle abhängt von der Möglichkeit, gerichtete Monoschichten von Proteinen zu bilden, so bedingt die kleinste Änderung in der Konz. eine Änderung des Verhältnisses O/V, u. die Zelle wird wachsen, kleiner werden oder ihre Gestalt ändern. Hieraus folgt, daß die n. Konz. biolog. Fl. einer der die Größe lebender Zellen bestimmenden Faktoren ist. Ihre Aktivität hängt, außer von anderen Faktoren, davon ab, wie nahe sie der krit. Konz. sind mit Bezug auf ihr Verhältnis O/V. (Science 63. 284—86. Rockefeller Inst.) K. WOLF.

**Philipp Ellinger** und **Karl Lenzberg**, *Zur Pharmakologie der Zellatmung*. 6. Mitt. Über das Verhalten des Cyans an Tierkohle und Muskelbrei. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 154; C. 1925. II. 2321.) Beim Studium des Verh. von Tierkohle + HCN, Muskulatur + HCN u. HCN allein in Barcroft'schen Manometern mit u. ohne NaOH bei verschiedenen Temp. u. verschiedenen [H<sup>+</sup>] bestätigte sich, daß ein von MEYERHOF brieflich erhobener Einwand teilweise zu Recht besteht, indem ein Teil des früher (l. c.) in den Barcroft'schen Manometern beobachteten Gasverbrauches als Absorption von HCN-Dämpfen durch NaOH angesehen werden muß. Aber auch bei Vermeidung dieses Versuchsfehlers ergibt sich an den Systemen Tierkohle + HCN u. Muskulatur + HCN ein Verbrauch von Gas, das sich analyt. als O<sub>2</sub> identifizieren ließ. Es ließ sich ferner feststellen, daß in beiden Systemen HCN abgebaut wird. Als Abbauprod. ließ sich HOCN qualitativ u. zum Teil auch quantitativ nachweisen (vgl. E. A. SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 540). Neben der Cyanatbildung findet in beträchtlich höherem Maße eine Umwandlung der HCN ohne O-Verbrauch statt. Die dabei entstehenden Umwandlungsprodd. konnten chem. nicht gefaßt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 154. 85—106. Heidelberg, Univ.) GUGGENHEIM.

**Baldwin Lucke** und **Morton Mc Cutcheon**, *Die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf die Quellung von Zellen*. Bei Eiern von *Arbacia* tritt in Lsgg. von Säuren

nur Quellung bei HCl, nicht bei CO<sub>2</sub> u. auch nicht in NaOH oder NH<sub>3</sub> ein. Auch in HCl quillt die Zelle erst nach Verletzung oder Tod. — Im Gegensatz zu Erythrocyten u. Eiweißkörpern besteht bei lebenden, ungeschädigten Zellen keine Proportionalität zwischen Zellgröße u. C<sub>H</sub>. (Journ. Gen. Physiol. 9. 709—14. Philadelphia, Woods Hole.) MÜLLER.

**Louis Rapkine und René Wurmser**, *Das Reduktionspotential der grünen Zellen*. Unters. über die [H'] der Pflanzenzellen im Innern u. an der Oberfläche mit Hilfe von intracellulären Farbstoffinjektionen. Die Ergebnisse führen zu Vorstellungen über die Verb., die in der Pflanze zur Regulierung der Oxydations- u. Reduktionsvorgänge vorhanden sein muß. (C. r. soc. de biologie 94. 1347—49.) OPPENHEIMER.

**M. Polanyi**, *Bemerkung zu der Arbeit von Wilhelm Starlinger „Über das Verhalten neutraler Natriumcaseinate bei Membranhydrolysen“*. In Ablehnung der Schlußfolgerungen STARLINGERS (vgl. Biochem. Ztschr. 170. 1; C. 1926. I. 3339) betont Vf. daß organ. Salze aus einer Caseinsg. nur dann hinausdiffundieren können, wenn sie in dieser vorher vorhanden waren. (Biochem. Ztschr. 171. 473.) OPPENHEIMER.

**Wo. Pauli**, *Über das Verhalten neutraler Natriumcaseinate bei Membranhydrolyse*. Ergänzung zu der Bemerkung POLANYIS (vgl. vorst. Ref.) im Sinne der Arbeit von STARLINGER. (Biochem. Ztschr. 171. 474.) OPPENHEIMER.

**E. A. Hafner**, *Biologie und Dielektrizitätskonstante*. Besprechung der dielektr. Verhältnisse, soweit sie für den Biologen von Bedeutung sind. (Ergebn. d. Physiol. 24. 566—87. 1923; Ber. ges. Physiol. 34. 754. Basel, Physiol.-chem. Anst. Ref. HAFNER.) OPPENHEIMER.

#### E<sub>3</sub>. Pflanzenchemie.

**J. Verne**, *Krystallisation des Carotins im Integument der Crustaceen (Decapoden)*. Durch eine bestimmte Präparation der jüngeren Integumentschichten von Crustaceen u. Behandlung mit A. lassen sich mkr. im Gewebe Carotinkristalle darstellen. (C. r. soc. de biologie 94. 1349—1400.) OPPENHEIMER.

**S. C. Marshall und M. S. Salamon**, *Limonenkernöl (lime pipoil)*. Eine Probe dieses Rohöles war rotbraun u. von bitterem Geschmack; sie ergab bei der Unters.: D.<sup>15,5</sup> 0,925, n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,465, freie Säure als Ölsäure 2,8%, VZ. 193,5, Jodzahl (WIJS, 1 Stde.) 109, Unverseifbares 0,8%, Trübungspunkt bei Belliers Probe 17,5°. Nach Raffinieren mit wenig Alkali u. Entfärbungskohle zeigte das Öl eine schwach gelbe Färbung, besaß keinen bitteren Geschmack mehr u. gab für: D.<sup>15,5</sup> 0,921, n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,4645, Trübungspunkt bei Belliers Probe 18,4°. (Analyst 51. 237—38.) RÜHLE.

**H. A. Braun**, *Phytochemische Bemerkungen*. 96. *Das flüchtige Öl von Myrica asplenifolia Endl.* Aus 540 Pfund des aus der Nachbarschaft des Pelikansees u. Rhinelandor, Wisconsin geernteten frischen Krautes konnten nur 60 cem oder 0,02% flüchtiges Öl von dunkelgelber Farbe u. einem an frisches Heu erinnernden Geruch isoliert werden. d<sub>25</sub> = 0,8945, D.<sub>22</sub> 1,6629, α<sub>D25</sub> = -3° 75' (? Ref.) (190 mm Rohr), Kp. bis 220°, größte Fraktion 200—220°. In den ersten Anteilen kein, in Fraktion 150—200° Spuren Aldehyd (Semicarbazon F. 249°), keine Methoxylverb., die über 100° sd. Fraktionen enthalten 22,5—28,28% Ester (ber. als C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>OCOCH<sub>3</sub>), durch Acetylierung ergab Fraktion 200—220° einen Totalalkoholgehalt von 45,74% (ber. als C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>OH), bzw. 17,46% freien Alkohol. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 336—37. Fritzsche Brothers Fellow.) ROJAHN.

**M. Cloetta**, *Die Darstellung und chemische Zusammensetzung der aktiven Substanzen aus den Digitalisblättern, ihre pharmakologischen und therapeutischen Eigenschaften*. In den Digitalisblättern sind neben dem *Digitoxinum crystallisatum* (I) (Digitoxin) (vgl. CLOETTA, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 88. 113; C. 1921. I. 451) noch zwei andere chem. definierte Glykoside mit Herzwrkg. vorhanden, die mit *Digitalinum crystallisatum* (II) u. *Gitalinum crystallisatum* (III) bezeichnet werden. Für I wird

die früher angegebene Formel  $C_{44}H_{70}O_{14}$  aufrechterhalten. II u. III, die pharmakolog. gleich wirksam sind, wurden aus dem „Gitalin“ von KRAFT (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 250. 125 [1913]), einem Gemisch verschiedener Substanzen, isoliert. III geht durch tagelange Extraktion mit Essigester u. A. + Pyridin in Lsg., während II aus dem Rückstand durch Lösen in A. + Chlf., Abblasen des Chlf. u. Versetzen der dann leicht getrübbten Fl. mit h. W. als rein weiße mikrokrystalline Substanz erhalten wird. Diese ähnelt dem „Anhydrogitalin“ von KRAFT, befindet sich jedoch, wie auch von KILIANI angenommen, präformiert in dem wss. Auszug der Blätter. II sowie III wurden mit dieser Pyridinmethode in wechselnder Menge aus Digitalisblättern verschiedenster Herkunft u. aus fabrikator. Nebenprodd. erhalten. Beide Glykoside sind opt. inaktiv. Die Formel von II ergab sich aus der Unters. der Spaltprodd. zu  $C_{40}H_{64}O_{14}$ . Bei der Hydrolyse in der Hitze in 60%ig. A. mit 0,3 bis 1,5% HCl wird II in ein Mol. *Bigitaligenin* (IV) u. 3 Moll. *Digitoxose* aufgespalten. Als geringes Nebenprod. wurde ebenso wie bei der Spaltung von I ein Öl erhalten, das vielleicht ein durch Veresterung entstandenes Gemisch von Methyl- u. Äthylglykosid ist. Durch Erhitzen im Hochvakuum entsteht aus II als Sublimat dieselbe *Anhydrodigitoxose* wie aus I.

Von II wurden die Hexaacetyl- u. Hexabenzoylderivv. dargestellt, von IV das Mono- u. Diacetyl- sowie das Dibenzoylderiv. Durch Einw. konz. HCl entsteht aus II das *Dianhydrobigitaligenin*,  $C_{22}H_{30}O_3$ , mit einer freien OH-Gruppe, da bei der Acetylierung nur 1 Acetyl aufgenommen wird. IV enthält 2 Doppelbindungen, von denen eine leicht, die andere sehr schwer katalyt. hydriert wird, wobei das *Dihydrobigitaligenin* u. (vielleicht) das *Tetrahydrobigitaligenin* zu etwa gleichen Teilen erhalten werden. Das *Dianhydrobigitaligenin* nimmt bei der Hydrierung 2 Moll.  $H_2$  unter B. von *Tetrahydrodianhydrobigitaligenin* auf. Bei der W.-Abspaltung aus IV entsteht anscheinend also keine neue Doppelbindung, sondern der W.-Austritt erfolgt unter Ringschließung.

Der in Essigester u. A. + Pyridin ll. Anteil des Rohgitalins besteht hauptsächlich (neben II) aus III. Die Abtrennung der reinen Substanz erwies sich als sehr schwierig; sie erfolgte durch öfteres Umfällen der Lsg. in Ä. + Aceton mit PAe. u. Ausschütteln mit verd.  $NH_3$ . Bei der Acetylierung entsteht das *Diacetylglykosid*, die Benzoylierung mißlang. III wird 10—15-mal schneller hydrolysiert, u. schon in der Kälte, als II. Dabei entsteht unter Aufnahme von 1 Mol. W. 1 Mol. *Gitaligenin* (V) ( $C_{11}H_{18}O_3$ ) u., zum Unterschied von I u. II, nur 1 Mol. *Digitoxose*. Die Menge der beiden Bestandteile wurde ebenso wie bei der Spaltung von II gewichtsanalyt. bestimmt. V. kann in Derivv. von IV übergeführt werden, so daß IV unter Zusammentritt von 2 Moll. V unter Austritt von  $3H_2O$  nach der Formel  $2C_{11}H_{18}O_3 - 3H_2O = C_{22}H_{30}O_3$  entstanden gedacht werden kann. So wird bei der Anhydrobildung aus V mit konz. HCl fast quantitativ *Dianhydrobigitaligenin* erhalten; mit verd. HCl u. bei tieferer Temp. entsteht jedoch aus III das Genin von II. Bei der Acetylierung u. Benzoylierung von V werden dementsprechend durch W.-Entziehung die *Diacetyl-* bzw. *Dibenzoyl-*verb. von II gebildet; bei der Hydrierung entsteht nicht das Dihydro-, sondern ausschließlich das *Tetrahydrobigitaligenin*, dessen B. danach durch Kondensation von 2 Moll. zunächst gebildeten Dihydrogitaligenins erklärt werden kann. — Mit Hilfe der Kellerschen Farbrk. konnte ein präformiertes Genin in den Digitalisblättern nachgewiesen werden, das wahrscheinlich mit V ident. ist. Außerdem findet sich noch in freiem Zustande ein öliger Zucker, der dem bei der Säurehydrolyse entstehenden Gemisch von Methyl- u. Äthylglykosid ähnelt. — Eine in W. l. Substanz mit Digitaliswrkg., das „Digitalein“ konnte nicht gefunden werden. Die Herzwrkg. des wss. Extrakts der Blätter nach Ausschütteln mit Chlf. u. Ä. beruht auf Substanzen der Digitoxin- u. Gitalinfraktion, die durch in W. l. unwirksame Stoffe in Lsg. gehalten werden, nach der Reinigung über die Tannate jedoch in W. unl. sind. Neben prä-

formiert vorhandenen Geninen sind ausschließlich die 3 Glykoside die alleinigen Träger der therapeut. Wrkg. — Durch Extraktion techn. Nebenprodd. mit Ä. + 10% Pyridin bezw. darauffolgende Extraktion mit A. wurden gelegentlich Krystalle erhalten, von denen die ersteren, pharmakol. wirksamen, nach den Analysen u. Farbrrk. vermutlich dem Digitoxigenin nahestehen, die anderen, weniger wirksamen, zu den Geninen der Gitalinreihe gehören.

Auf Grund der pharmakol. Prüfung der Substanzen auf das Herz wird eine Trennung in die Digitoxin- u. die Gitalingruppe vorgeschlagen, da II u. III sich gegenüber I am Frosch u. an der Katze 2—3-mal schwächer erweisen, die Geneine IV u. V sogar 10—20-mal gegenüber Digitoxigenin, zusammen mit einer noch geringeren Krampfwrkg. Der Herzstillstand erfolgt stets in der für die Digitaliskörper durchaus üblichen Form. Geprüft wurde hauptsächlich nach der Stundenmethode am gefensternten Frosch, nach der zeitlosen Methode nach STRAUB, am isolierten Froschherzen u. nach subcutaner Injektion an Katzen. Am isolierten Herzen war die Minimalkonz. für bleibende systol. Kontraktur z. B. für I 1:200 000, für II 1:80 000, für III 1:90 000. Von den verschiedenen Derivv. zeigt das *Di*-u. *Hexaacetylbigitalin* eine auf etwa die Hälfte abgeschwächte Wrkg. gegenüber II, während die Hexabenzoylverb. ganz unwirksam ist. Die Acetylierung bedingt dagegen bei den Geninen IV u. V eine Verstärkung um das 4—5-fache. Die Hydrierung u. Anhydrierung heben die Herzwrg. auf; dabei eliminierte die Aufhebung einer Doppelbindung schon die Herzwrg., die der zweiten auch die krampferzeugende. Die Herzwrg. hängt demnach im allgemeinen von der Anwesenheit von Hydroxylgruppen ab, die in Ggw. leicht abspaltbarer Acetylgruppen besonders wirksam sind u. durch Doppelbindungen aktiviert werden. Alle wirksamen Substanzen besitzen nur eine geringe Capillaraktivität; sie schmecken im Gegensatz zu den unwirksamen bitter. — Eine quantitative Best. der wirksamen Substanzen in Digitalisblättern ist nur durch Unters. der spezif. hydrolyt. Spaltprodd. der 3 Glykoside möglich. Aus dem Anteil an Geninen, die sich leichter als die Glykoside selbst trennen u. durch Farbrrk. unterscheiden lassen, läßt sich der Gehalt der Präparate an den Glykosiden der Digitoxin- u. Gitalingruppe berechnen. — Die starke kumulative Wrkg. des Digitoxins, zusammen mit seiner therapeut. wichtigen Nachwrg., beruht darauf, daß das Digitoxigenin einen weit höheren Giftwert besitzt als die aus II u. III im Körper entstehenden Geneine. Bei gleicher therapeut. Anfangswrkg. kann bei einem verschieden hohen Gehalt an Glykosiden der Digitoxingruppe einerseits u. der Gitalingruppe andererseits die Dauer der Wrkg. u. die Möglichkeit der Kumulation eine ganz verschiedene sein. Die Titrierung der Digitalispräparate am Frosch liefert also nicht eindeutige Werte.

Versuche: *Digitoxin*,  $C_{44}H_{70}O_{14}$  (I). — *Bigitalin*,  $C_{40}H_{64}O_{14}$  (II), aus A. + Chlf. mit Ä., F. 282° (u. Zers.); wenn ganz rein, kleinste prismat. Krystalle. Bei der Kellerischen Rk. (Unterschichten der Lsg. in Fe-haltigem Eisessig mit konz.  $H_2SO_4$ ) blaugrüne Zone oben, roter Ring unten; im Reagens von KILIANI (Fe-haltige  $H_2SO_4$ ) braunviolette Farbe. Unl. in W., zwl. in h. A., ll. in w. Pyridin. — *Bigitaligenin*,  $C_{22}H_{34}O_5$  (IV), aus  $CH_3OH$  + Chlf. mit Ä., F. 232°; Kellerrk. leuchtend rot-violetter Ring, nach dem Durchschütteln bleibt die Färbung 24 Stdn. bestehen, Kilianirk. gelblich nach rotviolett; ll. in A., Chlf., Aceton, Essigester; unl. in Ä.;  $[\alpha]_D^{20}$  in  $CH_3OH = +33,62^\circ$ . — *Digitoxose* aus II,  $C_6H_{12}O_4$ , aus Essigester mit Ä., F. 110°;  $[\alpha]_D^{20} = +46,38^\circ$ . — *Anhydrozucker* aus II, durch Sublimation Nadelchen, F. 116°. — *Hexaacetylbigitalin*,  $C_{52}H_{76}O_{20}$ , aus A. mit W. Nadelchen, F. 133°. — *Hexabenzoylbigitalin*,  $C_{82}H_{88}O_{20}$ , aus A. mit W. u. Mkr. Kügelchen, F. 155°. — *Monoacetylbigitaligenin*,  $C_{24}H_{38}O_6$ , aus A. mit W. Nadeln, F. 170°. — *Diacetylbigitaligenin*,  $C_{26}H_{38}O_7$ ; durch Kochen; aus verd. A. Tafeln, F. 240°. — *Dibenzoylbigitaligenin*, aus verd.  $CH_3OH$  Nadeln, F. 278°. — *Dianhydrobigitaligenin* (aus IV),  $C_{22}H_{30}O_3$ , aus Eg. mit W. schmale Tafeln, F. 211°. *Monoacetylverb.*,  $C_{21}H_{32}O_4$ , aus verd. A. Nadeln, F. 213°;  $[\alpha]_D^{20}$  in

$\text{CH}_3\text{OH} = +576^\circ$ . — *Dihydrobigitaligenin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_6$ , mit Pt-Schwarz in A.; aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit Ä. Tafeln, F. 212°; unl. in Chlf., wl. in Essigester, ll. in verd. A.;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in  $\text{CH}_3\text{OH} = -10,3^\circ$ ; keine Farbrkk. — *Tetrahydrobigitaligenin*, aus Ä. Nadeln, F. 241°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in  $\text{CH}_3\text{OH} = -24,34^\circ$ ; keine Farbrkk. — *Tetrahydroverb.* aus Dianhydrobigitaligenin, aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$  Tafeln, F. 181°. — *Gitalin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_6$  (III), aus verd. A. rosettenförmige Büschel, F. 245—247°; ll. in Chlf., A., Aceton, h. Essigester. — *Diacetylitalin*, aus Eg. mit W. Nadeln, F. 127°. — *Gitaligenin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (V), aus  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Chlf.}$  mit Ä. Nadelchen u. Mkr. (nur bei über 400-facher Vergrößerung), F. 222°; ll. in A., Chlf., wl. in Ä. u. W.; Farbrkk. wie bei IV, jedoch etwas stärker;  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +31,23^\circ$ . — *Digitoxose* aus III, F. 109°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +45,99^\circ$ . — *Dianhydrobigitaligenin* aus V, F. 210°; *Monoacetylverb.*, F. 212°. — *Diacetylverb.* aus V, aus verd. A. Tafeln, F. 242°; *Dibenzoylverb.* aus V, aus verd. A. Nadeln, F. 278°. Beide Verb. sind mit den aus IV dargestellten ident., ebenso das Hydrierungsprod. aus V mit der Tetrahydroverb. aus IV. — *Präparat I* aus techn. Nebenprodd.; aus verd. A. Nadeln, F. 279°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in  $\text{CH}_3\text{OH} = -60,50^\circ$ ; die Substanz ist kein Glykosid; Kellerrk.: blasser, grünelber Ring, Kilianirk.: zunächst olive, dann gelbe Färbung. Wirksamkeit am isolierten Froschherzen 1:30 000. *Präparat II*, aus verd. A. Prismen, F. 238°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in  $\text{CH}_3\text{OH} = -30,65^\circ$ ; Kellerrk.: orange gefärbter Ring; Kilianirk.: gelb über orange nach blutrot-violett. Wirksamkeit 1:7000. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 112. 261—342. Zürich, Pharmakol. Inst.)

LOHMANN.

**G. J. Ritter und L. C. Fleck**, *Chemie des Holzes*. VIII. *Weitere Untersuchungen über Splintholz und Kernholz*. (VII. Mitt. vgl. RITTER, Ind. and Engin. Chem. 15. 1264; C. 1924. I. 987.) Unters. von Splintholz u. Kernholz von folgenden Bäumen: Hemlocktanne, Rottanne, Weißtanne, Roterle, Maulbeere, Zuckerahorn, Catalpa, Eiche, Akazie u. Eucalyptus auf Gehalt an W., Asche, Extraktivstoffen, Essigsäure, Methoxyl, Pentosan, Methylpentosan, Cellulose u. Lignin. Es ergab sich, daß bei den Weichhölzern das Kernholz reicher an Extraktivstoffen ist, als das Splintholz, daß Cellulose u. Lignin entsprechend im Hartholz niedriger sind als im Splintholz. Bei Harthölzern findet man 2 Gruppen, eine, bei der die Extraktivstoffe im Splintholz höher sind, eine andere, bei der sie im Kernholz höher sind. Dementsprechend umgekehrt verhalten sich die Cellulosewerte. Bei allen Hölzern liefert die Hydrolyse des Splintholzes mehr Essigsäure als die des Hartholzes. (Ind. and Engin. Chem. 18. 576—77. Madison [Wisc.])

GRIMME.

**G. J. Ritter und L. C. Fleck**, *Chemie des Holzes*. IX. *Frühlingsholz und Sommerholz*. (VIII. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Hölzer von Weißtanne, Douglasfichte, Catalpa, Rotahorn u. Weißesche wurden nach früher mitgeteiltem Verf. analysiert, u. zwar getrennt nach Frühlings- u. Sommerholz von Splint u. Kern. Es ergab sich, daß allgemein der Ligningehalt im Frühlingsholz höher ist als im Sommerholz, bei Cellulose liegen die Verhältnisse umgekehrt. (Ind. and Engin. Chem. 18. 608—09. Madison [Wisc.])

GRIMME.

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

**S. Iwanow**, *Evolution der Materie im Pflanzenreich*. Vf. betont den Zusammenhang zwischen der chem. Zus. der Pflanze (ihrer Vorratsstoffe, ihrer Glucoside, Alkaloide usw.) mit ihrer botan.-systemat. Stellung u. weist auf den allgemeinen Einfluß hin, den das Klima auf diese Zus. ausübt (das wärmere Klima begünstigt die B. von gesätt., das kältere die von ungesätt. Säuren usw.). (Bull. Acad. St. Petersburg [6] 1926. 355—62.)

BIKERMAN.

**Angelo Manaresi**, *Über den Einfluß von Schwefelsäure und warmem Wasser auf die Keimung der Samen des Johannisbrotbaumes*. Die sonst 2 Jahre beanspruchende Keimung der genannten Samen kann auf Tage bis Wochen verkürzt werden, wenn die Schalen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt (Ermöglichung von W.-Durchtritt) oder die Samen

in warmes W. getaucht werden. (Riv. di biol. 7. 525—32. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 813. Bologna, Scuola sup. di agricult. Ref. KAISER.)

OPPENHEIMER.

**S. F. Cook**, *Eine Latenzzeit bei der Wirkung des Kupfers auf die Atmung*. Bei der Einw. von Cu auf *Aspergillus niger* dauert es eine gewisse Zeit, bis die Schädigung der Zellatmung beginnt. Diese Latenz wächst umgekehrt proportional zur Konz. — Verss. an *Nitella* u. *Valonia* zeigen, daß Cu ohne Hindernis sofort in die Zellen eindringt. — Auf Grund mathemat. Ableitungen wird die Theorie aufgestellt, daß Cu bei der Atmung durch eine reversible Rk. wirksam wird. (Journ. Gen. Physiol. 9. 631—50. Harvard Univ. Cambridge.)

MÜLLER.

**W. Vorbrott**, *Bemerkung zur Arbeit von Richard Schnücker „Der Phosphorstoffwechsel einiger Pilze, mit besonderer Berücksichtigung von Aspergillus niger“*. Vf. bemerkt zu der Arbeit SCHNÜCKER (Biochem. Ztschr. 153. 372; C. 1925. I. 680), daß er sich schon früher mit dem N- u. P-Stoffwechsel bei Pilzen beschäftigt hat (Bull. de l'acad. polon. des sciences et des lettres, Serie B. 1919. 71). Bei Züchtung in Medien von verschiedenem  $P_2O_5$ -Gehalt wird ein Teil des P in organ. Form übergeführt, ein anderer (bis zu 1,8% der Trockensubstanz) aber geht in Mineralform in den Pilz über. (Biochem. Ztschr. 172. 58. Krakau, Agrikulturchem. Inst.)

OPPENHEIMER.

**S. Kostytschew, A. Ryskaltshuk und O. Schwezowa**, *Biochemische Untersuchungen über Azotobacter agile*. Das erste Prod. der Bindung des molekularen N durch *Azotobacter agile* ist  $NH_3$ , dann entstehen  $NH_2$ -Gruppen als Vorstufe der Eiweißsynthese. O-haltige N-Verbb. werden selbst spurenweise nicht erzeugt. Das Verh. ist also analog demjenigen der Schimmelpilze bei Nitraternahrung (S. KOSTYTSCHEW u. E. TSWETKOWA, Ztschr. f. physiol. Ch. 111. 171; C. 1921. III. 1132). Sowohl die N-Bindung, als die Nitratverarbeitung sind extracelluläre Red.-Vorgänge, die zur  $NH_3$ -B. führen. Die Desaminierung der Aminosäuren wird vom *Azotobacter* in Ggw. von Zucker nicht zustande gebracht. Die Nitrate werden vom *Azotobacter* ohne N-Verlust intensiv zu  $NH_3$  reduziert. *Azotobacter* ist also ein typ. reduzierender Mikrobe. Im Boden muß seine Wrkg. derjenigen der nitrifizierenden Bakterien antagonist. sein. Bei Ernährung mit  $NH_4$ -Salzen oder Nitraten assimiliert *Azotobacter* nicht den molekularen N. Pepton übt dagegen nur in sehr großen Mengen eine deprimierende Wrkg. auf die N-Bindung aus. Die Angaben von KRZEMIENIEWSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 993) bzgl. der stark stimulierenden spezif. Wrkg. des Erdbodens auf die N-Bindung durch *Azotobacter* wurden bestätigt. Die N-Ausbeuten erreichten in Ggw. von Gartenerde 25 mg auf 1 g des verbrauchten Zuckers. Zum Unterschied von *Clostridium Pasteurianum* verliert *Azotobacter* nach einer dauernden Kultur auf künstlichen Nährmedien nicht die Fähigkeit, molekularen N zu binden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 154. 1—17.)

GUGGENHEIM.

**F. M. Burnet**, *Wasserstoffsperoxyd und Bakterienwachstum*. Bestätigung der Feststellung (DIEUDONNÉ), daß die wachstumshemmende Wrkg. des Sonnenlichts auf  $H_2O_2$ -Entstehung zurückgeht. (Australian Journ. of exp. biol. a. med. science 2. 65—76. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 729—30. Melbourne, Walter u. Eliza Hall inst. Ref. KIRCHNER.)

OPPENHEIMER.

**F. M. Burnet**, *Wirkung von Farbstoffen auf das Bakterienwachstum*. Verss. mit Säurefuchsin. (Australian Journ. of exp. biol. a. med. science 2. 77—82. 1925. Ber. ges. Physiol. 34. 730. Melbourne, Hosp. Walter a. Eliza Hall inst. Ref. v. GUTFELD.)

OPPENHEIMER.

**S. R. Christophers, H. E. Shortt und P. J. Barraud**, *Die Wirkung der Salzlösungen verschiedener Konzentrationen auf den indischen Kala-azarparasit*. Kulturverss. mit steigenden NaCl-Konz. (bis 2,0%). (Indian Medical Research Memoirs 4. Supplementary Series to the Indian Journ. of Medical Research 61—66.)

OPPENHEIMER.

**Morton Charles Kahn**, *Schwefelwasserstofferzeugung durch anäroben sporenbildende Bakterien*. Empfehlung eines Thiosulfat u. Pb-Acetat enthaltenden Nährbodens.

(Journ. of bacteriol. 10. 439—47. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 730. New York, Dep. of hyg. Cornell univ. Ref. KIRCHNER.) OPPENHEIMER.

**L. Rubentschik**, *Über die Einwirkung von Salzen auf die Lebenstätigkeit der Urobakterien*. Die aus dem Chadjiboyliman isolierten Arten (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 65. 1; C. 1924. II. 1687) gehören zu denen, die hohe Salzkonz. ertragen, ohne hohen osmot. Drucks zu bedürfen. — Hohe Salzkonz. vermindern die Geschwindigkeit der Harnstoffzers. proportional dem Salzgehalt, in den Kulturen von Urobac. psychrocarcticus wird die Geschwindigkeit durch 0,5% NaCl gesteigert. — Der Harnstoffgärungsprozeß wird bei den hohen Salzkonz. gewissermaßen abgerissen, so daß er in Ggw. von noch unzers. Harnstoff endet. Dies tritt bei verschiedenen Urobakterien u. bei verschiedenen Salzen zu verschiedener Zeit ein. Je höher die Konz. des Salzes ist, um so mehr unzers. Harnstoff bleibt übrig. — Nach dem Grade der tox. Wrkg. auf den Vorgang der Harnstoffzers. ordnen sich die Salze bei äquimolekularen Mengen in der Reihe  $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{KCl} > \text{NaCl}$ , doch hängt bei den beiden letzten das Verhältnis auch von der absol. Konz. ab, so daß es sich umtauschen kann. — Selbst in 25%ig. NaCl-Lsg. werden die untersuchten Bakterien nicht plasmolysiert. Das Maximum der Salze, bei dem die Harnstoffgärung noch vor sich geht, fällt zusammen mit demjenigen, bei dem noch Vermehrung der Urobakterien möglich ist. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 67. 167—94. Odessa [Ukraine], Wissenschaftl. Forschungsinst.) SPIEGEL.

**Friedrich Hoder und Kiyoshi Suzuki**, *Über die Gewinnung von Bakteriophagen aus Pankreasextrakten*. Die Verarbeitung von Pankreonaufschwemmungen u. Extrakten tier. Bauchspeicheldrüsen, besonders von Schweinen, ist zur Gewinnung von Bakteriophagen besser geeignet als diejenige von Stuhlfiltraten. Dem Trypsin kommt bei der Bakteriophagenwrkg. keine Rolle zu, die Bakteriophagen müssen vielmehr im Pankreas von vornherein vorhanden sein u. finden sich in den Extrakten als Suspensionen kleinster korpuskulärer Elemente von verschiedener Art, wie aus den Unterschieden der für verschiedene Bakterien wirksamen Extraktmengen hervorgeht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. 98. 433—39. Prag, Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

**Gregory Schwartzman**, *Untersuchungen über die Regeneration des Bakteriophagen*. II. *Der Einfluß von Sauerstoff auf das Verhalten des Bacillus coli gegenüber dem lytischen Prinzip*. (I. vgl. Journ. Exp. Med. 42. 507; C. 1926. I. 701.) Der früher beobachtete Einfluß von O<sub>2</sub> auf das Bakteriophagenphänomen beruht, wie neue Unterss. zeigen, ausschließlich auf seiner Fähigkeit, gewisse Veränderungen im Verh. der Bakterienzelle gegenüber dem lyt. Prinzip herbeizuführen. Bei gewissen [H<sup>+</sup>] können sowohl aerobe als anaerobe Kulturen in Abwesenheit von lyt. Prinzip resistent gemacht werden, u. die so gewonnene Resistenz ist unter gewissen Bedingungen stabil. Kulturen solcher resistenten Stämme vermögen auf Zusatz von lyt. Prinzip dieses bis zu einem gewissen Grade zu regenerieren, doch erleiden sie selbst keine sichtbare Lyse, auch nicht unter Einw. von lyt. Prinzipien, die mehrere Generationen von diesen Typen passiert haben. Die durch beide Typen widerstandsfähiger Kulturen regenerierten lyt. Prinzipien sind untereinander u. mit dem Ausgangsprinzip von ident. Wrkg. (Journ. Exp. Med. 43. 743—51. New York, New York Homoeopath. med. coll.; FLOWER Hosp.) SP.

**P. Rona und H. W. Nicolai**, *Über den Fermentstoffwechsel der Bakterien*. I. u. II. Mitt. I. *Atmung und Glykolyse bei Bacterium coli*. Die von WARBURG (Biochem. Ztschr. 142. 317 [1923]) angegebene Methodo der gasvolumetr. Unters. von Atmung u. Glykolyse wird zur Best. des Fermentstoffwechsels von Bact. coli verwandt. Die Eichung der Gefäße, die Herst. der Bakteriensuspensionen u. die Best. des H<sub>2</sub> werden beschrieben. Die Glucose wird anaerob in zwei Moll. nichtflüchtiger Säure gespalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Spaltung ist proportional der Menge der anwesenden Bakterien u. in dem untersuchten Gebiet (Lsgg. von 0,25—6% Zucker) von der Konz. des Zuckers unabhängig. Der Temperaturkoeffizient der zwischen

$p_H = 5,5$  u.  $8,0$  optimal verlaufenden Rk. beträgt  $2,2-2,5$ . — Unter aeroben Bedingungen wird  $O_2$  verbraucht u. neben nicht flüchtiger Säure auch freie  $CO_2$  gebildet. Der  $O_2$ -Verbrauch ist proportional der Bakterienmenge u. unabhängig von der untersuchten Zuckerkonz. ( $0,5-6\%$  in der Lsg.); für die B. von  $O_2$  werden solche Gesetzmäßigkeiten nicht gefunden. Der Temperaturkoeffizient der Atmung beträgt  $2,2-2,5$ . Bei  $p_H = 4,03$  findet keine Atmung statt. — Anaerob entstandene Milchsäure wird unter aeroben Bedingungen veratmet. Es ist bisher nicht zu entscheiden, ob dabei Re-Synthese stattfindet.

II. *Aerobe Glykolyse und die Spaltung einiger anderer Zuckerarten durch B. coli. Eine neue Mikrosaccharasebestimmung.* Es wird ein App. beschrieben, der es ermöglicht, die Spaltung der Glucose vom ersten Augenblick des Zusammengebens der reagierenden Stoffe zu verfolgen. Die Stoffwechselquotienten, d. h. die pro  $10^{10}$  Zellen in 1 Std. verbrauchten bzw. entstehenden Gasmengen in ccm, lassen sich bei der gleichen Kultur innerhalb weniger Tage mit geringen Abweichungen reproduzieren. Für gealterte Kulturen oder für einen anderen Stamm findet man eine Änderung der Quotienten.

Bact. coli spaltet in der Anoxybiose die Saccharose nicht. Vff. benutzen diese Eigenschaft für eine Meßmethode der Saccharase, indem sie die bei der Spaltung des Rohrzuckers entstandene Hexose durch Bact. coli zu  $CO_2$  aufspalten. Man kann so den Umsatz von  $\frac{1}{4}$  Mikromol eines Disaccharids mit einem Fehler von höchstens  $1\%$  ermitteln. — Es werden genaue Angaben über Spaltung von Maltose, Saccharose, Fructose, Glucose, Arabinose u. Xylose durch Bact. coli gegeben. (Biochem. Ztschr. 172. 82—104. 212—22. Berlin, Charité.) HESSE.

Kiyoshi Morizawa, *Über den Abbau von d-Arginin durch Proteusbazillen.* Im milchzuckerhaltigen Milieu bildet Proteus vulg. aus d-Arginin wahrscheinlich durch die Arginase zuerst Harnstoff u. Ornithin, das in Putrescin übergeführt wird, ferner entsteht d-l-Arginin. In Ggw. alkal. Puffer im Nährboden, also unter Bedingungen für die B. von  $\alpha$ -Oxysäuren, entstand d-l-Ornithin u. d-l-Arginin. (Acta scholae med. Kioto 7. 339—47. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 764. Ref. FELIX.) OPPENHEIMER.

M. Lemoigne, *Die Produktion von  $\beta$ -Oxybuttersäure und ihrer Derivate durch Bacillus mesentericus vulgatus.* Die Produktion von  $\beta$ -Oxybuttersäure u.  $\alpha$ -Crotonsäure, wie sie bei Bac. megathorium festgestellt wurde (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1539; C. 1926. I. 140) wird auch bei genanntem Bacillus beobachtet. (C. r. soc. de biologie 94. 1291—92. Lille, Inst. Pasteur.) OPPENHEIMER.

H. Heukelejian und Selman A. Waksman, *Kohlenstoff- und Stickstoffumwandlungen bei der Zersetzung von Cellulose durch Fadenpilze.* Durch eine Trichoderma u. eine Penicilliumart wurde Cellulose vollständig zers., wobei nur  $CO_2$  als Abfallprod. entstand u. keine Zwischenprodd. im Nährboden blieben. Ein beträchtlicher Teil des C der Cellulose wird aber durch die Pilze assimiliert u. zum Aufbau von Protoplasma verwendet. Dieser C steht in bestimmtem Verhältnis zum assimilierten N, wobei  $NH_3$  vor Nitrat bevorzugt wird. Es findet sich so ein direktes Verhältnis zwischen der zers. Cellulosemenge u. der Menge N, die in unl. organ. Form übergeführt wird. (Journ. Biol. Chem. 66. 323—42. 1925. New Brunswick, New Jersey Agric. Exp. Stat.) SPIE.

Ida Smedley Maclean und Dorothy Hoffert, *Kohlenhydrat- und Fettstoffwechsel der Hefe.* III. Die Natur der Zwischenstufen. (II. vgl. Biochemical Journ. 18. 1273; C. 1925. II. 47.) Es zeigte sich, daß A. u. Na-Acetat von Hefe besser ausgenützt werden als  $CH_3CHO$ , Glykol, Glykolaldehyd, Glykokoll-Na, glyoxylsaures Na, Na-Oxalat, Na-Lactat, brenztraubensaures Na, Aceton, Glycerin, Aldol, buttersaures Na,  $\beta$ -oxybuttersaures Na u. acetessigsaures Na. Stets muß in dem Reaktionsgemisch reichlich  $O_2$  vorhanden sein. — Zusatz von  $Na_2SO_3$  vermindert den Verbrauch von A. oder Na-Acetat zur B. von Reservestoffen; dies deutet darauf hin, daß man in der ersten Phase eine B. von Aldehyd annehmen kann. — Zusatz von Sulfid zu gärenden

Kohlenhydraten erhöht die B. von Speicherkohlenhydraten. (Biochemical Journ. 20. 343—57. London, Lister Inst.) HESSE.

**F. F. Nord**, *Chemische Vorgänge bei der Gärung*. (Vgl. Chem. Metallurg. Engineering 28. 351; C. 1925. I. 1411.) Die Arbeit gibt in den Abschnitten: 1. Die Rolle der Zymophosphate, 2. Die Koenzyme, 3. Die Umwandlung in die C<sub>3</sub>-Reihe, 4. Der Ursprung der Endprodd., 5. Beweismaterial, 6. Redd. u. Synthesen im Laufe von Gärungen, u. 7. Bakterielle Gärungen neben ausführlicher Literaturzusammenstellung einen Überblick über die Entw. unseres Wissens auf diesen Gebieten. (Chem. Rev. 3. 41—79. Berlin, Tierärztl. Hochschule.) HARMS.

**W. Windisch**, *Über die Wege des anoxybiontischen und oxybiontischen Zuckerabbaues*. Vf. erörtert zusammenfassend an Hand des Schrifttums den anoxybiont. Zuckerabbau oder die enzymat. Zerlegung des Zuckermoleküls (Gärung) ohne aktivierten O<sub>2</sub> u. den oxybiont. Zuckerabbau oder den Zerfall des Zuckermoleküls (Atmung) in Ggw. von aktiviertem O<sub>2</sub>. Beide voneinander ganz verschiedene Stoffwechselarten hängen doch an einem Punkte funktionell zusammen: Die Gärung findet in voller Ausdehnung nur statt, wenn O<sub>2</sub> ausgeschlossen ist; hat dieser Zutritt, so wird der Spaltungsstoffwechsel sofort mehr oder weniger rückgängig gemacht durch Synthese der Spaltstücke zu Glykogen mittels oxydativen Endabbaues eines Teiles der vorhandenen Spaltstücke oder eines Äquivalentes Kohlenhydrat. Als solche Spaltprodd. kommen bei Tieren (im Muskel) u. Bakterien Milchsäure in Frage, bei A. bildenden Hefen vielleicht auch Milchsäure oder etwa Brenztraubensäure (C. NEUBERG); es braucht nach MEYERHOF die Zelle diese Säuren als regulierende Stoffe zur Inangansetzung von Zustandsänderungen an den Kolloiden — was beim Muskel ganz klar ist — u. muß sie dann wieder wegschaffen, um die Arbeitsfähigkeit wieder herzustellen. Vf. erörtert eingehend die bei dem anoxybiont. u. dem oxybiont. Zuckerabbau eintretenden chem. Vorgänge, die die Einheit der grundlegenden Lebensvorgänge, wie sie sich in der Atmung u. Gärung bei allen Lebewesen darstellen, erkennen lassen. Noch ungeklärt ist, ob der heute noch bestehende Unterschied in den Endprodd. zwischen den Hefen einerseits (A. + CO<sub>2</sub>) u. den Bakterien u. den Tierzellen andererseits (Milchsäure) ein grundlegender ist, oder ob sich hier Übergänge finden lassen werden. (Wechschr. f. Brauerei 43. 247—52.) RÜHLE.

**Hideo Katagiri**, *Der Einfluß von Fettsäuren und ihren Salzen auf die alkoholische Gärung der lebenden Hefe*. I. Essigsäure und Ameisensäure und ihre Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze. Bei Unters. der Gärung durch Hefe in Ggw. von Acetatpuffern verschiedener Konz. (0,5-mol., 0,2-, 0,1-, 0,05- u. 0,025-mol.) zeigte sich, daß die Gärung wächst mit der Säuremenge in dem Puffergemisch, u. zwar stellt die Kurve für die Abhängigkeit der Gärung von der Säuremenge des Puffers eine Hyperbel dar. — Bei konstantem Gehalt an Säure u. wechselnden Mengen Säure ist der Umsatz unabhängig von der Konz. des Puffersalzes. (Biochemical Journ. 20. 427—36. London, Lister Inst.) HESSE.

**Dorothy Hoffert**, *Die Wirkung von Hefe auf Milchsäure*. Bei der Gärung wird Milchsäure durch die Hefe verbraucht, wobei man nicht angeben kann, ob aus ihr Fett oder Eiweiß gebildet wird. (Biochemical Journ. 20. 358—62. London, Lister Inst.) HESSE.

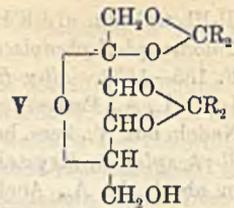
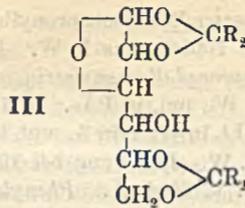
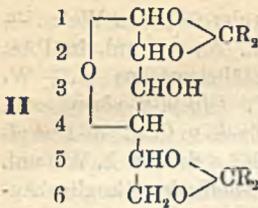
**Emil Abderhalden und Severian Buadze**, *Weitere Studien über die Spaltung von Polypeptiden, an deren Aufbau Aminosäuren beteiligt sind, deren Vorkommen in der Natur unbekannt ist*. VII. Mitt. *Spaltung von Polypeptiden, an deren Aufbau dl-Phenylserin beteiligt ist*. (Vgl. Fermentforschung 7. 176; C. 1924. I. 1818.) Glycylphenylserin u. dl-Leucyl-dl-phenylserin werden unter dem Einfluß von Hefemacerationsaft a. gespalten, wobei sich colorimetr. eine Linksdrehung ergibt. Aus dem fermentativ abgebauten Glycylphenylserin ließ sich Glykokoll u. Phenylserin isolieren, letzteres in Form des rechtsdrehenden Esters. Die Darst. der beiden Dipeptide erfolgte aus

dl-Phenylserin u.  $\text{ClCH}_2\text{COCl}$  bezw. Bromisocapronylbromid in der üblichen Weise. — *Chloracetyl-dl-phenylserin*, feine Nadeln aus h. W. Ll. in W., A., Ä., unl. in PAe. F. 155—157°. *dl- $\alpha$ -Bromisocapronyl-dl-phenylserin*, kurze Stäbchen aus A. + W. Ll. in A., Ä., Essigester, swl. in W., unl. in PAe. F. 115—120°. *Glycyl-dl-phenylserin*, Nadeln aus W., Zers. bei 188°. Ll. in W., l. in A., unl. in Ä., Essig-Ä. u. Chlf. *dl-Leucyl-dl-phenylserin*, Krystalle aus h. W. Bräunung bei 198°, F. 206°. Swl. in h. W., unl. in absol. A., Ä., Aceton, Chlf. u. Essig-Ä. *Phenylserinesterchlorhydrat*, kuglige Aggregat. F. 133°. (Fermentforschung 8. 487—96.) GUGGENHEIM.

**E. Abderhalden, Hartmann Pieper und Rintaro Tateyama**, *Das Verhalten von d,l-Leucyl- $\gamma$ -aminobuttersäure gegenüber Hefemacerationssaft*. Während sich d,l-Leucylglycin unter der Einw. von Hefemacerationssaft a. spaltet, bleibt d,l-Leucin- $\gamma$ -aminobuttersäure unverändert.  *$\gamma$ -Aminobuttersäure*. Darst. vgl. ABDERHALDEN u. KAUTZSCH (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 294; C. 1913. I. 513). Die Spaltung der Carboxäthyl- $\gamma$ -aminobuttersäure erfolgte nicht mit HCl im Einschlußrohr, sondern durch Kochen mit Baryt.  *$\alpha$ -Bromisocapronyl- $\gamma$ -aminobuttersäure*, zähes Öl. *d,l-Leucyl- $\gamma$ -aminobuttersäure*, Krystallaggregate aus W. Sll. in W., beginnt bei 170° zu sintern, Zers. zwischen 195 u. 215°. (Fermentforschung 8. 579—83. Halle a. S., Univ.) GÜ.

**R. Nodzu**, *Über die Synthese von Phosphorsäureestern*. III. 1. *Synthese einiger Hexosemonophosphorsäureester und ihr Verhalten gegenüber Hefe*. Es war früher gezeigt (KOMATSU u. NODZU, Mem. Coll. Scie. Kyoto [A] 7. 377), daß *Glucose-3-phosphorsäureester* ähnlich wie die anderen Ester nicht durch lebende Hefe, jedoch von diesen abweichend von Zymen ebenso stark wie Glucose selbst vergoren wird. Von den Glucoseestern verschieden verhalten sich die von NEUBERG dargestellten *Fructosemonophosphorsäureester*, die ebenfalls von Hefe verschieden schnell vergoren werden. Nach den Verss. ist es wahrscheinlich, daß die Vergärbarkeit von Hexosemonophosphorsäureestern durch Hefe u. Zymen mehr von der Stellung des Phosphorsäureradikals abhängt als von dem Zucker selbst. Am schnellsten vergoren werden die am C-Atom 3 oder 4 veresterten Verb. — Der *Glucose-3- oder -4-phosphorsäureester* (I) wurde aus Diacetonglucose mit  $\text{POCl}_3$  in trockenem Pyridin über die Ba-Salze der *Diacetonglucosephosphorsäureester* dargestellt. Diacetonglucose ist nach II oder III zu formulieren; es kann also nicht für I zwischen der Stellung 3 oder 4 entschieden werden. Bei der Darst. des *Fructose-6-phosphorsäureesters* (IV) wurden mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin sowohl aus Fructose wie aus  $\alpha$ -Diacetonfructose (V) ident. Verb. erhalten; mit  $\beta$ -Diacetonfructose entstand eine mit *Fructose-2-; -3- oder -4-monophosphorsäureester* (VI) bezeichnete Verb., die wahrscheinlich ein Gemisch der 3 möglichen Isomeren ist. — Von lebender Hefe werden die Ester I, IV u. VI sehr langsam gespalten, jedoch I u. VI schneller als IV. Mit Zymen ist der Gärumsatz der Ester größer u. zwar in der Reihenfolge  $\text{Fructose} > \text{I} > \text{VI} > \text{IV}$ .

Darst. der Ester: *Diacetonglucose*, Darst. nach OHLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 403. 1566; C. 1924. I. 1913. II. 2021) aus Rohrzucker mit Aceton u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aus Ä. + PAe. F. 109—110°,  $[\alpha]_D^{15} = -18,6^\circ$ . — Ba-Salze von *Diacetonglucose-3- oder -4-phosphorsäureester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{PO}_3\text{Ba}$ ; weiße Krystalle, die Fehlingsche Lsg. erst nach der Hydrolyse reduzieren.  $[\alpha]_D^{20}$  (in W.) der in Ä. unl. Fraktion (vielleicht Monoacetonglucoseester?) =  $-2,85^\circ$ , der in Ä. l. =  $-5,2^\circ$ . — I,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{H}_2\text{PO}_3$ , durch partielle Hydrolyse der Acetonverb.,  $[\alpha]_D^{22} = +30,7^\circ$ . —  $\alpha$ -*Diacetonfructose*, F. 116—118°;  $[\alpha]_D^{27}$  in W. =  $-160,7^\circ$ ;  $\beta$ -*Diacetonfructose*, F. 95—97°;  $[\alpha]_D^{27}$  in W. =  $-32,1^\circ$ , beide aus Rohrzucker nach OHLE. — IV aus *Fructose*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{H}_2\text{PO}_3$ , analysiert als Ba-Salz;  $[\alpha]_D^{18}$  des Salzes =  $-17,6^\circ$ . —  $\alpha$ -*Diacetonfructose-6-phosphorsäureester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{H}_2\text{PO}_3$ ; analysiert als Ba-Salz; reduziert Fehlingsche Lsg. erst nach Hydrolyse;  $[\alpha]_D^{20} = -84,7^\circ$ . — IV aus  $\alpha$ -*Diacetonfructose*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{H}_2\text{PO}_3$ , weißes Pulver, reduziert leicht Fehlingsche Lsg.;  $[\alpha]_D^{18}$  des Ba-Salzes =  $-19,4^\circ$ . — VI, aus  $\beta$ -*Diacetonfructose*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{H}_2\text{PO}_3$ , analysiert als Ba-Salz;  $[\alpha]_D^{23}$  des Ba-Salzes =  $-53,5^\circ$ .



2. Über die Hydrolyse der Diacetonhexosemophosphorsäureester. Bei der partiellen Hydrolyse mit 0,4-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $40^\circ$  wird aus *Diacetonglucosephosphorsäureester* (VII) innerhalb 24 Stdn. I ohne jede  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Abspaltung gebildet. Unter denselben Bedingungen wird beim  $\alpha$ -*Diacetonfructosephosphorsäureester* (VIII) neben Aceton stets  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , wenn auch langsamer, abgespalten. Am günstigsten zur Gewinnung von IV ist 38-std. Hydrolyse bei  $40^\circ$ .  $\beta$ -*Diacetonfructosephosphorsäureester* (IX) scheint 2 Isomere mit verschiedener Spaltungsgeschwindigkeit zu besitzen.  $1/t \lg a/(a-x)$  für die Abspaltung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit 0,1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $100^\circ$  war für VII 0,00059, für VIII 0,014, für IX 0,0051. (Journ. Biochemistry 6. 31—47. 49—53. Kyoto, Imp. Univ.) LOHMANN.

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

**Katherine R. Drinker und Ellen S. Collier**, *Die Bedeutung des Zinks im lebenden Organismus*. Die Zusammenstellung der Literatur läßt erkennen, daß Zn allgemein in pflanzlichen u. tier. Lebewesen vorkommt, dabei in Tieren verschiedener Arten in bemerkenswerter Gleichförmigkeit der Konz., unabhängig von Alter u. Gewicht. Diese Tatsachen weisen bereits auf eine biolog. Bedeutung des Zn hin, die auch durch experimentelle Unterss. erwiesen ist, wenn sie sich auch noch nicht genau formulieren läßt. Diese Verhältnisse müssen berücksichtigt werden, wenn man die abnorm in den Körper eingeführten Mengen Zn (bei industrieller Betätigung) u. ihre Wrkg. beurteilen will. (Journ. Ind. Hygiene 8. 257—69. Boston [Mass.], HARVARD School of Public Health.) SPIEGEL.

**Tomohiro Takaki**, *Über das Vorkommen der Aminosäuren in der Galle der Choledochuscyste*. Aus 1500 ccm stagnierender Galle der Choledochuscyste wurden 0,03 g Tyrosin, 0,43 g Leucin, 0,18 g Arginin (als Pikrat), 0,06 g Lysin (als Pikrat) isoliert. (Journ. Biochemistry 6. 27—29. Nagasaki, Chirurg. Klinik u. Med.-Chem. Inst.) LOH.

**Yutaka Komori**, *Zur Kenntnis der Glucosaminverbindungen*. Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen dem Eiweiß u. den Chitin enthaltenden Gerüstsubstanzen der niederen Tiere werden die Spaltprodd. von glucosaminhaltigen Glykoproteiden, dem Ovumukoid u. der Mukoids substanz aus der Eisackfl. von Gastropoden (*Hemifusus tuba* Gmel.), vergleichend untersucht. Gereinigtes Ovumukoid wurde trypt., pept. u. alkal. (mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) gespalten. Die Identität der so erhaltenen „Muttersubstanz der reduzierenden Körper“ aus Ovumukoid untereinander ist wahrscheinlich, konnte aber bisher nicht direkt bewiesen werden. Das Verhältnis N: Essigsäure war 1:1,15. Die schneeweiße Substanz, ein *Acetylaminopolysaccharid*, ist ll. in W., unl. in A. u. Ä., fällbar nur mit Phosphorwolframsäure, Bleiessig u. A.; sie gibt die Biuret-, sowie starke Ninhydrink. Bei kürzerer (bezw. durch Diastase) u. längerer Hydrolyse werden 2 reduzierende Substanzen (Zucker u. Glucosamin?) erhalten. Nach der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Hydrolyse des Ovumukoids konnten *Histidin*, *Arginin* u. *Lysin* nachgewiesen werden. Aus der Eisackfl. von Gastropoden wurde eine Mukoids substanz erhalten, deren Eiweißbrkk. u. Spaltprodd. auf eine große Ähnlichkeit mit dem Ovumukoid schließen lassen. Bei der trypt. Verdauung wurde ebenfalls ein Acetylaminopolysaccharid isoliert. Die Säurehydrolyse der Eisackfl. selbst ergab *Tyrosin*, *Leucin*, *Arginin* u. *Lysin*, nicht *Histidin*. (Journ. Biochemistry 6. 1—20. Nagasaki, Med.-Chem. Inst.) LOHMANN.

**C. Colella**, *Spektroskopische Untersuchungen des Pigmentes des Rinderfettes*. In Ä.-Extrakt von Seifen, die durch Verseifung mit alkoh. NaOH des Rinderfetts erhalten wurden, ließ sich weder spektroskop. noch spektrophotometr. eine charakterist. Adsorption nachweisen. (Arch. di scienze biol. 7. 435—37; Ber. ges. Physiol. 34. 768. Neapel, Lab. di anat. patol scuola rup. di med. veterin. Ref. SCHULZ.) OPP.

**R. P. Kennedy und G. H. Whipple**, *Die Identität von Muskel- und Bluthämoglobin*. Lsgg. von Muskelhämoglobin ohne Blutbeimengung geben fast die gleichen Spektrophotometerkurven wie Bluthämoglobin. Die geringen Abweichungen erklären sich aus Zersetzungsrrk. während der Extraktion. (Amer. Journ. Physiol. 76. 685—92. Univ. of Rochester.) MÜLLER.

**G. H. Whipple**, *Das Hämoglobin der quergestreiften Muskeln. I. Variationen in folge Alters und Training*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit zunehmendem Alter haben die gleichen Muskeln mehr u. mehr Muskelhämoglobin. Je mehr die Muskeln trainiert werden, um so größer wird ihr Farbstoffgehalt. — Das Zwerchfell hat in den ersten 2 Monaten des Lebens mehr Hämoglobin als die Beinmuskeln. Erst in der Pubertätszeit überwiegt der Gehalt in diesen. — Die flachen Muskeln, wie Brust- u. gerader Bauchmuskel, haben weniger Hämoglobin als die Beinmuskeln. — Im Herzmuskel ist der Farbstoffgehalt während des ganzen Lebens ziemlich gleich groß. Starke Muskelarbeit steigert den Farbstoffgehalt, ebenso Hypertrophie bei chron. Nephritis u. Emphysem. — Bei n. Hunden besteht 25—40% des Körpergewichts aus quergestreifter Muskulatur. (Amer. Journ. Physiol. 76. 693—707. Univ. of Rochester.) MÜLLER.

**G. H. Whipple**, *Das Hämoglobin der quergestreiften Muskeln. II. Variationen bei Anämie und Lähmung*. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei schwerer länger dauernder Anämie kann das Muskelhämoglobin um 30—40% sinken. Wichtiger als der Gesamtblutfarbstoff ist aber die Muskelübung. — Nach Durchschneidung des Ischiadiens nimmt das Muskelhämoglobin in den zugehörigen Muskeln mehr u. mehr ab, bis in 7 Wochen etwa nur noch die Hälfte der Norm vorhanden ist. (Amer. Journ. Physiol. 76. 708—14. Univ. of Rochester.) MÜLLER.

**Sadatomo Yonemura und Masao Fujihara**, *Über die Beziehungen zwischen Gallensäure, Schlangengift und Cholesterin*. I. Mitt. Unter der Voraussetzung, daß das Vipergift chem. u. genet. zu den Gallensäuren in enger Beziehung steht, wird das Gift von Trigocephalus blomhoff physiol. mit Cholsäure u. Desoxycholsäure verglichen. Alle 3 Verb. vermindern bei intravenöser Injektion den Cholesteringehalt u. die Leukozytenzahl des Kaninchenblutes. Die Grenzkonz. der hämolyt. u. leukolyt. Wrkg. von Na-Choleat u. Na-Desoxycholeat für Kaninchenblut sind 1: 400 u. 1: 800 bzw. 1: 3200. (Journ. Biochemistry 6. 91—100. Okayama, Med.-Chem. u. Pathol. Inst.) LOHMANN.

**Henri Marcelet**, *Untersuchung der aus dem Kopf eines Delphins (Delphinus delphis Lin.) extrahierten Öle*. Aus dem Kopf genannten Delphins wurden 3 fette Öle extrahiert: 1. aus den am Kiefergelenk befindlichen Drüsen, 2. aus der Fettmasse zwischen Oberkiefer u. Nasenloch, 3. aus dem die Hirnschale umgebenden Fett. Die 3 Öle zeigen sehr verschiedene physikal. u. chem. Eigenschaften. Die übliche Bezeichnung „Öl aus dem Kopf des Delphins“ ist daher ungenau u. muß zu Irrtümern führen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1416—17.) LINDENBAUM.

**Kofu Nagashima**, *Über die Bildung der d-Milchsäure bei der Autolyse des Muskels mit besonderer Berücksichtigung der Reaktion des Mediums*. Für die Proteolyse gibt es bei der Muskelaulyse 2 pH-Optima (pH: 4,2—4,65 u. 6,3—6,5). Die Fleischnilchsäure nimmt bedeutend zu zwischen pH = 6,03—6,27. (Acta scholac med. 7. 277—90. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 728. Kioto. Ref. JAKOBY.) OPPENHEIMER.

**J. Barritt**, *Die Literatur über Keratin (Hauptbestandteil der Wolle)*. Ausführlicher Bericht über die gesamte Chemie des Keratins mit Literaturübersicht. (Journ. Textile Inst. 17. T. 111—26. Brit. Res. Assoc. for the Woollen and Worsted Ind.) LB.

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

**Masahoshu Ogawa**, *Leber und Adrenalin*. Die eben wirksame Schwellendosis wie die tödliche Dosis von Adrenalin für Kaninchen liegt bei Injektion in die Vena portae bis zu 10-mal höher als bei intravenöser Injektion. Schluß auf die Zerstörungsfähigkeit in der Leber. (*Acta scholae med. Kioto* 7. 291—306. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 746. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

**William C. Stadie** und **Effie C. Ross**, *Untersuchungen über das Sauerstoff-, Säure- und Basenbindungsvermögen des Blutes*. II. *Eine Schnellmethode zur Gewinnung von krystallinischem, isoelektrischem Hämoglobin mit Hilfe der Elektrodialyse der roten Blutkörperchen*. Besprechung der Vorteile der Elektrodialyse für die Hämoglobingewinnung. Beschreibung eines 3-Zellenapparats mit einigen kleinen Modifikationen für die speziellen Zwecke. Nach 3—4 Stdn. wird ein elektrolytfreies Hämoglobin in langen Nadeln mit einer Ausbeute von ca. 70% erhalten. Die Krystalle enthalten 40% Hämoglobin u. 60% W. In NaOH sind die Krystalle leicht l. In CO<sub>2</sub>-freiem, dest. W. ist die gesätt. Lsg. nicht höher konzentriert als 0,3 mmol. pro l. Bei genügend hohen NaOH-Konz. gelingt es, die Hämoglobinsättigung auf 25 mmol. zu treiben, wenigstens beim Pferde- u. Hundeblut. Während das Rinder-, Schaf- u. Schweinehämoglobin schon in 18 mmol. pro l bei einem Gehalt von 5 mmol. Alkali in Lsg. geht. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 65. 735; C. 1926. I. 1467.) (Journ. Biol. Chem. 68. 229—37. Philadelphia, John Herr Muser Dep. of. Reseach. med.) OPPENHEIMER.

**Kiyoshi Morizawa**, I. *Cholesteringehalt des Blutes von Hungerkaninchen*. II. *Cholesteringehalt des Blutes von mit Cholesterin gefütterten Hungerkaninchen*. Vf. stimmt den Autoren zu, die bei Hungertieren eine Zunahme des Cholesterins im Blut gefunden haben. (Anderslautende Angaben mit andern Tierarten!). Die Cholesterinzunahme ist bei dem Hunger vorangehender Cholesterinfütterung noch größer. (*Acta scholae med. Kioto* 7. 349—54. 357—67. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 699.) OPPENH.

**A. A. Horvath**, *Veränderungen der Blutzusammensetzung von Kaninchen, die mit rohen Sojabohnen gefüttert werden*. Bei Sojabohnenfütterung nimmt der Gehalt des Blutes an Harnstoff, Cholesterin, anorg. P u. Harnsäure zu. (Journ. Biol. Chem. 68. 343—55. Peking, Union med. coll.) OPPENHEIMER.

**P. J. Hanzlik**, **F. de Eds** und **M. L. Tainter**, *Blutveränderungen nach intravenöser Anwendung zahlreicher Stoffe und Lösungen*. Nach intravenöser Injektion verschiedener Substanzen beim Hund in Mengen, die denen der Therapie am Menschen entsprachen, wurden sehr bemerkenswerte Änderungen in den physikal. u. chem. Eigenschaften des Blutes festgestellt (Blutverdünnung, [H<sup>+</sup>]-Zunahme, CO<sub>2</sub>-Gehaltsveränderung, Milchsäure- oder NH<sub>3</sub>-Zunahme, Veränderungen der Senkungsgeschwindigkeit, der Agglutination u. Hämolyse). Geprüft wurden: NaCl, Dextrose, Harnstoff, Hexamethylentetramin, Salvarsan, CuSO<sub>4</sub>, Agar, Gelatine, BaSO<sub>4</sub>-Suspension, Fullererde, Pepton, Histamin, Pferdeserum, CuCl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaJ, salicylsaures Na. (Arch. of internal med. 36. 447—506. 1925.; Ber. ges. Physiol. 34. 898. S. Franzisko, Dep. of pharmacol. Stanford univ. school. of med. Ref. SCHNITZER.) OPPENHEIMER.

**M. Arnovlyevitch**, *Veränderungen im Chlorgehalt des Plasmas und der roten Blutkörperchen*. Cl-Gehalt in den Erythrocyten eines Gefäßbezirks nimmt durch Unterbindung zu, im Plasma ab. (*C. r. soc. de biologie* 94. 1374—75. Straßburg, Inst. de med. experim.) OPPENHEIMER.

**Richard Ege**, *Über die „Restreduktion“ des Blutes*. Die höheren Werte an reduzierenden, aber nicht vergärbaren Substanzen, die HILLER, LINDNER u. VAN SLYKE (Journ. Biol. Chem. 64. 625; C. 1925. II. 1995) im Blut gefunden haben, sollen auf einem method. Fehler beruhen. Bei Fermentationsverss., die die nicht fermentable Substanzen erkennen lassen sollen, muß die Autoreduktion der benutzten Hefe u. ihre Gärfähigkeit vorher geprüft werden. Ferner ist zu vermuten, daß die Methode von HAGE-

DORN u. JENSEN besonders, wenn das Blut nicht frisch, sondern nach einigem Stehen verarbeitet wird, zu hohe Red.-Werte liefert. Mit der Bangschen Methode ist die „Rest-Red.“ in der Regel 0,004% (Journ. Biol. Chem. 68. 317—21. Kopenhagen, Physiol. Inst. d. Univ.)

OPPENHEIMER.

Donald D. van Slyke und Alma Hiller, Die „Restreduktion“ des Blutes. Vff. verfahren sich gegen die in der Arbeit von EGE (vgl. vorst. Ref.) erhobenen Einwände. (Journ. Biol. Chem. 68. 323—24. New York, Hosp. of the Rockefeller Inst. for med. research.)

OPPENHEIMER.

Laurence Irving, Die Löslichkeit des Calciums im Serum. Die Menge des im Serum gelösten Ca ist abhängig von der CO<sub>2</sub>-Spannung. Die Löslichkeit ändert sich mit der CO<sub>2</sub>-Spannung; der Ausgleich stellt sich aber langsam ein u. bei verschiedenen Soren mit verschiedener Geschwindigkeit. (Journ. Biol. Chem. 68. 239—43. California, Stanford Univ., Dep. of physiol.)

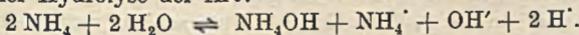
OPPENHEIMER.

Josef Csapó und Samuel Henszelmann, Über die Alkalibindung des Blutserums im Kindesalter. (Vgl. auch S. 251.) Der größte Teil der gebundenen Lauge tritt mit den Eiweißkörpern, der geringere mit dem NaHCO<sub>3</sub> in Verb., wobei Protein-Na bzw. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entsteht. (Biochem. Ztschr. 170. 386—90. Budapest, Univ.) WOLFF.

G. Ettisch und W. Beck, Zur Frage der Fraktionierung der Serumproteine. I. Mitt. Die Elektrodialyse. Bei der Elektrodialyse von Serum im Dreizellensystem von RUPPEL wurde beobachtet, daß die Leitfähigkeit nicht gleichmäßig herabgesetzt wird, sondern zu gleich großen Veränderungen der Stromstärke im Verlauf der Elektrodialyse immer größere Zeiten erforderlich sind. Die pH-Werte des Serums steigen bis zu einem Wert, der weit im alkal. liegt, an, senken sich dann wieder, durchlaufen den Neutralpunkt, um saure Werte bis zu pH = 5,4 zu erreichen. Proteine fallen mit der Elektrolytverminderung auch bereits im alkal. Milieu aus. Wenn dann pH = 7 u. 6,5 (= isoelekt. Punkt des Globulins) erreicht wird, setzt der stärkste Ausfall der Eiweißsubstanzen ohne besonders starke Veränderung der Leitfähigkeit ein. Bei der weiteren pH-Verminderung wird kein nennenswerter Eiweißausfall mehr beobachtet. Obwohl Eiweißausfall u. pH-Änderungen (wenigstens nach Ablauf der alkal. Periode) einen gewissen Parallelismus im kurvenmäßig dargestellten Ablauf zeigten u. auch in großen Zügen ein Zusammenhang mit den Leitfähigkeitsänderungen angenommen werden kann, kann von gesetzmäßiger Abhängigkeit des Zustandes des Serums oder der ausgefallenen Proteine von der jeweils herrschenden Rk. oder Leitfähigkeit unter gar keinen Umständen gesprochen werden. Eine Gleichheit der ausgefallenen Proteine, wenn bei einer bestimmten Leitfähigkeit die Elektrodialyse unterbrochen wird (fraktionierte Elektrodialyse), besteht nicht. Die einfache Dialyse zeigt einen ähnlichen Verlauf u. Eigentümlichkeiten wie die Elektrodialyse. (Biochem. Ztschr. 171. 443—53. Berlin-Dahlem, K.-W. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem.)

OPPENHEIMER.

G. Ettisch, Zur Frage der Fraktionierung der Serumproteine. II. Mitt. Zur Theorie der Elektrodialyse. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Deutung der Vorgänge bei der chem. Elektrodialyse lehnt sich Vf. an die Mitteilungen von BETHE u. TOROPOFF (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 597) u. FREUNDLICH u. FARMER LOEB (Biochem. Ztschr. 150. 522; C. 1925. I. 1958) an. In einer ersten Phase wandern NH<sub>4</sub>-Ionen aus (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Gelatine Membran der Ruppelschen Anordnung in die Mittelfl. Dadurch ist die steigende Alkaleszenz im Beginn bedingt. In der Mittelzelle kommt es durch die Einwanderung von NH<sub>4</sub> zu einer Hydrolyse der Art:



Die Pufferung des Serums (Elektrolyte u. Eiweißkörper) hält die Rk.-Änderung eine zeitlang zurück. Dann aber stellt sich alkal. Rk. ein, da die Pufferung für OH' schwächer ist als für H. Dazu kommen Ionenverschiebungen an Membranflächen, wie sie von obigen Autoren dargestellt sind. Mit dem Nachlassen der Pufferung u. der Erschöpfung der Cr-Gelatinemembran an NH<sub>4</sub>-Ionen ist der alkal. Extremwert erreicht; die Zahl

der bisher gepufferten u. durch die Hydrolyse entstandenen H<sup>+</sup> macht sich geltend. Mit bekannten Gesetzen (bilogarithm. Funktion des p<sub>H</sub>-c-Kurvengangs vom alkal. ins saure Gebiet) kann gezeigt werden, daß relativ geringe H<sup>+</sup>-Mengen genügen, um eine Verschiebung der p<sub>H</sub>-Werte zu erreichen. Dann macht sich der Vorgang der Membranhydrolyse (Vorgänge, wie sie die Donnantheorie wiedergibt) geltend, die zur Verstärkung der Säuerung beiträgt. Schließlich kommt auch in der ersten Phase die Elektrolytverminderung als Faktor für die Labilitäts-erhöhung der Proteine hinzu. Im zweiten Stadium spielt die Elektrolytverminderung eine noch größere Rolle. Der Ausfall der Proteine bei Durchschreiten des Neutralpunktes u. des isoelekt. Punktes des Euglobulins geht unter zunehmender Säuerung bei relativer Elektrolytfreiheit vor sich, so daß das Maximum der Fällung erklärt ist. Das dritte Stadium ist schließlich der stationäre Zustand, wo die Stromstärken Werte von 15—17 Milliamp. u. p<sub>H</sub> solche von 5,4 als Grenzwerte annehmen. Daß Leitfähigkeit u. Rk. nicht weiter sinken u. Werte annehmen, die bei Fällung der Mittelzelle mit dest. W. auftreten, hängt wiederum mit der Wechselwrg. der Membranhydrolyse u. der Ionenabgabe durch die Membranen zusammen. Bei dem Vers., das NH<sub>4</sub>-Salz bei der Membranherstellung durch das entsprechende K-Salz zu ersetzen, ergab sich, daß die Ruppelsche Anordnung die beste ist. (Biochem. Ztschr. 171. 454—66. 173. 481. Berlin-Dahlem, K.-W. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem.)

OPPENHEIMER.

**G. Ettisch und W. Beck**, *Zur Frage der Fraktionierung der Serumproteine*. III. Mitt. *Die Säurefällung*. (II. vgl. vorst. Ref.) Auf  $\frac{1}{3}$  verd. Serum wird mit steigenden Mengen  $\frac{1}{10}$ -n. HCl versetzt, elektrometr. p<sub>H</sub> bestimmt u. der Eiweißgehalt (Mikrokjeldahl) festgestellt. Es zeigte sich, daß bei n. Elektrolytgehalt (unverd.) eine Ausfällung durch Säure unmöglich ist, die Menge des ausgefallenen Proteins um so größer ist, je weniger Elektrolyte vorhanden sind, u. das Maximum bei Elektrolytfreiheit u. Durchschreiten des isoelekt. Punktes erreicht wird. Bei zunehmender [H<sup>+</sup>] kann unterhalb p<sub>H</sub> = 4 Wiederauflösung erfolgen. Bei der Proteinfällung gehen irreparable Strukturveränderungen der Serumeiweißkörper vor sich. (Biochem. Ztschr. 172. 1—9.)

OPPENHEIMER.

**A. Rabinerson**, *Über die Wechselwirkung zwischen hydrophoben Solen und Pseudoglobulin aus normalen und Antidiphtherieserum*. Durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fällung u. nachfolgende Dialyse werden aus n. Pferde- u. Antidiphtheriepferdeserum elektrolytfreie Pseudoglobulinfractionen gewonnen. In wechselnden Konz. werden deren Sole mit Berlinerblausolen oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Solen in gleichfalls wechselnden Konz. gemischt u. der Einfluß verschiedener NaCl-Konz. auf das gegenseitige Verh. geprüft. Bei der Wechselwrg. beider Sera mit Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> tritt auf NaCl eine Flockungszone auf, welche graph. als eingipflige Kurve sich darstellt. Der eine Kurvenast gibt die Sensibilisierung von Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> durch Globulin, der andere die umgekehrte Einw. wieder. Der Unterschied zwischen n. u. Immunpseudoglobulin besteht darin, daß letzteres stärker hydrophob ist u. demnach das Berlinerblausol stärker sensibilisiert u. vor Elektrolytfällung schwächer schützt. Bei den Verss. mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Solen treten 2 Flockungszonen auf. Eine davon, die bei niedrigen Pseudoglobulinkonz. liegt, entspricht der Flockungszone des Berlinerblau-Globulinsols. Für die andere Zone — bei hohen Globulinkonz., — die auch schon ohne NaCl-Zusatz in Erscheinung tritt u. mit dessen Zunahme verschwindet, sind andere Faktoren ursächlich heranzuziehen. Die Unterschiede zwischen n. u. Immunserum stellen in der ersten Zone gegenüber den Ergebnissen mit Berlinerblau nichts Neues dar. In der 2. Zone sind die Unterschiede größer. Das Koagulum des n. Globulins ist leichter peptisierbar. Die Sensibilisierung des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scheint durch Immunglobulin stärker ausgeprägt zu sein. (Biochem. Ztschr. 171. 372—80. Leningrad, Bacteriol. Inst. Pasteur.)

OPPENHEIMER.

**J. Moldovan und L. Isagu**, *Wird die Anaphylaxie mit Erythrocyten durch Hämoglobin hervorgerufen?* Mit roten Pferdeblutkörperchen sensibilisierte Meerschweinchen

roagieren auf eine Hämoglobinlg., die keine Stromaantheile enthält, nicht mehr mit einem Schock. Die Frage ist also zu verneinen. (C. r. soc. de biologie 94. 1303—05. Cluj, Labor. d'hygiène.)

OPPENHEIMER.

**C. H. Kellaway, G. F. S. Davies und F. Eleanor Williams**, *Die Herkunft des Eiweißes bei der Albuminurie bei experimenteller Nephritis*. Aus dem Ergebnis von Verss. an isolierten Uterus sensibilisierter Tiere wird geschlossen, daß das bei der durch UNO<sub>3</sub> erzeugten Nephritis im Harn auftretende Eiweiß nicht aus dem Blut stammt. (Austral. Journ. of exp. biol. a. med. science 2. 139—49. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 853. Melbourne, Walter a. Eliza Hall inst. Ref. HEYMANN.)

OPPENHEIMER.

**G. P. Grabfield und A. M. Prentiss**, *Die Wirkung der Jodide auf die Stickstoffverteilung*. Weder im Blut noch im Harn läßt sich beim Menschen auf J-Medikation eine Veränderung der N-Verteilung (auf verschiedene Komponenten) nachweisen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 27. 231—34. Boston, Psychopathic Hosp.)

OPP.

**Pierre Thomas und Elena Maffei**, *Über die Anwesenheit von Acetaldehyd im Liquor cerebrospinalis*. (C. r. soc. de biologie 94. 1300—01. Cluj, Inst. de chim. biol.)

OPPENHEIMER.

**H. W. van Urk**, *Der Einfluß der Temperatur auf Zusammensetzung und Nährwert von Nahrungsmitteln*. Die auftretenden Änderungen können in 5 Gruppen eingeordnet werden: physikal.-chem., chem., Einw. auf die Enzyme, auf die Vitamine, auf die Kleinwesen. Gefordert wird eine eingehende Unters. u. Erforschung dieser Vorgänge. Literaturübersichten. (Pharm. Weckblad 63. 802—12; Chem. Weckblad 23. 290—93.)

GROSZFELD.

**E. C. C. Baly**, *Hohe chemische Energie und Vitamine*. In einem Vortrag betont Vt., daß zwar die Vitamine keine spezif. chem. Substanz darstellen, trotzdem aber hohe Energien enthalten, die für die Pflanze und den tier. Organismus von lebenswichtiger Bedeutung sind. (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 14—16.)

HIRSCH-K.

**Waro Nakahara**, *Der Einfluß des Vitamins-A auf die Absorption eines körperfremden Fettes*. An Hand von größeren Versuchsreihen an Ratten (Injektionen von reinem Olivenöl u. von Olivenöl mit Vitamin-A-Zusatz = „Biosterin“) u. von histolog. Unters. der Injektionsstellen in verschiedenen zeitlichen Abständen kommt der Vf. zu dem Schluß, daß das Vitamin A die Assimilation eines körperfremden Fettes im tierischen Körper erleichtert. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 4. 161 bis 166.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**S. Burt Wolbach und Percy R. Howe**, *Gewebsveränderungen nach Mangel an fettlöslichem Vitamin A*. Mangel an fettlöslichem Vitamin A ruft bei Ratten u. beim Menschen eine spezif. Veränderung des epithelialen Gewebes hervor, indem Hornepithel an Stelle von normalem Epithel sich bildet. Das Wachstum des Epithels wird nicht beeinflusst. Diese Unters. wurden besonders am Respirationsstraktus, Darmtraktus, Genitaltraktus u. verschiedenen drüsigen Organen (Pankreas, parakulären Drüsen, Speicheldrüsen) angestellt. Von sonstigen Erscheinungen, die bei Mangel von Vitamin A auftreten, sind Atrophien der drüsigen Organe, lokale Ödeme an den Testikeln u. Speicheldrüsen, bindegewebige Veränderungen des Lungengewebes zu erwähnen. (Journ. Exp. Med. 42. 753—77. 1925.)

HIRSCH-KAUFFM.

**R. Kawamura und Y. Kasama**, *Studien über experimentelle Rachitis. I. Der Verlauf der Rachitis bei jungen Kaninchen von mit Schistosomum japonicum infizierten Müttern*. Junge Kaninchen, deren Mütter mit *Schistosomum japonicum* infiziert waren, erkrankten an Rachitis. Ebenso kann bei den gesunden jungen Kaninchen nach Infektion mit demselben Erreger eine typ. Rachitis erzeugt werden. Man dachte anfangs, daß die rachit. Veränderung durch den Parasiten selbst bedingt sei. Diese Ansicht war jedoch falsch, da eine ähnliche Wrkg. nach Fütterung der Muttertiere mit Eidotter bei der Nachkommenschaft beobachtet werden konnte. Das Toxin der *Schistosoma* kann entweder den Kalk- u. Phosphorstoffwechsel im Knochen der jungen

Tiere schädigen — besonders in der Periode des stärksten Wachstums, also 20—40 Tage nach der Geburt — oder es kann einige für den Kalk- u. Phosphorstoffwechsel wichtige Elemente, z. B. das *Vitamin A* oder *D* zerstören. Mit dieser Auffassung stimmen die von GRANT gemachten Beobachtungen, daß Mangel des antirach. Faktors bei dem Muttertier Rachitis bei den Jungen bedingt, u. die von WEDGEWOOD (1924) aufgestellte Hypothese überein, daß das Vitamin B durch geringe Infektionen erschöpft werden kann. (Journ. Exp. Med. 42. 793—98. 1925. Niigata [Japan] Univ.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**I. I. Nitzescu und G. Popoviciu**, *Die Wirkung von bestrahlten Cholesterinfraktionen, die durch Krystallisation oder durch Fällung mit Digitonin erhalten wurden, auf die experimentelle Rachitis*. Prüfung an rachit. Ratten. Bestrahlung von Cholesterin durch die Quarzlampe. Auflösen u. wiederholte Rekrystallisation aus A., oder Fällung der Lsg. bestrahlten Cholesterins mit Digitonin. Antirachit. wirksam blieben die ersten 3 Lsg.-Fraktionen. Die 4. zeigte eine geringere Wrkg., die mit jeder weiteren Krystallisation abnahm. Die überstehende alkal. Lsg., die nach Verdampfen des A. geprüft wurde, heilte die Rachitis 1. in kleineren Mengen u. 2. auch dann noch, wenn die Krystalle der betreffenden Fraktion bereits unwirksam waren. Die mit Digitonin gefällte Fraktion verhinderte, wenn einer Rachitis erzeugenden Diät zugesetzt, den Ausbruch der Rachitis nicht; dagegen blieb der nicht fällbare Anteil antirachit. wirksam. (C. r. soc. de biologie 94. 1301—03. Cluj, Inst. de physiol.)

OPPENHEIMER.

**Robert C. Miller und Dyman C. Boynton**, *Holzverdauung des Schiffswurms*. Zur Entscheidung der Streitfrage, ob der Schiffsböhrwurm Cellulose verdauen kann, wurde eine Anzahl des „*Nordwest*“-Schiffswurms (*Bankia setacea* Tryon) über ein Jahr auf im Meere versenktem Holz der *Douglasfichte* gezüchtet u. der Inhalt der Bohrlöcher u. des Verdauungsapp. der Mollusken auf reduzierenden Zucker untersucht. Vff. stellten darin 3,86% Glucose fest, während das Originalholz nur 0,92% enthielt. Der Holzwurm ist also imstande, Cellulose u. Hemicellulose zu verdauen. (Science 63. 524.) ROJ.

**Józef Heller**, *Chemische Untersuchungen über die Metamorphose der Insekten*. IV. u. V. Mitt. IV. *Spinner und Schwärmer*. (III. vgl. Biochem. Ztschr. 169. 208; C. 1926. I. 3409.) Best. des Fetts, N, Chitins u. der Asche bei Raupe, Puppe u. Falter des Wolfsmilchschwärmers u. Seidenspinners. Aus den Ergebnissen wird Brennwert u. Energieumsatz errechnet. Bei der Verpuppung verbraucht der Schwärmer vorwiegend Fett, der Spinner „Nicht-Fett“, das bei geringem Fettverbrauch aus Kohlehydraten besteht. In der Puppenperiode wird durch den Schwärmer  $\frac{1}{5}$ , durch den Spinner  $\frac{1}{2}$  des Energiebedarfs durch Fettzers. gedeckt. Der Energieumsatz während der ganzen Metamorphose hat auf die Gewichtseinheit bezogen bei verschiedenen Insekten ziemlich die gleiche Größe.

V. *Über den Hungerstoffwechsel der Schmetterlinge*. Aus den Unterss. beim verhungerten Wolfsmilchschwärmer ergibt sich, daß die Verluste in erster Linie das Fett betreffen, das bis zu 70% zersetzt wird. Eiweiß wird zu 41% verbraucht. Kohlehydrate sind nur in kleiner Menge vorhanden. Der W.-Verlust geht aus dem Anstieg der Trockensubstanz von 31,75 auf 44,3% hervor. (Biochem. Ztschr. 172. 59—73. 74—81. Lwów, Med.-chem. Inst.)

OPPENHEIMER.

**Grace Medes**, *Magnesiumstoffwechsel bei Kost mit reinen Nahrungstoffen*. Aus Ca-, P- u. Mg-Bestst. ergab sich, daß der Gehalt an diesen 3 Elementen im Gesamtorganismus bei wachsenden Ratten in einer gewissen Abhängigkeit vom Körpergewicht steht. Mit zunehmendem Gewicht sinkt der Ca-, P- u. Mg-Gehalt prozentual ziemlich gleichmäßig. Im Hunger wird die Wachstumsgeschwindigkeit vermindert. Ca- u. P-% steigt an. Mg dagegen bleibt konstant. Bei Ca-Mangel in der Nahrung nimmt Ca u. Mg % ab, P bleibt konstant; bei verstärkter Ca-Zufuhr wird Ca stark gespeichert, auch die P-Werte steigen an, Mg aber nimmt ab. P-Überschuß in der Nahrung ändert

im Aschengehalt nichts. P-Mangel führt zu ausgesprochener Rachitis, während die übrigen Salzänderungen zu keinen Knochenwachstumsstörungen führten. Der P-Gehalt sinkt ungemein rasch, die Ca- u. Mg-Werte sind in geringerem Maße vermindert. Größere Mg-Zufuhr hebt den Mg-Gehalt, wie Mg-Mangel zu dessen Abnahme führt. Ca u. P bleiben im ersten Falle unberührt, im zweiten nehmen sie etwas zu. Die Verss. sind mit gereinigtem Casein u. Stärke als Grundnahrung mit wechselnden Salzzulagen vorgenommen. (Journ. Biol. Chem. 68. 295—316. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Dep. of physiol. Chem.) OPPENHEIMER.

**Philip D. Mc Master** und **Robert Elman**, *Studien über Physiologie und Pathologie des Urobilins*. VI. *Die Beziehung von Galleninfektionen zum Entstehen und zur Ausscheidung von Urobilin*. (V. vgl. Journ. Exp. Med. 42. 619; C. 1926. I. 1447.) Experimentelle Infektion des vorher sterilen Gallentructus beim Hunde mit Stuhlteilchen führt zur B. von Urobilin aus dem Bilirubin der Galle, wenn diese durch die Ausführungsgänge fließt. Es tritt jedoch keine Urobilinurie auf, solange nicht Gallenverstopfung erzeugt oder das Leberparenchym geschädigt wird; in den letzten Fällen tritt Urobilinurie auf, obwohl keine Galle den Darm erreicht, daher auch dort kein Urobilin gebildet wird. Diese Erscheinung, als *cholangitische Urobilinurie* bezeichnet, ist weit mehr ausgesprochen bei Tieren mit gesunder Gallenblase als bei solchen mit einer patholog. oder durch Trennung vom Ductus cysticus an der Funktion gehinderten. Es könnte daraus auf eine akt. Resorption von Urobilin aus der n. Gallenblase geschlossen werden. Jedenfalls besteht kein Zweifel, daß eine solche aus dem Inhalt der Ausführungsgänge stattfindet. Nichts rechtfertigt den Glauben, daß Urobilin jemals durch Wrkg. von Leberparenchym gebildet wird. (Journ. Exp. Med. 43. 753 bis 783. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

**L. Karczag**, *Über Elektropie*. IX. *Zugleich Richtigstellung der Bálint'schen Mitteilung „Über Wasserstoffionenkonzentration und Elektropie“*. (VIII. vgl. KARCZAG u. NÉMETH, Biochem. Ztschr. 162. 1; C. 1926. I. 718.) (BÁLINT, vgl. Biochem. Ztschr. 165. 465; C. 1926. I. 2390.) Die vitale Carbinolotropie (als Typus der elektropen Adsorption) spielt sich unter physiol. Verhältnissen zwischen  $p_H$  5,5 u. 6,8 ab. Kollagen u. elast. Fasern verhalten sich verschieden, auch bzgl. der Farbstoffeffekte. Die patholog. Carbinolregeneration spielt sich zwischen  $p_H$  4,6—6,5 ab. Der  $p_H$  der nicht carbinolotropen Elemente liegt physiol. u. pathol. über  $p_H$  6,8. (Biochem. Ztschr. 170. 337—43. Budapest, III. med. Klinik.) WOLFF.

**K. Spiro**, *Einige Ergebnisse über Vorkommen und Wirkung der weniger verbreiteten Elemente*. Ergebnisreferat. (Ergebn. d. Physiol. 24. 474—516. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 899. Basel, Physiol.-chem. Anst. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

**Alfred Jaenecke**, *Beeinflussung des Elektrotonus durch Fluornatriumlösung*. Der Elektrotonus von Nerven, die in isoton. oder in gesätt. Lsgg. von NaF gelegt werden, verringert sich, um schließlich ganz zu verschwinden. (Beitr. z. Physiologie 3. 199 bis 202.) OPPENHEIMER.

**Svend Lomholt**, *Die Zirkulation des Goldes bei der Sanocrysinbehandlung. Quantitative Untersuchungen mittels einer elektrolytischen Methode*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 392; C. 1926. I. 1841.) Ausführlicher Bericht mit Belegen. (Biochem. Ztschr. 172. 141—48. Kopenhagen, Hautklin. des Finsen Inst.) OPPENHEIMER.

**Y. Komori**, **Y. Sendju**, **J. Sagara** und **M. Takamatsu**, *Zur Kenntnis der vergleichenden Biochemie*. II. *Über das Verhalten der aromatischen Fettsäuren und des Pyridins im Organismus der niederen Tiere*. Es wird bestätigt, daß Benzoesäure im Organismus des Frosches in Hippursäure umgewandelt wird; ferner wird gefunden, daß nach subcutaner Injektion der Na-Salze von Phenylpropionsäure ebenfalls Hippursäure im Harn auftritt, ebenso von Phenylelessigsäure die entsprechende Glykokollverb.  $C_{10}H_{11}O_3N$ ; F. 143°, ll. in h. W. u. A., wl. in k. W. u. Ä. — Aus dem Harn von Schildkröten wurden nach Injektion von insgesamt 10 g Benzoesäure 73 mg Hippursäure

neben 2,3 g unveränderter Benzoesäure isoliert. Pyridin wird im Organismus der Schildkröte zu *Methylpyridylammoniumhydroxyd* (isoliert als  $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$ ) methyliert. (Journ. Biochemistry 6. 21—26. Nagasaki, Med.-Chem. Inst.) LOHMANN.

**Rupert A. Chittick**, *Über den Einfluß des Nikotins auf den Musculus gastrocnemius des Frosches*. Vf. studierte den Einfluß von Nicotin auf die Schnelligkeit, mit der der Beinmuskel des Frosches auf elektr. Reizung reagiert u. fand, daß Nicotin 2 Phasen der Verkürzung u. Verlängerung der Latenzperiode bewirkt. Die Zeit bis zum Eintritt der Kontraktion wird durch Nicotin verlängert. Die Größe der Kontraktion zeigt hierbei zwei Stufen von Anwachsen u. Abnehmen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 339—42. College of Pharmacy of the Univ. of Nebraska.) ROJAHN.

**H. B. van Dyke**, *Die Wirkung kleiner Ergotaminosen auf die Muskelreaktion nach Reizung sympathischer Nerven*. Die Ergotamininw. auf das Verhalten der glatten Muskulatur der Splanchnicus- u. Nasalgefäße wie der Vagina nach farad. Reizung des sympath. Nerven kommt in ihrem Gesamteindruck dem Einfluß der Ermüdung gleich. Vermutlich greift Ergotamin an Nerven u. Muskeln an. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 27. 299—317. Edinburgh, Dep. of Pharmac. Univ.) OPP.

**O. S. Gibbs**, *Die Wirkungen von Atropin, Physostigmin und Pilocarpin auf den Herzvagus des Huhns*. *Atropin* (0,5—1,0 mg pro kg) lähmt den Vagus, *Physostigmin* verlängert die Wirkg. der Vagusreizung ohne selbst die Vaguswirkg. zu beeinflussen. *Pilocarpin* zeigt beim Huhn keine Vaguswirkg. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 27. 319—25. Nova Scotia, Halifax, Univ.) OPPENHEIMER.

**Mc Keen Cattell**, *Beobachtungen über die Digitaliswirkung am Froschherzen und deren Veränderung durch Chinidin*. Die Geschwindigkeit der Digitaliswirkg., gemessen am Eintritt der Amplitudenhalbierung oder des Beginns vom Atrioventrikularblock, wird durch vorangegangene Chinidinbehandlung verzögert. Digitalis ändert nichts an der Wrkg. einer tox. Chinidinkonz. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 27. 287—97. Harvard med. School, Dep. of pharmac.) OPPENHEIMER.

**Fumiwo Shiratori**, *Über die pharmakologische Beeinflussung der geschädigten Herzstreifen*. Verss. an Kammerlängsstreifen mit *Cocain*, *Emetin* u.  $HCl$  u.  $O_2$ -Abschluß. *Strophanthin*, *Adrenalin* u.  $BaCl_2$  wirken den Schädigungen durch genannte Stoffe entgegen. (Journ. of orient. med. 3. 185. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 910. Kyoto, Pharmak. Inst. Ref. FUMIWO SHIRATORI.) OPPENHEIMER.

**Em. Perrot**, *Der Chaulmoogra und andere gegen die Lepra verwendete Samen*. Beschrieben an Hand von Abbildungen werden: *Taraktogenos Kurzii* King, *Hydnocarpusarten*, *Asteriastigma Macrocarpa* Bedd., *Oncoba Echinata* Oliv. u. *Carpotroche Brasiliensis* Endl.; alle diese (Flacourtiaceen) liefern Öle mit Gehalt an rechtsdrehenden Fettsäuren. Die Chaulmoograöle des Handels sind häufig Gemische der Öle von verschiedenen Pflanzenarten. In der therapeut. Anwendung verdrängen die *Äthyl-ester* als handlicher u. bekömmlicher allmählich die Öle. Die spezif. Heilwrkg. der genannten Öle u. deren Ester gegen Lepra steht außer Frage; dieselben scheinen aber auch gewisse Formen der Tuberkulose erheblich zu beeinflussen. (Bull. Sciences Pharmacol. 33. 353—69.) GROSZELD.

**Susumu Uyeda**, *Über die Verteilung von Mangan und Kupfer im Körper von Kaninchen in Fällen von akuter Phosphorvergiftung*. Bei der durch P-Vergiftung erzeugten Leberschädigung wird in der Leber Cu stärker, Mn weniger als in der Norm gespeichert. (Acta scholae med. Kioto 7. 481—90. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 900. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

**Noriyuki Sugihara**, *Über die tödlichen Dosen und über die Verteilung von Kupfer und Mangan bei Kaninchen nach Injektion in den portalen wie auch den peripheren Blutkreislauf*. (Vgl. vorst. Ref.) Von *Na-Cu-Tartrat* u. *Na-Mn-Citrat* müssen, um eine tödliche Wrkg. zu erzielen, bei Benutzung verd. Lsg. größere Mengen in eine Mesenterialvene eingespritzt werden als in ein peripheres Gefäß. Bei höheren Konz.

ergibt sich kein Unterschied. Die Verteilung der Metalle ist je nach Injektionsart verschieden. Cu ist in der Leber fester verankert als Mn, das aus diesem Organ rasch wieder verschwindet. (Acta scholae med. Kioto 7. 491—513. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 900. Ref. BEHRENS.)

OPPENHEIMER.

**William H. Resnik**, *Wismutvergiftung im Gefolge von oraler Verabreichung von basischem Wismutnitrat*. Der Fall verlief im wesentlichen der Bleivergiftung ähnlich, als Anfangs- u. Hauptsymptom war eine bläuliche Verfärbung der Zungen- u. Wangenschleimhaut auffällig. (Bull. Johns Hopkins Hospital 38. 333—38. Johns Hopkins Univ. Med. Clinic.)

MEIER.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**John J. Abel**, *Arthur Robertson Cushny und die Pharmakologie*. Nekrolog u. Biographie des am 25. Februar 1926 verstorbenen amerikanischen Pharmakologen. (Science 63. 507—15. Johns Hopkins Univ.)

ROJAHN.

**Erich Rabald**, *Über die Umwandlung von Calomel in Sublimat*. Vf. prüft colorimetr. nochmals verschiedene mehrere Jahre alte *Calomelcomprettchen* (mit Milchzucker u. Stärkezusatz) (MERCK-BOEHRINGER-KNOLL), reines Calomel u. rezepturmäßig hergestellte Calomel-Milchzuckerpulver daraufhin nach u. findet, daß in allen Präparaten der HgCl<sub>2</sub>-Gehalt pro 5 Tabletten oder Pulver < 0,0002 g war, gleichviel ob sie mit Zucker mehrere Jahre gelagert hatten oder nicht. Die Angabe, daß sich Calomel bei Ggw. von Zucker mit der Zeit teilweise in HgCl<sub>2</sub> umwandle, ist daher endgültig aus der Literatur zu streichen. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 366—68. Wissenschaftl. Laborat. der C. F. BOEHRINGER u. Söhne.)

ROJAHN.

**Hermann Kunz-Krause**, *Wissenschaftliche Beiträge zur praktischen Pharmazie*. 15. *Über spontane Grünfärbung von Spiritus saponato-camphoratus und Spiritus saponatus und ihre voraussichtliche Veranlassung durch Kupfer*. Die an sich gelb gefärbten Fl. werden gelegentlich ohno erkennbaren Grund grün. Vf. glaubt, dieses auf das durch die Anwesenheit geringer Spuren Cu u. den vorhandenen NH<sub>3</sub> veranlaßte Auftreten einer Blaufärbung, d. h. der Komplementärfarbe von Gelb, zurückführen zu können. Das Cu dürfte entweder aus den verwendeten äther. Ölen oder dem NaOH stammen. (Pharm. Zentralhalle 67. 385—87. Dresden.)

ROJAHN.

**Rapp**, *Wissenschaftliche Pharmazie in Rezeptur und Defektor*. I. *Dekokte und Infuse*. II. *Pillen*. III. *Extrakte*. (Pharm.-Ztg. 71. 88—90. 214—17. 684—88.) ROJ.

**Schimmel & Co.**, *Chemische Präparate und Drogen. Benzaldehyd*. Die Schimmel'sche Methode zur Best. des Cl-Gehaltes wird gegenüber FAUST u. SPÄGLER (Chem.-Ztg. 49. 724; C. 1925. II. 2221) verteidigt. — *Fixoresin* „Schimmel & Co.“ wird jetzt in einer größeren Reihe verschiedener Gerüche hergestellt. — Ein *Geraniol* „feinst“ war an sich unrein u. mit ca. 30% Phthalsäureester versetzt. — Über das *Muscon* aus Moschus werden einige Beobachtungen mitgeteilt. Im Gegensatz zu dem wahrscheinlich nahe verwandten *Zibeton* hat jenes einen Ring ohne Äthylenbindung, ist daher gegen KMnO<sub>4</sub> sehr beständig, so daß es zum größten Teile unverändert durch Dest. mit W.-Dampf zurückgewonnen u. so auch gereinigt werden kann. An Oxydationsprodd. wurden dabei CO<sub>2</sub> u. sauer riechende ölige, teilweise erstarrende Säuren gewonnen. Chromsäure lieferte eine Säure von der annähernden Zus. C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, unscheinbare Krystalle (aus PAe.), F. 53—58°, Kp.<sub>3</sub> ziemlich konstant 237°, opt.-inakt., sl. in A., zwl. in PAe., Ba-Salz II. in W., Ag-Salz, voluminöser Nd., Ag<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>. Vielleicht ist das *Muscon* ein Methylpentadekanon nebenst. Formel. Mit Na u. C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·OH wird *Muscon* leicht zu dem Alkohol *Muscol*, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O, reduziert, weiße M., F. 38°, Kp.<sub>2</sub> in 2 Fraktionen 153—156° u. 156—177°, mit Chromsäure oder KMnO<sub>4</sub>-Lsg. beim Kochen sofort wieder Muscongeruch gebend. Ameisensäureester, Kp.<sub>8</sub> 173 bis



175°. *Phenylurethan*,  $C_{23}H_{35}O_2N$ , prismat. Nadeln (aus A.), F. 97—98°. — Das *Musconoxim* wird durch Erwärmen mit der 4-fachen Menge ziemlich konz.  $H_2SO_4$  umgelagert in *Musconisoxim*, F. 90—95°. — Bei Einw. von Br auf Muscon wurde Abspaltung von HBr beobachtet. — Im rohen Moschusöl wurde *Valeriansäure* mit Wahrscheinlichkeit nachgewiesen. — *Perubalsam*. Die Chloralhydratprobe auf fette Öle erfordert genaues Einhalten der vorgeschriebenen Verhältnisse u. absol. trockenes Chloralhydrat. Mit Vaseline ist der Balsam, vermutlich infolge des Gehaltes an Peruresinotannolestern, nicht in jedem Verhältnis homogen mischbar, es zeigen sich dabei vielmehr mehr oder weniger deutliche harzige Ausscheidungen. — *Zimtaldehyd*. Ein Muster von richtiger D., aber opt.-akt. u. ungenügend l., hatte nur 49% Aldehyd, im übrigen anscheinend Holzterpentinöl oder eine Fraktion desselben. (Ber. von SCHIMMEL & Co. 1926. 145—66. Miltitz. Leipzig.) SPIEGEL.

**R. Berger**, *Zur Auswahl der Eisenpräparate unter Berücksichtigung des derzeitigen Standes der Eisenfrage*. Nach Verss. d. Vf. zers. frisches Hämoglobin u. Hämoglobinpräparate  $H_2O_2$  durch Oxydasewrkg., während gekochtes Blut (Blutwurst) dies nicht tut. (Pharm. Ztg. 71. 656.) JOSEPHY.

**W. Heubner**, *Bemerkung zu den Ausführungen von Richard Berger zur Eisenfrage*. Vf. stellt die Äußerung BERGERS (vorst. Ref.) dahingehend richtig, daß er den Zers.-Vorgang auf Katalasewrkg. zurückführt. Katalase ist im Blut enthalten, hat jedoch nichts mit Hämoglobin zu tun. Charakterist. für Hämoglobin ist vielmehr eine Peroxydasewrkg., die bei Ggw. von  $H_2O_2$  u. oxydierbaren Substanzen zu erkennen ist. Die Wrkg. ist sowohl an frischem Hämoglobin, an Hämoglobinpräparaten, als auch an Blutwurst in gleicher Weise nachzuweisen. (Pharm. Ztg. 71. 688. Göttingen.) RO.

**F. Wratschko**, *Methoden der technischen Arzneimittelherstellung*. (Vgl. Pharm. Presse 31. 112; C. 1926. I. 3610.) Zusammenfassender Bericht über Opiumhandel, Musterziehen, Morphiumanalyse u. Darst. der hauptsächlichsten Opiumalkaloide. (Pharm. Presse 31. 190—92.) ROJAHN.

**Otto Schmatolla**, *Über eine grobe Verfälschung der essigsauren Tonerde*. Vf. stellte eine vom Großhandel als „medizin. Handelsware, hochkonzentriert“ angebotene verfälschte essigsaure Tonerde fest, die 1,3—1,5%  $Al_2O_3$ , 5—5,4%  $SO_3$  u. 1—1,3% Essigsäure enthielt. Es handelte sich um ein bas. Sulfat, dem geringe Mengen Essigsäure zugesetzt waren. Vf. weist darauf hin, daß die Spiritusprobe des D. A. B. V. unbedingt gut u. sicher ist, nur daß hinzuzufügen wäre, daß sich beim Vermischen mit Spiritus sofort keinerlei Trübung u. bei 1½ Stdn. Stehen höchstens nur eine geringe in 2 cm dicker Schicht durchscheinende Trübung ohne jegliche Abscheidung an der Wand des Reagensglases erkennen lassen darf. (Pharm. Ztg. 71. 688—89.) ROJ.

**C. C. Glover und Theodore F. Thorsberg**, *Die Zusammensetzung des Wismut-salzes im Wismutglycerit*. Vff. fällten das nach der „National Formulary IV“ hergestellte Wismutglycerit mit A. verschiedener Konz., analysierten die Fällung u. stellten dadurch fest, daß die Glyceritlsgg. kein einheitliches Salz, sondern ein Gemisch von Bi-Na-Tartraten u. Bi-Oxytartraten enthalten. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 1104—08. College of Pharmacie, Univ. of Michigan.) ROJAHN.

**A. Schamelhout**, *Eine Darstellungsmethode für Bismutum subgallicum*. Man geht von Wismutcarbonat aus, dessen Gehalt durch Glühen bestimmt wird (80,54% Bi bzw. 89,78%  $Bi_2O_3$ ). 123,93 g hiervon erfordern 100 g kryst. Gallussäure. In einem Kolben wird das Wismutcarbonat mit W. bis zur teigigen Konsistenz versetzt u. mit einem geringen Überschuß an Gallussäure auf dem Wasserbade erhitzt. Die Rk. verläuft sehr schnell, wobei die Masse eine citronengelbe Farbe annimmt. Nach dem Absaugen wird mit möglichst wenig W. gewaschen u. auf Ton getrocknet. (Journ. Pharm. de Belgique 8. 371—72.) ROJAHN.

**Weigert**, *Wasserlösliche Campher- und Campherersatzpräparate*. Vf. bespricht folgende Präparate: *Camphemol* (C i b a, Campheremulsion), *Camphokoniol* (C h e m o-

san A.-G. Wien, kolloidal zerstäubtes Campheröl in wss. Lsg.), *Campherwasser* (MERCK, 0,1%ig. wss. Lsg.), *Camphersol* (MERCK, 3%ig. Kolloidale Lsg. mit 10% Lecithin als Dispersionsmittel), *Camphogen* (INGELHEIM, 2%ig. wss. Lsg. von Japan-campher, durch Zusatz von 25% Acetdiäthylamid u. 15% Na Salicyl. hergestellt), *Campherlösung* „Höchst“ (synthet. Campher, durch Zusatz von Diäthylin W.-I. gemacht), *Para-Diketocamphan* u. *Para-Oxycampher*, beide wasserl., *Hexelon* (BAYER, 3-Methyl-5-Isopropyl-2,3-Cyclohexenon, l. in wss. Lsg. von Na salicylat), *Coramin* (Ciba, Pyridinbetacarbonsäurediäthylamid, ohne Zusatz in W. l.), *Cardiazol* (KNOLL, Pentamethylentetrazol, ll. in W.). (Pharm. Ztg. 71. 637—38. Berlin.) ROJAHN.

**Heinrich Rheinboldt und Mariette Kircheisen**, *Über Veronal-Pyramidon und das „Veramon“*. Um zu entscheiden, ob das von SCHERING in den Handel gebrachte *Veramon* ein Gemisch oder eine chem. Verb. ist, wenden Vff. ihre „Auftauschmelz-methode“ (vgl. RHEINBOLDT, Ztschr. f. angew. Ch. 38. 391) auf das System *Veronal* + *Pyramidon* an. Die Ergebnisse zeigen, daß *Veramon* ein Gemisch der von PFEIFFER (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 98; C. 1925. II. 1966) dargestellten Additionsverb.  $C_{21}H_{29}O_4N_5$  (aus 1 Mol. Veronal + 1 Mol. Pyramidon) u. des Pyramidons ist. Die gelbe Farbe des Veramons rührt von Zers.-Prodd. her. Die Existenz der Verb. von PFEIFFER wird bestätigt. Für *Veramon* wurde der Auftaupunkt  $93,0^\circ$  u. der F.  $110,5^\circ$  in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von HERZOG (Apoth.-Ztg. 37. 415; C. 1923. II. 432) befunden. Ein unscharfer F. kann bei inhomogen schmelzenden Verbb. nicht als Beweis gegen das Vorliegen einer einheitlichen Verb. verwertet werden. Der von SCHERING angegebene F. ( $95-97^\circ$ ) ist unzutreffend. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 513—18. 1925. Bonn, Univ.) ZANDER.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften*. *Baktol* (Bacillolfabrik, Dr. BODE u. Co., Hamburg), farblose fl. Chlorthymolseife. Als Pinselung, Salbe oder Paste bei Staphyloomykose der Haut, bei Pyodermien u. als 1%ig. wss. Lsg. bei Seborrhöe u. Kopfschuppen. — *Natrasan* „Wittkop“ (Dr. WITTKOP u. Co., Chem. Fabrik, Münster i. W.), ist Natriumkakodylat in steigender u. fallender Dosis. Bei Schwächezuständen. — *Potentin* „Wittkop“ (Dr. WITTKOP u. Co., Chem. Fabrik, Münster i. W.) ist Yohimbin. lactic. Gegen Impotens. — *Scherings Mineralsprudel Nr. 1, Karlsbader Mühlbrunnen* (Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. SCHERING, Berlin N 39), Tablette A u. B zusammen in 200 ccm  $40^\circ$  w. W. lösen, wie den natürlichen Brunnen anwenden. — *Vivokoll* (PEARSON u. Co., Hamburg), Rinderblut-plasma, das mit Na-Citrat u. einem Antiseptikum versetzt ist. Als Blutstillungs-mittel, besonders bei Rektumexstirpationswunden. — *Antisclerosin* (Chem. pharmaz. Fabrik WILH. NATTERER, G. m. b. H., München 19), Tabletten mit je 0,25 oder 0,5 g Blutsalzen. Als Antisklerotikum. — *Askaritabletten* (Laboratorium für Hygiene u. Therapie, Dresden), enthalten nach Unters. von C. GRIEBEL Anästhesin, phenolsulfosaures Na,  $NaHCO_3$ , Tartrat (K-Bitartrat?) u. Bolus. — *Bronchiol* (Westfälische Essenzenfabrik, G. m. b. H., chem.-pharm. Abt. Dortmund), enthält nach Unters. von C. A. ROJAHN u. F. STRUFFMANN im Mittel 7,04% Kaliumsulfoguaiajol. Bei Erkrankungen der Atmungsorgane. — *Chronicin-salbe* (nach Prof. LÖWENSTEIN), enthält  $ZnO$ , Cocain u. Adrenalin. Bei chronischen Augenentzündungen. — *Cymarin* (I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen), Herzgift aus der Wurzel von *Apocynum cannabinum*, dem kanadischen Hanf. Bei Herzaffektionen 0,3—0,5 mg pro dosi. — *Cuprex neu* (Chem. Fabrik E. MERCK, Darmstadt), organ. Cu-Verb., farb. u. fast geruchlos. Gegen Kopfläuse u. deren Nissen. — *Diabeteserin Nr. I u. II* (Chem.-pharm. Fabrik WILH. NATTERER, G. m. b. H., München 19), I enthält laut Angabe Blutsalze u. Physostigmin, II wie I, dazu Atropinsulfat. Tabletten zu je 0,225 g. Als Antidiabetikum. — *Epithelkörperchen-Hormon*, salzsaures Extrakt aus Rinder- oder Pferdeepithelkörperchen nach der Collip'schen Vorschrift. Bei latent spasmophilen Rachitikern u. idiopath. Tetanie. —

*Eusterillabletten* (Laborator. f. Hygiene u. Therapie, Dresden), enthalten nach der Unters. von C. GRIEBEL Anästhesin, phenolsulfosaures Na, Na-Borat u. -Tartrat,  $\text{NaHCO}_3$  u. Bolus. — *Fonabisit* (Chem. Fabrik KREWEL u. Co., G. m. b. H., Köln a. Rh.), Lsg. von HCHO u.  $\text{NaHSO}_3$  in Ampullen. Zur endovenösen Behandlung bei gicht. u. rheumat. Leber- u. Gallensteinerkrankungen, Arteriosklerose usw. — *Humidon* („Humidon“ G. m. b. H., Berlin), Unguent. haemorrhoidale, besteht nach Unters. von C. GRIEBEL aus gelbem Vaseline, Anästhesin, Dermatol, ZnO u. wenig Menthol. — *Kamilleneextrakt* „Nessib“ (Nessibwerk G. m. b. H., Berlin), nach Unters. von C. GRIEBEL: Alkohol, parfümierter u. mit käuflichem  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzter Kamillenauszug. Soll die blonde Haarfärbung konservieren. — *Kamillenninfus*, als Umschlag bei Senfölcenitzündungen, Lichterythemen, allergischen Entzündungen durch Tuberkulose, sowie bei tox. Exanthemen. — *Merbaphen*, gleichbedeutend mit *Novasurool*. — *Meroxyl*, ein Gemisch von etwa gleichen Teilen 2,4-Dihydroxy-3,5-dihydroxymercuribenzophenon-2-sulfosaurem Na u. Ammonium-2,4-dihydroxybenzophenon-2-sulfonsäure-Natriumacetat, das in W. gel. ist. Auch in Form eines roten oder fleischfarbigen Pulvers mit 26—29% Hg. — *Metem*, kolloidale AgCl-Suspension. Bei infizierten Wunden, Nekrosen u. Ulcus cruris (als Salbe). — *Novatropit* (Dr. LABOSCHIN A.-G., Berlin NW 21), Homatropinmethylbromid, Pulver, Tabletten oder in Ampullen zu je 0,0025 g u. als Lsg. 0,2%. An Stelle von Atropin. — *Okasatabletten* (Okasa-G. m. b. H., Fabrik chem.-pharm. Präparate, Berlin) nach Unters. von C. GRIEBEL: Lezithin, Yohimbin, Muira puama-Extrakt, anscheinend getrocknete Hoden, Kolanuß, Kakao, Milchzucker u. Stärke. Gegen mangelnden Geschlechtstrieb bei Männern. — *Phocajod* (H. STERNBERG, Dresden-A.). Als Bestandteile angegeben: P, Ca, J u. Hormoplettin (? Ref.). Gegen Heufieber. — *Sorbinol* (Sächsisches Serumwerk, Dresden-A.), laut Angabe feinst verteiltes Ag-Pulver (92% Ag). Gegen weibliche Gonorrhöe, Cervicitis, Fluor albus, Geschwüre, Ekzeme, Lupus usw. — *Thalliumacetat* (Chem. Fabrik C. A. F. KAHLEBAUM, Berlin-Adlershof), zur Epilation bei Haarpilzkrankungen. — *Thoroxyl* ist Thoriumformiat,  $\text{Th}(\text{HCOO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , mit 48% Th. Wl. Tabletten mit je 0,3 g. Bei Dysenterie, Diarrhöe u. Typhus. — *Ureabromin* (GEHE u. Co., Chem. Fabriken, Dresden-N.), Bromcalciumharnstoffverb. mit 36% Br. Sedativum. — *Urylyson*, Kombination von Helmitol mit Li-Benzozat in Tablettenform. Bei Blasenleiden. — *Vialonga-Wurmperlen* (Vialonga-Werke, Düren [Rhld.]), enthalten laut Unters. von C. A. ROJAHN u. FR. GEWEHR in roten Gelatine kapseln neben wenig Betanol 0,1 g mit 15—20% Rizinusöl versetztes Eucalyptusöl. Die daneben vorhandenen Tabletten enthalten je 0,08 g Phenolphthalein u. vermutlich Chrysophansäure. Gegen Spul- u. Madenwürmer. — *Adrenohorma* (A. G. HORMONA, Düsseldorf-Grafenberg), besteht aus opt. akt. isoton. Adrenalinlsg. 1:1000. Als Hämostaticum. — *Dimazon*, amerikan. Bezeichnung für Diacetylamidoazotoluol (Azofarbstoff), das in der Wundbehandlung angewendet wird. — *Dismenol* (*Parasulfol* (A.-G. für pharmazeut. Produkte, Luzern), Kombination von Paraamidobenzoesäure u. Dimethylamidophenazon. Gegen Menstruationsbeschwerden u. Blasenkrämpfe. — *Eucapercha composita* Buckley, dargestellt durch Erwärmen von je 480 Teilen Guttapercha u. Eucalyptol auf dem W.-Bade, bis gleichmäßige M. entstanden, der 16 Teile Menthol u. 242 Teile Thymol zugesetzt worden (Pharm. Weckblad). Füllmittel für Wurzelkanäle. — *Farnotän*, neue Bezeichnung für das Helfenberger Bandwurmmittel. — *Hordostan* (Chem. Pharmaz. A.-G., Bad Homburg), Sn-Präparat, das das metall. Sn in besonders akt. Form neben geringen Mengen eines Oxyduls enthalten soll. Tabletten gegen Furunkel u. Hordeolum. — *Percystin* (Dr. APT u. Co., Berlin N 20), laut Angabe Species diuretic. comp. mit 10% Hexamethylentetramin. Harntreibender u. desinfizierender Blasen- u. Nierentee. — *Refortan* sind Helfenberger Kalkkeks u. Kalkschokolade. — *Rhoda-*

*purin* (Chem.-Pharmaz. A.-G., Bad Homburg), laut Angabe Komplexverb. von Thiocyanammonium u. Trimethylxanthin (= Rhodan ammon. u. Coffein, Ref.), Tabletten mit je 0,1 g SCN-Anion. Gegen Beschwerden der genuinen Hypertension, Kopfschmerz, Schwindel, Angina pectoris, klimakterische Blutschwankungen, Migräne, auch bei Lues. — *Solvochin* (Chem.-Pharmaz. A.-G., Bad Homburg), 25%ig., wss.-bas. Chininlsg. In Ampullen zu 2,2 ccm. Gegen kruppöse Pneumonie, zur Wehenanregung bei Geburt u. Abort, auch bei Malaria usw. — *Stomanol Noldens* (W. KORB u. Co., Magdeburg-Neustadt), laut Angabe 0,5 g schwere Tabletten mit  $MgCO_3$ , MgO, Na-Citrat, Goldschwefel, Rhabarber- u. Kalmuswurzel, sowie Anästhesin (Pharm. Ztg.). Gegen Magenleiden u. Säureüberschuß. — *Syngulin* („Syngala“, G. m. b. H., Fabrik chem.-synthet. u. galen. Arzneimittel, Wien XVI.), aus Primelwurzel hergestellt, soll auf den Gehalt an Primulasäure genau eingestellt sein. Kommt als Fluidextrakt, Tabletten u. Sirup in den Handel. Als Expektorans. — *Tulsa* (Marylan-Vertrieb, WILH. DETHE, Berlin). Enthält laut Angabe Chininsulfat, ZnO u. Borsäure in parfümierter wolffethaltiger Pastengrundlage. Als Lichtschutz- u. Sommersprossenereme. (Pharm. Zentrallhalle 67. 345—46. 361—63.) 392—93.)

ROJAHN.

**J. Frère**, *Isopropylalkohol in der Industrie pharmazeutischer und kosmetischer Artikel*. Vf. berichtet über das Rundschreiben des Deutschen Reichsgesundheitsamtes (28/2. 1926), wonach *Isopropylalkohol* als gesundheitsschädlich in Medikamenten nicht verwendet werden darf. Es ist auch zweifelhaft, ob die Verwendung zu kosmet. Zwecken zulässig ist. (Rev. des produits chim. 29. 361.)

JUNG.

**J. Wilhelmi** und **G. Kunike**, *Untersuchungen über die Fliegenplage*. I. **J. Wilhelmi**, *Grundfragen zur Fliegenplage und ihrer Bekämpfung*. Vf. behandelt den Umfang u. die hygien. Bedeutung der Fliegenplage, die verschiedenen Wege zur Bekämpfung, wobei die Ergebnisse von Verss. der Einw. verschiedener Salze, besonders der Bestandteile des Endlaugenkalks auf Eier u. Larven der Insekten kurz mitgeteilt werden, u. betont, daß eine wirksame Bekämpfung nur möglich ist, wenn sie auf gesetzlicher Grundlage allgemein zwangsweise zur Durchführung kommt.

II. **G. Kunike**, *Die Wirkung von Ammoniak, Ameisensäure, Ammonchlorid, Schwermetallsalzen und Mineralgiften auf Fliegenbrut in Rinderkot*. Die Verss. ergaben bei  $NH_4Cl$  keine eindeutige Wrkg., mit starker  $NH_3$ -Lsg. u. starker Ameisensäure ermutigende. Von den verwendeten Schwermetallsalzen wirkte bei Zusatz von 1 g zu 10 g Kot *Na-Arseniat* am schnellsten (Tötung aller Larven in 24 Stdn.), dann  $BaCl_2$  (2 Tage),  $Pb(NO_3)_2$  (4 Tage) u.  $CuSO_4$  (6 Tage). (Arch. f. Hyg. 97. 82—93. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.)

SPIEGEL.

**Em. Perrot**, *Das Chrysanthemum-Insektenpulver (Pyrethrum), seine Herstellungen, Ersatzmittel und Fälschungen*. Vf. erörtert die Herkunft des Pulvers von *Chrysanthemum cinerariaefolium*, Visiani, Dalmatien, seine Herst. entweder aus den Blüten allein oder aus der ganzen blühenden Pflanze, die verschiedene Wirksamkeit der danach erhaltenen Pulver, Ersatz- u. Fälschungsmittel u. die Unters. u. macht Vorschläge zu Festsetzungen über dieses Pulver hinsichtlich Herst., Wirksamkeit, Verwendung u. Unters. (Ann. des Falsifications 19. 261—66.)

RÜHLE.

**John C. Krantz, jr.**, und **Manuel J. Vidal**, *Über den Einfluß gewisser Amide auf die Haltbarkeit der modifizierten Dakinschen Lösung*. Vff. prüfen den von HARRISON (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 902 [1924]) gemachten Vorschlag zur Erhöhung der Haltbarkeit der *Dakinschen Lsg.*, Saccharin zuzusetzen, nach u. finden, daß sowohl ein Zusatz von Saccharin als auch von anderen Amid, wie *Benzolsulfonamid*, *Benzamid* u. *Acetamid* bereits nach wenigen Tagen eine wesentliche Wertminderung bewirkt, indem diese Stoffe chloriert werden. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 359—62. School of Pharmacy, Univ. of Maryland.)

ROJAHN.

**M. Wreschner und L. F. Loeb**, Berlin, *Radioaktive Präparate*. Eine Ur-Salzlsg., der man eine kleine Menge eines  $\text{Fe}^{111}$ -Salzes zugesetzt hat, wird mit einer konz.  $\text{NH}_4\text{CO}_3$ -Lsg. behandelt, bis das gefällte Ur wieder gel. ist. Das gefällte  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , das das  $\text{UrX}^1$  adsorbiert hat, wird gewaschen u. in einer physiolog.  $\text{NaCl}$ -Lsg. suspendiert (*Krebsmittel*). (E. P. 248 765 vom 5/3. 1926, Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 6/3. 1926.) KA.

**Emile François Rousseau**, Frankreich, *Fixierung der Sonnenenergie oder ultravioletter Strahlen*. Man unterwirft die als Resonator wirkende mineral. oder organ. Fl. oder einen festen oder feuchten oder gelösten Körper (in einem Rohr) oder dgl. der Einw. der Lichtquelle. Die erhaltenen Präparate sterilisieren oder aktivieren Fermente (Pepsin, Pancreatin, Amylase usw.). (F. P. 587 187 vom 17/12. 1923, ausg. 14/4. 1925. — F. P. 30 383 vom 16/12. 1924, ausg. 7/5. 1926. (Zus.-Pat.)) KAU.

**Dr. Hugo Stoltzenberg**, Hamburg, und **Heinrich Danneel**, Rostock-Gehlsdorf (Erfinder: **Ernst Robert**, Hamburg), *Vergasen von flüchtigen Stoffen zum Desinfizieren, Ausräuchern von Räumen u. dgl. mit Hilfe eines von dem zu vergasenden Stoff durchtränkten, brennbaren Trägers, dad. gek., daß man als Träger Cupren verwendet*. — Die Vergasungsgeschwindigkeit läßt sich leicht regeln. (D. R. P. 428 684 Kl. 30i vom 21/9. 1924, ausg. 8/5. 1926.) KÜHLING.

**Ernst Schlumberger**, Berlin-Lichterfelde, *Baktericides und fungicides Mittel*. Zu den Ref. nach E. P. 205827; C. 1925. I. 723 u. D. R. P. 419447; C. 1926. I. 729 ist nachzutragen, daß nicht nur die chlorierten Prodd. aus natürlichen vegetabil. Gerbextrakten, wie Quebracho- oder Eichenrindenextrakt, sondern auch die durch Einw. von  $\text{Cl}_2$ , bezw.  $\text{Cl}_2$  u.  $\text{HClO}_3$  auf *Sulfitcelluloseablauge* erhältlichen *Cl-Derivv.* die gleiche starke desinfizierende Wrkg. ausüben u. dieselbe techn. Verwendung wie erstere finden können. (A. P. 1 585 792 vom 26/10. 1923, ausg. 25/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**J. Gazan & Cie.**, Frankreich, *Trockene Desinfektions- und Parfümmittel*. Man verleiht absorbierenden Pulvern (Kieselgur) oder Krystallen, die eine bei gewöhnlicher Temp. empfindliche Dampftension zeigen, das Desinfektionsmittel ein u. mischt alsdann das Prod. mit *Naphthalinpulver* usw. (F. P. 604 477 vom 13/10. 1925, ausg. 5/5. 1926.) KAUSCH.

## G. Analyse. Laboratorium.

**H. W. Wolfram**, *Auch ein kombinierter Destillations- und Rückflußkühler*. Vf. gibt eine einfachere Bauart des kombinierten Destillations- u. Rückflußkühlers (vgl. Chem.-Ztg. 50. 86; C. 1926. I. 2218), (die aus Abbildungen im Original ersichtlich ist) bekannt. Die Firma GREINER & FRIEDRICHS, Stützerbach i. Thür., stattet den Kühler auch mit Schraubenkühler aus. (Chem.-Ztg. 50. 458. Hamburg.) JUNG.

**E. B. Auerbach**, *Ein neues Feinregulierventil*. Das von der A.-G. für Kohlen-säureindustrie, Berlin NW 6, Schiffbauerdamm 21, hergestellte *Ventil* besitzt kräftige Bauart u. einfache Konstruktion. Eine Schneckenradübersetzung gestattet, die Gasentnahme in den weitesten Grenzen zu verändern. (Chem. Ztg. 50. 459.) JUNG.

**W. Lepper**, *Vorrichtung zum Abpipettieren von Lösungen mit der Saugpumpe*. In einen in einer Stativklammer befestigten Gummistopfen ist mittels eines übergezogenen Stückes Gummischlauch ein Glasrohr zur Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe halb eingeschoben. Bei laufender Pumpe führt man das Mundstück der Pipette in die Bohrung des Stopfens ein u. drückt es gegen den Gummischlauch. (Chem.-Ztg. 50. 459. Augustenberg i. Baden.) JUNG.

**L. Zakarias**, *Kolloidfilter*. (Vgl. BECHHOLD, Ztschr. f. angew. Ch. 39. 402; C. 1926. I. 2938.) Polemik. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 770.) JUNG.

**H. Bechhold**, *Kolloidfilter*. (Vgl. vorst. Ref.) Erwiderung. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 770. Frankfurt.) JUNG.

**L. Zakarias**, *Kolloidfilter*. (Vgl. BECHHOLD, Chem.-Ztg. 50. 167; Ztschr. f. angew. Ch. 39. 402; C. 1926. I. 2938.) Polemik mit einer Entgegnung von BECHHOLD u. einer Erwiderung des Vf. (Chem.-Ztg. 50. 448. Staab b. Pilsen.) JUNG.

**Willy Overbeck**, *Die neuzeitliche Membranfiltration*. Zusammenfassende Darst. mit Literaturverzeichnis. Die beschriebenen App. liefert die Vereinigung Göttinger Werke, Göttingen, Kurze Str. 17, mit Ausnahme des Wasserreinigungssapp., der wie die Membran- u. Ultrafeinfilter von Dr. E. KRATZ, Göttingen, Hospitalstr. 12, zu beziehen ist. (Chem. Apparatur 13. 14—16. 65—68. Göttingen, Univ.) JUNG.

**J. Mathevet**, *Die Verwendung von Papierbrei beim Filtrieren mit Vakuum*. Zum Filtrieren unter Absaugen verwendet man mit Vorteil eine Schicht von Papierbrei. Bei der Best. von  $H_3PO_4$  kann die Lsg. u. Titration des Ammoniumphosphomolybdates ohne Entfernung des Papiers vorgenommen werden. — Statt Indicatorpapier gibt man beim Titrieren besser mit dem Indicator gefärbte Fäden in die Lsg. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 8. 162—64.) JUNG.

**Christen Lundsgaard und Svend Aage Holbøll**, *Untersuchungen über die Standardisierung und Calibrierung von Colloidmembranen*. I. Method. u. theoret. Unterlagen für die Benutzung selbst hergestellter Colloidmembranen zur Dialyse speziell von Zuckerlsgg. werden geschaffen. Die Diffusion folgt, wenn die Fl.-Mengen auf beiden Seiten gleich sind, der Gleichung  $d x/d t = c(K/2 - x)$ , worin  $K$  die Anfangskonz. der inneren,  $x$  die Konz.-Zunahme der äußeren Fl. in der Zeit  $t$  u.  $c$  den Diffusionskoeffizienten der Glucose für die betreffende Membran bedeutet. Der Diffusionskoeffizient erweist sich als abhängig von der Konz. des A., in der die Membranen nach der Ä.-Verdampfung gelegt bzw. aufbewahrt werden. Der Koeffizient nimmt ab, wenn die A.-Konz. von 70 über 80 auf 90% ansteigt. Die Tatsache gestattet einheitliche Membranen herzustellen u. Einfluß auf deren Eigenschaften zu gewinnen. (Journ. Biol. Chem. 68. 439—56. Kopenhagen, Med. Klin. A.) OPP.

—, *Schnelltrockenapparat für leicht zersetzliche Lösungen und Flüssigkeiten aller Art*. Der von der Firma F. & M. LAUTENSCHLÄGER G. m. b. H., München SW 6, Lindwurmstr. 29/31 vertriebene App. (Abbildung u. Skizze im Original) unterscheidet sich von den bekannten App. gleicher Art dadurch, daß die zur Absorption der W.-Dämpfe dienende konz.  $H_2SO_4$  gekühlt wird u. daß die zu trocknende Fl. in hohem Vakuum zerstäubt an eine warme Wand geworfen wird. (Chem.-Ztg. 50. 458.) JUNG.

**Gerhart Jander und Otto Pfundt**, *Leitfähigkeitstitrationen auf visuellem Wege*. Beschreibung einer Apparatur, welche die Stromveränderung anstatt durch Telefon durch einen Krystalldetektor, welcher mit einem empfindlichen Galvanometer in Verb. steht, anzeigt. Diese Methode wurde an Fällungs- u. Oxydationsmethoden in wss. u. alkoh. Lsg. sowie bei Mikrotitrationen durchgeführt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 219—34. Göttingen, Univ.) ENSZLIN.

**H. Greinacher**, *Eine neue Methode zur Messung der Elementarstrahlen*. Der primäre Ionisierungseffekt von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Strahlen wird durch Anwendung von Elektronenröhren so verstärkt, daß er sich galvanometr. messen u. akust. beobachten läßt. Vf. hält seine Methode, die im Gegensatz zum Geigerschen Spitzenzähler die Verwendung jeder selbständigen Entladung oder Stoßionisierung vermeidet, für einwandfreier als die Geigersche, bei der oft durch die sogenannten „natürlichen Stromstöße“ die Deutung der Messung erschwert wird. Die Wrkg. der  $\alpha$ -Strahlen ist von anderer Größenordnung wie die der  $\beta$ -Strahlen, ein Umstand, der eine saubere Strahlenanalyse ermöglicht. (Ztschr. f. Physik 36. 364—73.) STEINER.

**Paul Günther**, *Beiträge zur Röntgenspektralanalyse*. II. **Gertrud Wilcke**, *Über die Verwendung der Methode der Silberkornzählung zur Photometrierung von Röntgenspektrallinien*. (I. vgl. GÜNTHER u. STRANSKI, Ztschr. f. physik. Ch. 118. 257; C. 1926. I. 2020.) Die bereits in den früheren Arbeiten verwendete Kornzählmethode (vgl. I. Mitt.) zur Ausphotometrierung von Röntgenintensitäten ermöglicht die mikro-

photometr. Best. von Schwärzungen mit einer Genauigkeit von einigen Zehntel Prozent. Das Anwendungsgebiet ist allerdings sehr klein, da nur Schwärzungsverhältnisse von 1:3 direkt ausgemessen werden können. Vff. suchen diesen Nachteil dadurch zu umgehen, daß man die jeweils stärkere Röntgenlinie durch Absorptionsfolien soweit schwächt, bis sie in das Gebiet der Auszählbarkeit gelangt. Die Schwächung der Intensität durch die Absorptionsfolie wird aus dem Absorptionskoeffizienten des betreffenden Materials berechnet. Nach dieser Methode wird die Absorptionskurve eines Röntgenfilms für Wellenlängen von 900—1700  $\text{X}\text{E}$  bestimmt u. die Brauchbarkeit der Methode an Analysen von seltenen Erdpräparaten gezeigt. Weiter wurde an einem neuen Beispiel die schon früher gefundene (I. Mitt. l. c.) Strahlungsbeeinflussung zweier verschiedener Atomarten festgestellt. So wird beim Vergleich der Cr- u. Co-Strahlung bezw. der Cr- u. Cu-Strahlung die weichere Linie verstärkt, u. erst bei großer Verdünnung durch Zufügen eines neutralen Mediums (z. B.  $\text{SiO}_2$ ) erhält man das richtige Intensitätsverhältnis. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 219—46. Berlin, Univ.)

BECKER.

**George L. Clark, Elmer W. Brugmann und Robert H. Aborn**, *Ein neuer vielseitiger X-Strahlenspektrograph, welcher die Methoden der Pulverstrahlenbrechung und der monochromatischen Nadel vereinigt.* (Vgl. CLARK, WEBER u. HERSHEY, Ind. and Engin. Chem. 17. 1147; C. 1926. I. 1237.) Kombinierung des früher beschriebenen App. mit einer photograph. Einrichtung zur Aufnahme von Serienbildern. (Journ. Opt. Soc. America 12. 379—85.)

GRIMME.

**E. Dureuil**, *Über die Anwendung des Magnesiums als Hilfselektrode in der Spektralanalyse.* Es wird die Anwendung von Mg-Elektroden zur Aufnahme von Funken- u. Bogenspektren besprochen. Diese haben den Vorteil, daß sie im sichtbaren Licht nur wenig eigene Linien zeigen u. daß zum Nachweis der Elemente nur sehr wenig Substanz (3 mg) nötig ist. Für Bogenspektren werden sie mit 110 V u. 1 Amp. als Höchstes betrieben, um eine Entflammung zu verhindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1020—22.)

ENSZLIN.

**E. Madelung**, *Eine graphische Methode zur Darstellung und Auffindung spektraler Gesetzmäßigkeiten.* (Ztschr. f. Physik 37. 374—75. Frankfurt a. M.)

JOSEPHY.

**Carl Heinrich**, *Die Anwendung der Methode von Kurlbaum und Günther-Schulze zur Photometrie von Spektrallinien. (Einfluß der Spaltbreite.)* Es wird der Einfluß der Spaltbreite beim photometr. Vergleich einer Spektrallinie mit einem kontinuierlichen Spektrum mathemat. diskutiert. Die schwarze Temp. einer Spektrallinie ist nur für eine bestimmte gegebene Spaltbreite  $b$  definiert. Vf. untersucht photometr. den Einfluß der Spaltbreite, die von 0,20—0,08 mm verändert wird, u. findet seine Verss. in Übereinstimmung mit der abgeleiteten Formel. (Ztschr. f. Physik 36. 782—85.)

STEINER.

**O. Bujwid**, *Allgemeiner Indicator für die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.* Durch Vermischen von 1 Vol. einer 0,1% Methylrotlg., 2 Voll. 0,1% Bromthymolblau u. 1 Vol. 0,2% Phenolphthalein erhält man einen Indicator, der für  $\text{pH}$  3—11 verschiedene Farbnuancen gibt. Das Gemisch kann für die annähernde Best. von  $\text{pH}$  verwendet werden. Ein von einer deutschen Firma vertriebener „Universalindicator“ besteht wahrscheinlich aus einem derartigen Gemisch. (Roczniki Farmacji 3. 127—28. 1925. Krakau.)

SCHÖNFELD.

**I. M. Kolthoff**, *Die Einstellung von Salzsäure gegen Kaliumjodat im Vergleich mit Borax und Natriumcarbonat als Standardsubstanzen.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1447—54. — C. 1926. I. 1857.)

JOSEPHY.

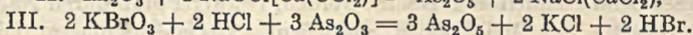
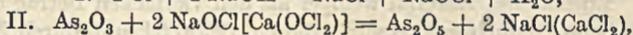
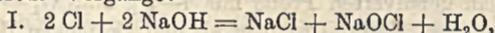
### Elemente und anorganische Verbindungen.

**M. J. Bradley, R. M. Corbin und T. W. Floyd**, *Die Sauerstoffbombenmethode zur Bestimmung von Schwefel.* (Vgl. S. 71.) Exakte Verss. ergaben, daß bei der n. Verbrennung von Schwefel mit  $\text{O}_2$  in der Bombe sowohl  $\text{SO}_2$  wie auch  $\text{SO}_3$  entstehen,

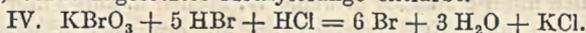
auch Erhöhung des Druckes auf 50 Atm. bewirkt keine vollständige Oxydation. Zugabe von Verbh., welche bei der Verbrennung W. u. Stickoxyde bilden, führte zur vollständigen Oxydation zu  $\text{SO}_3$ . Als prakt. Zusätze erwiesen sich auf je 0,25 g Schwefel 0,04 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u. 0,5 g Benzoesäure. Initialdruck 20 Atm. (Ind. and Engin. Chem. 18. 583—84. Urbana [III.])

GRIMME.

**K. Feist**, *Gehaltsbestimmung von Chlorwasser, Chlorkalk u. a. ohne Jod. Betrachtungen über die Oxydimetrie*. Nach Verss. von **Fritz Klatt** und **Paul Rintelen**. Vff. vereinfachen das Verf. von GAY LUSSAC u. PENOT zur  $\text{Cl}_2$ -Best. in Chlorkalk u. Chlorwasser mittels alkal. Arsenitlsg. (KJ-Stärkepapier-Tüpfelmethode) dadurch, daß sie einen Überschuß von Arsenit zusetzen u. dann in saurer Lsg. mit  $\text{KBrO}_3$  nach GYÖRY zurücktitrieren. Vorgänge:



Überschuß an Bromat veranlaßt B. von freiem Br, das sich durch Gelbfärbung bemerkbar macht, bezw. zugesetztes Methylorange entfärbt.



Lsgg.: 0,1-n.  $\text{KBrO}_3$  (2,7837 g: 1000), Arsenitlsg.: 4,95 g reines  $\text{As}_2\text{O}_3$  u. 2,5 g  $\text{NaOH}$  unter Erwärmen in wenig W. lösen, auf 200 ccm verd., mit 1,5 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuern u. zu 1000 ccm auffüllen. Lsgg. sind haltbar. Beispiele: *Chlorwasser*. 25 ccm 0,1-n. Arsenitlsg. + 2—3 ccm  $\text{NaOH}$  (15%), dann 10 ccm Chlorwasser zugeben, umschütteln, mit 10 ccm  $\text{HCl}$  (25%) ansäuern. Nach Zusatz eines Tropfens wss. Methylorangelsg. bei 80—90° auf farblos titrieren. *Chlorkalk*. Ebenso, nur anstatt Chlorwasser 10 ccm einer wss. Anreibung von Chlorkalk 5:500 unter Schütteln zusetzen. *Brom* u. *Bromwasser*. Mit etwa 0,1-n. Bromlsgg. wie Chlorwasser. *Carbolwasser* u. *Carbolsäure*. Nach D. A. B. V-Vorschrift, nur wird an Stelle von KJ soviel 0,1-n. Arsenitlsg. hinzugegeben, daß die Br-Färbung verschwindet. Arsenitüberschuß wie beschrieben zurücktitrieren. — Vff. schlagen vor, 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. wieder ins D. A. B. aufzunehmen u.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{II}$ , *Peroxyde* u. *Persalze* oxydimetr. zu bestimmen. *Ferrum reductum*. 0,1 g in 20 ccm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sd. lösen, 20 ccm starkes  $\text{H}_2\text{S}$ -W. (besser 1 g  $\text{Na}_2\text{S}$ ) zufügen u. solange kochen, bis Überschuß von  $\text{H}_2\text{S}$  verjagt ist, rasch in W. abkühlen u. mit  $\text{KMnO}_4$  titrieren.  $\text{Fe}^{III}$ -Salze, die keine reduzierenden Stoffe enthalten, können, nach der Red. mit  $\text{H}_2\text{S}$ , oxydimetr. bestimmt werden. Der ausgeschiedene S stört nicht. Sind Chloride zugegen (*Liquor Ferri sesquichlorati*), so ist Zusatz von  $\text{MnSO}_4$  notwendig, um einen Mehrverbrauch an  $\text{KMnO}_4$  zu vermeiden. Sind organ. Stoffe (z. B. *Ferr. oxyd. sacchar.*, *Ferr. lact.*) anwesend, so kann man aus der ionisierten Lsg. mit  $\text{NH}_3$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  das Fe ausfällen, mit  $\text{H}_2\text{S}$ -W. waschen, in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen,  $\text{H}_2\text{S}$  durch Kochen verjagen u. mit  $\text{KMnO}_4$  titrieren. (Apoth.-Ztg. 41. 46—47. Göttingen, Pharmaz. Inst. d. Univ.)

ROJAHN.

**E. Lange** und **E. Schwartz**, *Versuche zur Genauigkeitssteigerung der potentiometrischen Bromid- und Chloridtitration*. Vff. beschreiben eine Methode, die die potentiometr. Best. von  $\text{Cl}'$  u.  $\text{Br}'$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,07\%$  auszuführen gestattet. Die benutzte Potentialmeßeinrichtung bestand in einem Kompensationsapp. mit 5-facher Dekadenunterteilung u. einem empfindlichen Spiegelgalvanometer, so daß das Potential der Ag-Elektrode auf  $\pm 0,01$  Millivolt genau gemessen werden konnte. Das Titrationsgemisch wurde stark gerührt, die vollkommen in die Fl. eintauchende, vor jedem Vers. sorgfältig gereinigte u. mit  $\text{HNO}_3$  angeätzte Ag-Elektrode dauernd mittels Rührflügel geschüttelt. Genaue Beschreibung der Titrationsapparatur (elektrolyt. Heber, Aufbewahrungsfaschen, Wägebüretten etc.) im Original. — Bei der  $\text{Br}'$ -Titration ist zerstreutes Tageslicht von merklichem Einfluß. Um die Störungen durch Adsorption von  $\text{Ag}'$ - bzw.  $\text{Br}'$ -Ionen zu vermindern, wurde die titrierte Lsg. mit Nd. kurz vor dem Äquivalenzpunkt kurze Zeit auf 90° erhitzt u. wieder abgekühlt. Zu diesem Zweck

war der Titrationsbecher von einem doppelwandigen Cu-Mantel umgeben, der gleichzeitig vor Licht schützt. Noch bessere Werte erhält man, wenn zunächst über den Äquivalenzpunkt titriert, erhitzt u. mit verdünnterer Lsg. zurücktitriert wird. — Die Cl-Titration führen Vff. bei 0° aus. Störungen durch Belichtung u. Adsorption sind hier wesentlich geringer. Es ist leichter, erst mit einer konzentrierteren Lsg. etwas überzutitrieren u. dann mit verd. Lsg. zurückzutitrieren. — Die elektrometr. Titration hat vor der nephelometr. Methode den Vorzug, in wesentlich kürzerer Zeit ausführbar zu sein, steht ihr allerdings in konzentrierteren Lsgg. ( $>1/40$ -n.) an absol. Genauigkeit nach. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 240—48. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) KRÜ.

**F. G. Hawley**, *Die Bestimmung von Fluor*. Zur Best. von F in Erzen u. Mineralien werden 0,5 g der fein gepulverten Probe mit 7—8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  im Pt-Tiegel geschmolzen. Enthält das Material weniger als den vierfachen Betrag des F an  $\text{SiO}_2$ , so muß dieses beim Schmelzen zugesetzt werden, Schwefel muß durch  $\text{Na}_2\text{O}_2$  oxydiert werden. Schmelze auf Metallplatte ausgießen. Tiegel + Schmelze mit W. auskochen, Lsg. klar abgießen durch ein Filter, Rückstand zerreiben u. abermals auskochen, schließlich mit 1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. wenig W. kochen u. aufs Filter bringen. Filtrat mit 16—24 Tropfen konz. HCl versetzen, auf 40° erwärmen u. gegen Methylorange vorsichtig mit  $\text{HNO}_3$  neutralisieren. Zugeben von 3 Tropfen  $\text{HNO}_3$  u. 10 Tropfen Eg., dann von 25 ccm klarer 10%ig. Pb-Acetatlg., welche 1% Essigsäure enthält. 30—40 Min. unter öfterem Rühren stehen lassen, Nd. dreimal mit k. W., welches mit Bleichlorfluorid gesätt. ist, dann zweimal mit k. W. auswaschen. Trichter mit 20—30 ccm h. 25%ig.  $\text{HNO}_3$  füllen, dann mit W. auswaschen. Filtrat mit über-schüssiger  $1/10$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. fällen u. mit Rhodanammioniumlsg. zurücktitrieren. 1 ccm  $1/10$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. = 0,0019 g F. (Ind. and Engin. Chem. 18. 573—76. In-spiration [Ariz.]) GRIMME.

**L. J. Curtman** und **S. H. Lebowitz**, *Nachweis und rohe Bestimmung von Nitraten*. Der Nachweis von  $\text{NO}_3'$  beruht auf der Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ggw. von Cu. Die Substanz wird in 1 ccm W. gel.,  $1/2$  g feine, reine Cu-Späne, dann 1 ccm reine konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt, die Lsg. zum Sieden erhitzt u. 1 Min. kochen gelassen. Die so erhaltenen Lsgg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  zeigen eine bestimmte Abstufung in der Farbe, deren Intensität mit der Menge des anwesenden Nitrats zunimmt. Gießt man die überstehende Lsg. vom zurückgebliebenen Cu ab, so kann der Nachweis durch Alkalischemachen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  noch empfindlicher gemacht werden. 0,1 mg  $\text{NO}_3'$  können auf diese Weise nachgewiesen werden. Bei einer rohen quantitativen Best. wird die wie oben beschriebene erhaltene schwefelsaure Lsg. nach dem Kochen verd., mit 10%ig. NaOH genau neutralisiert, 6 ccm  $\text{NH}_4\text{OH}$  zugesetzt, im Ganzen auf 150 ccm verd. u. mit einer NaCN-Lsg. bis zur Entfärbung titriert. Bei Ggw. von Nitrit wird  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zugegeben, fast bis zur Trockne eingedampft, mit W. aufgenommen, wieder eingedampft, aufgenommen u. dann erst wie oben verfahren. Auf diese Weise lassen sich 2 mg Nitrat neben 500 mg Nitrit nachweisen. (Chem. News 132. 293—95. New York.) JOSEPHY.

**Rudolf Fridli**, *Über die Trennung des Arsens von Selen und dessen gravimetrische Bestimmung*. Vf. benutzt das von STEEL (Chem. News 86. 135; C. 1902. II. 1014) angegebene Verf. zum Nachweis von As neben Se zur quantitativen Best. 15 ccm sd. Bettendorfsches Reagens gibt man zu 5—6 ccm der As u. Se enthaltenden Lsg., bedeckt Becherglas u. läßt Fl. nach  $1/4$  Stde. 10 Min. ruhig sieden. Tags darauf werden 80 ccm W. zugesetzt u. Nd. auf Winklerschem Kelchtrichter (Pharm. Zentralhalle 67. 241; C. 1926. I. 3496) ausgewaschen, mit Br-W. in Lsg. gebracht, Lsg. am folgenden Tage entsprechend eingedampft, filtriert u. aus der nochmals eingedampften Lsg. mittels Mg-Mixtur As gefällt. Tags darauf wird Nd. in HCl gel. u. zur Entfernung von mitgefälltem Sn nochmals in beschriebener Weise gefällt. Se bleibt als selen-saures Salz in Lsg. Es werden die Resultate von 12 Analysen mit 1—10 mg As

angeführt. (Pharm. Zentrallhalle 67. 369—71. Budapest, I. Chemisch. Institut. der kgl. ungar. Pázmány-Peter-Univ.) ROJAHN.

**Ludwig Moser und Siegfried Marian**, *Die Anwendung der thermischen Dissoziation der Ammoniumhalogenide in der quantitativen Analyse und die theoretische Deutung dieser Vorgänge*. Nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 612; C. 1925. I. 1837) sind die Halogenwasserstoffsäuren Pseudosäuren von homöopolarer Struktur u. dann am stärksten, wenn sie nicht in wss. Lsg. in dissoziierter Form vorliegen. So konnten Vff. zeigen, daß trockene HCl (+ Pt) auf 350—400° erhitzt KClO<sub>4</sub> glatt in KCl überführt, während konz. HCl oder feuchtes HCl-Gas ohne Wrkg. sind. Nach BLANGEG (Chem.-Ztg. 43. 691; C. 1919. IV. 1087) wirkt NH<sub>4</sub>Cl ebenfalls reduzierend auf KClO<sub>4</sub> ein, doch quantitativ nur in Ggw. von Pt. Vff. haben nun gefunden, daß die reduzierenden Eig. von NH<sub>4</sub>Br u. NH<sub>4</sub>J bedeutend größer sind, da ein Katalysator zur Red. nicht nötig ist, u. geben dafür folgende Erklärung: Durch Erhitzen der NH<sub>4</sub>-Halogenide tritt Spaltung in NH<sub>3</sub> u. Halogenwasserstoff ein, die für NH<sub>4</sub>Cl bei 350°, für NH<sub>4</sub>Br bei 360° u. für NH<sub>4</sub>J bei 440° vollständig ist. Obwohl hiernach bei der angewandten Versuchstemp. von 400° HCl in größerer Menge entsteht, als HBr oder HJ, ist die Red.-Wrkg. der beiden letzten Säuren doch größer, da hierfür erst der bei der Dissoziation der Halogenwasserstoffsäuren gebildete H maßgebend ist. Nach den therm. Dissoziationskonstanten (für 327°) ist aber HCl fast gar nicht, HBr etwa 2000-mal mehr u. HJ etwa 2 millionenmal mehr dissoziiert. Da also die B. von H aus HBr u. HJ bedeutend größer ist als aus HCl, liegt hierin die Ursache für das bessere Reduktionsvermögen von NH<sub>4</sub>Br u. NH<sub>4</sub>J. Wahrscheinlich ist die einzige H-Quelle bei der Red. mit NH<sub>4</sub>Cl das beim Erhitzen entstehende NH<sub>3</sub>, das bei 400° nahezu ganz dissoziiert ist. Die katalyt. Wrkg. von Pt bei der Red. von KClO<sub>4</sub> mit NH<sub>4</sub>Cl beruht dann auf einer katalyt. Zers. von NH<sub>3</sub>. Daß NH<sub>3</sub> beim Erhitzen in Ggw. von Pt reduzierende Eigenschaften besitzt, konnte durch Erhitzen von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit KClO<sub>4</sub> (+ Pt) auf 330° gezeigt werden. In dem Rk.-Gemisch konnte Cl nachgewiesen werden, das, wie ein blinder Versuch ergab, nicht durch Selbstzers. von KClO<sub>4</sub> entstanden sein konnte. Auf Grund der bei ihren Vers. gemachten Erfahrungen geben Vff. nachstehende Methoden für quantitative Best. mit NH<sub>4</sub>-Halogeniden. — *Best. von KClO<sub>4</sub>*: Bis 0,25 g KClO<sub>4</sub> werden mit 1,5—2 g NH<sub>4</sub>Br gut gemischt, zweimal im Porzellan- oder Quarzriegel bei 400 bis 500° (Luftbad) abgeraucht (Dauer 40 Min.). Das zurückbleibende KBr als K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder KCl gewogen. — *Überführen von Alkalisulfaten in Chloride*: Verf. wie vorher, verwandt wurden für K<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Gemisch von NH<sub>4</sub>J + NH<sub>4</sub>Br, für Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> NH<sub>4</sub>J. Best. erfolgte als Chlorid. — *Überführen von K- oder NaNO<sub>3</sub> in Chloride* durch einmaliges Abrauchen mit NH<sub>4</sub>Cl. — *Überführen von Alkali- u. Erdalkaliarsenaten in Chloride bezw. Sulfate*: Alkalisalze mit NH<sub>4</sub>Cl abgeraucht u. als Chlorid bestimmt, Erdalkalisalz mit NH<sub>4</sub>J abgeraucht u. als Sulfat bestimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1335—44. Wien, Techn. Hochsch.) RAKOV.

**Eduard Zintl und Günther Rienacker**, *Maßanalytische Bestimmung des Thalliums*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 428; C. 1925. II. 2177.) Die titrimetr. Best. des Tl kann entweder mit KBrO<sub>3</sub> oder mit TiCl<sub>3</sub> erfolgen. Im ersten Fall kann die Einstellung des Endpunkts potentiometr. oder mit Methylorange verfolgt werden. Die potentiometr. Titration erfolgt in salzsaurer Lsg., wobei sich die Potentiale augenblicklich einstellen. Dabei können As<sup>v</sup>, Sb<sup>v</sup>, Sn<sup>iv</sup>, Cu, Bi, Cd, Pb, Hg<sup>ii</sup> u. Eg. anwesend sein ohne zu stören. Der Umschlag bei der Titration mit Methylorange ist bei 50° schärfer als bei Zimmertemp. Die potentiometr. Titration mit TiCl<sub>3</sub> erfolgt in h. Acetatlg., wobei aber keine Weinsäure, welche das Tl<sup>iii</sup> reduziert, zugesetzt werden darf. Zur Verhinderung der Fällung von Tl(OH)<sub>3</sub> wird KCl zugesetzt. Es wird eine Lsg. von Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 10 g NH<sub>4</sub>-Acetat, 1 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F, 10 g KCl u. 200 ccm W. versetzt u. 5 ccm 0,1-n. TiCl<sub>3</sub>-Lsg. zugegeben, wobei metall. Tl entsteht. Dann wird mit einem

Überschuß von  $\text{Br}_2$  oxydiert u. mit  $\text{TiCl}_3$  titriert. Die Kurve zeigt zwei Knicke, den ersten nach dem Verbrauch des  $\text{Br}_2$ , den zweiten beim Endpunkt der Red. Der letztere ist sehr stark. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 276—80. München, Bayr. Akad. d. Wissenschaften.)

ENSZLIN.

**Gerhart Jander** und **Otto Ruperti**, *Zur Fällung des Aluminiums als Oxydhydrat mittels Ammoniak*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 5; C. **1925**. II. 1943.) Die Löslichkeit des  $\text{AlO}(\text{OH})$  in reinem W. u. in wss.  $\text{NH}_4\text{OH}$  wurde bestimmt. Zu diesem Zweck wurde Reinaluminium mit 1%ig.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. amalgamiert u. mit sd. W. behandelt, bis sich eine Trübung von  $\text{AlO}(\text{OH})$  zeigte. Nach dem Abdekantieren u. weiteren Kochen wurde entweder sofort oder nach längerem Stehen durch ein Membranfilter filtriert u. im Filtrat durch Abdampfen das  $\text{AlO}(\text{OH})$  bestimmt. Es ergab sich im ersten Fall eine Löslichkeit von 1,2 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in 1000 ccm W., im zweiten eine solche von 0,6 mg. In ammoniakal. Lsg. mit 3,73%  $\text{NH}_3$  lösten sich in 1000 ccm 865 mg, in 3,48%ig.  $\text{NH}_3$  1046 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. in 4,64%ig. 1174 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wachsende Mengen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  steigern die Löslichkeit des  $\text{AlO}(\text{OH})$  ebenfalls u. zwar in h. Lsg. mehr als in k. Es ist also bei der Best. des Al als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  darauf zu achten, daß es in h. Lsg. mit möglichst wenig Ammonsalzen mit einem geringen Überschuß an  $\text{NH}_4\text{OH}$  gefällt u. nach dem Erkalten durch ein Membranfilter filtriert wird. Bei der Löslichkeit des  $\text{AlO}(\text{OH})$  in  $\text{NH}_4\text{OH}$  handelt es sich wahrscheinlich um B. von Aluminat. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 253—59.)

ENSZLIN.

**K. Schröder**, *Zur Trennung des Zirkoniums von Titan*. Richtigstellung einer Äußerung des Vf.s, die sich nach **MOSER** u. **LESSNIG** (Monatshefte f. Chemie **45**. 325; C. **1925**. I. 2396) in dessen Arbeit (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **72**. 89; Ztschr. f. anal. Ch. **54**. 613) finden soll. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 233.)

BÖTTGER.

**Bart Park**, *Die Wismutatmethode zur Bestimmung von Mangan*. Bei dieser Methode können durch die vorhandene  $\text{HNO}_3$  leicht Fehler entstehen, weshalb Vf. dieselbe durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ersetzt. Man arbeitet folgendermaßen: 0,5—3 g Erz werden mit  $\text{HNO}_3$  gel., Zugeben von 10 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. über freier Flamme bis zum Auftreten von  $\text{SO}_2$ -Dämpfen abdampfen. Vorhandene organ. Substanz wird durch Zugabe von wenig  $\text{HNO}_3$  vor dem Abdampfen zerstört. Nach dem Erkalten mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 6—8 ccm auffüllen, zugeben von 90—100 ccm W., erhitzen zwecks Lsg. der Sulfate, auf 50° abkühlen, zugeben von Na-Wismutat in geringem Überschuß (0,5 g genügen für 2% Mn). Lsg. 1 Min. lang schütteln, abfiltrieren durch Glaswolle oder Asbest. Nachwaschen mit wenig 3%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bis alle  $\text{HMnO}_4$  entfernt. Lsg. (100—150 ccm) mit gewogenem Überschuß von Ferroammoniumsulfat versetzen u. mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. zurücktitrieren. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 597—98. Houghton [Mich.]) GR.

**C. O. Jones** und **E. C. Frost**, *Mitteilung über die Bestimmung von kleinen Mengen Wismut in Kupfer*. 200 g Cu werden in  $\text{HNO}_3$  gel., die Lsg. wird mit W. verd. u. nach Zusatz von einem Krystall  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ammoniakal. gemacht. Zugeben von wenig  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  u. Na-Phosphat, aufkochen u. Nd. absitzen lassen. Abfiltrierten Nd. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel. mit  $\text{H}_2\text{S}$  fällen. Sulfide abfiltrieren, mit  $\text{KOH}$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  frei von As u. Sb machen,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in  $\text{KCN}$ -Lsg. lösen u. abermals mit  $\text{H}_2\text{S}$  ausfällen. Nd. in  $\text{HNO}_3$  gel. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abrauchen,  $\text{PbSO}_4$  nach dem Verdünnen abfiltrieren, zugeben von  $\text{KJ}$  u.  $\text{SO}_2$  u. colorimetr. vergleichen mit gleich behandelter Bi-Lsg. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 596. Chicago [Ill.])

GRIMME.

**N. Tschischewski**, *Analyse von Borlegierungen*. 0,5—1 g Legierung werden in 10—15 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) unter Rückfluß gel. u. solange erhitzt, bis ein schwarzer, flockiger Nd. entsteht. Zugeben von 5 Tropfen 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , auffüllen mit W. auf 100 ccm. 25 ccm mit n.  $\text{KOH}$  neutralisieren, vor der Elektrolyse mit 3—5 Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. mit rotierender Pt-Elektrode unter Quecksilber bei 5 Amp. u. 10 bis 15 Volt bei 30° 25—30 Min. elektrolysieren, wodurch Fe, Mn, Ni usw. abgeschieden u. in Amalgam übergeführt werden. Lsg. abziehen u. mit W. auf 250 ccm bringen.

50 ccm nach Zusatz von 3—5 Tropfen Methylorange mit 0,05-n. NaOH bis zur Schwachrosafärbung versetzen, dann mit sehr verd. NaOH genau auf Orange titrieren. Zugabe von Glycerin u.  $H_3BO_3$  gegen Phenolphthalein mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titrieren. (Ind. and Engin. Chem. 18. 607—08. Moskau [Rußland].) GRIMME.

**H. B.**, *Eine Apparatur zur Bestimmung der Verzinkstärke*. Die Stärke einer Verzinkung wird mit der von der Firma STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf 39, zusammengestellten Apparatur dadurch festgestellt, daß man den Gewichtsverlust bestimmt, der durch Ablösen der Zinkschicht mit verd.  $H_2SO_4$  eintritt. Um ein Mitauflösen des Eisengrundes hintanzuhalten wird etwas  $SbCl_3$ -Lsg. zugesetzt. (Chem.-Ztg. 50. 457 bis 458.) JUNG.

**T. Fujihara**, *Prüfung der Korrosion von Eisen*. Zur Prüfung der Angreifbarkeit von Eisensorten läßt man eine Mischung von A.-W. einwirken. Man kann die Differenzierung erhöhen durch vorhergehendes Ätzen mit alkoh.  $HNO_3$ . (Chem. Metallurg. Engineering 33. 346. Harvard-Univ.) JUNG.

### Organische Substanzen.

**William A. Turner**, *Apparat zur nassen Veraschung*. Um die störenden Säuredämpfe bei der nassen Veraschung organ. Prodd. durch Erhitzen mit  $H_2SO_4 + HNO_3$  zu vermeiden, benutzt Vf. Kjeldahlkolben, deren Hälse in Löcher eines glasierten Tonrohres eintauchen, welches mit dem gut ziehenden Abzuge verbunden ist. Fig. im Original. (Ind. and Engin. Chem. 18. 630. Washington [De.]) GRIMME.

**W. Ssorokin** und **A. Bjelikow**, *Zur Frage des Nachweises und der Bestimmung der gasförmigen Olefine*. Leitet man in eine 14,5%ig. Lsg. von Chlor in  $CCl_4$  bei  $0^\circ$  Äthylen, Propylen, Isobutylen oder Butadien-1,3 ein, so wird bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit Äthylen weniger absorbiert, als Isobutylen < Propylen < Butadien. Die erhaltene Menge von 1,2,3,4-Tetrachlorbutan (F.  $70^\circ$ , Kp.<sub>15</sub> 118—122°) bleibt nur um ca. 2,5—5% hinter der der eingeleiteten Butadienmenge entsprechenden zurück. Zur Best. anderer Olefine kann die Methode nicht dienen. Aus dem Propylen wurde außer dem 1,2-Dichlorpropan noch eine bei 142—148° sd. unbekannt Substanz erhalten. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 1. Nr. 3. 28—29. 1925.) BIKERMAN.

**Henry Gilman** und **Charles H. Meyers**, *Über die quantitative Bestimmung des Grignardschen Reagens*. (Vgl. GILMAN, WILKINSON, FISHEL u. MEYERS, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 150; C. 1923. III. 735.) Zur quantitativen Best. des Grignardschen Reagens haben Vff. folgende 3 Verf. miteinander verglichen: 1. Titrierung mit J nach A. JOB u. REICH (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 976 [1925]); 2. das gasanalyt. Verf.; 3. Titrierung mit Säure ( $H_2SO_4$ ). Das Original enthält Tabellen über die Best. von  $C_2H_5MgJ$  u.  $C_2H_5MgBr$ . Die Titrierung mit Säure ist gegenwärtig das beste Verf. u. liefert weniger als 5% höhere Werte wie das gasanalyt. Verf. Die Titrierung mit J liefert dagegen ca. 10% niedrigere Werte als das gasanalyt. Verf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 314—19. Ames [Jowa U. S. A.], Jowa State Coll.) LINDENB.

**G. Reif**, *Über die Giftigkeit, den Nachweis und die Bestimmung des Methylalkohols*. Die Giftigkeit des  $CH_3OH$  ist diesem selbst u. nicht seinen Beimengungen zuzuschreiben; Die Giftigkeit des  $CH_3OH$  ist diesem selbst u. nicht seinen Beimengungen zuzuschreiben; neuer Beweis dafür durch chem. Analyse eines reinen  $CH_3OH$ , nach dessen Genuß 10 Personen gestorben waren. Für den Nachweis wird das Verf. von PFYL, REIF u. HANNER (Pharm. Zentralhalle 63. 193; C. 1922. IV. 292) mit Guajacol, für die Best. von mehr als 1% das refraktometr. Verf. von LANGE u. REIF (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 41. 216; C. 1921. IV. 522), für kleinere Mengen die Rk. von DENIGÈS mit  $H_2SO_3$ -Fuchsin oder auch die Guajacolrk., die zu einer Bestimmungsmethode ausgearbeitet wurde empfohlen. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 262—67. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) GROSZFELD.

**B. Olszewski**, *Vergleichende Untersuchungen über die Empfindlichkeit einiger gebräuchlichen Reagenzien auf Methylalkohol*. Vf. untersuchte schwache Lsgg. von

*Methylalkohol* in W. oder A. mit reinem A. u. in Ggw. von Fuselöl. Die Lsgg., enthaltend 10—0,5%  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurden direkt mit  $\text{KMnO}_4$  oxydiert, Lsgg., enthaltend 2—0,1% wurden einmal, solche von 0,5—0,02% wurden zweimal destilliert u. die Destillate oxydiert. Die Ggw. von  $\text{HCHO}$  wurde dann nachgewiesen mit den üblichen Reagenzien, insbesondere mit Morphin, Apomorphin, Guajacol u. mit entfärbtem Fuchsin. Vf. zieht aus der Unters. folgende Schlüsse: 1. Das empfindlichste u. charakteristischste Reagenz ist *Apomorphin*. Man verwende eine Lsg. von 0,02 g Apomorphinchlorhydrat in 10 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Probe wird auf einem Uhrglas nach PFYL, REIF u. HANNER ausgeführt. In Ggw. von  $\text{HCHO}$  entsteht eine violette Färbung u. nach einigen Stdn., je nach der Formaldehydmenge ein krystallin. Nd., einen Kreis bildend in Form eines Kranzes oder eines Ringes. Die von A. u. Fuselöl herstammenden Aldehyde geben weder diese Färbung noch einen Nd., die Rk. ist deshalb charakteristischer, als mit Morphin. Auf diese Weise können 1%  $\text{CH}_3\text{OH}$  in Gemischen mit W. u. A. direkt, 0,2% nach einmaliger Dest., 0,1%  $\text{CH}_3\text{OH}$  nach zweimaliger Dest. nachgewiesen werden. 2. Entfärbtes *Fuchsin* (Reagens von SCHIFF-ELVOVE, Denigsmethode) gibt ein rasches u. sicheres Resultat: In Ggw. von  $\text{CH}_2\text{O}$  Blaufärbung (nach 5 Min.), übergend in Blauviolett, während andere Aldehyde erst später eine Farbrk. oder nur eine Grünfärbung ergeben. Das Reagens ist weniger empfindlich als Apomorphin. 3. *Guajacol* u. Guajacolcarbonat sind empfindliche Reagenzien, aber die Empfindlichkeit ihrer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsgg. nimmt schnell ab. 4. Ist Formaldehyd in Abwesenheit anderer Aldehyde nachzuweisen, so empfiehlt es sich, die Apomorphinprobe durch Eingießen der Fll. in ein Reagensglas, ohne sie zu vermischen, durchzuführen. Man erhält an der Berührungsfläche einen farbigen Ring. Diese Modifikation gestattet den Nachweis von 0,001% Formaldehyd u. von 0,02%  $\text{CH}_3\text{OH}$  in W. (Roczniki Farmacji 3. 77—88. 1925. Warschau. Pharm. u. Toxikol. Inst. Univ.) SCHÖNFELD.

**Walter Qvist**, *Die Bestimmung des Gehaltes an Carbonsäure im Rohkresol*. Wie Vf. gefunden hat, erhält man beim Nitrieren von 10 g Carbonsäure nach der von ihm geänderten Analysenvorschrift RASCHIGS zur Best. des m-Kresols eine konstante Ausbeute von 20,6 g Pikrinsäure, von der sich ein Teil in der erhaltenen festen Substanz u. ein anderer Teil in dem mit dem Washwasser vereinigten sauren Filtrat befindet. Diese Tatsache kann zur Best. des Gehaltes an Carbonsäure in Rohkresolen benutzt werden, indem die Gesamtmenge der entstandenen Pikrinsäure, durch 2,06 dividiert, die im *Rohkresol* vorhandene Menge Carbonsäure ergibt. Die feste Fällung besteht nur in dem Falle aus reiner Pikrinsäure, daß das Rohkresol neben Carbonsäure nur o- oder p-Kresol enthält. Bei Ggw. von m-Kresol muß die Fällung nach der vom Vf. vorgeschlagenen Methode für die Analyse eines Gemenges von Pikrinsäure u. Trinitro-m-kresol untersucht werden. Um den Gehalt des mit dem Washwasser vereinigten sauren Filtrats an *Pikrinsäure* zu bestimmen, wird es zuerst mit Wasserdampf destilliert u. nach dem Abkühlen mit Toluol extrahiert. Durch Ausschütteln mit überschüssigem Alkali u. Zurücktitrieren des Überschusses wird schließlich die in Toluol gel. Pikrinsäure bestimmt. Beim Arbeiten nach den gegebenen Vorschriften kann man gleichzeitig den Gehalt eines Rohkresols an *Carbonsäure* u. an *m-Kresol* bestimmen. (Ztschr. f. anal. Ch. 68. 257—73. Åbo [Finnland.] BÖTTGER.

**W. S. Calcott, F. L. English und O. C. Wilbur**, *Analyse des Essigsäureanhydrids*. Das Verf. von ORTON (Journ. Chem. Soc. London 99. 1181 [1911]) zur Best. von kleinen Mengen *Essigsäureanhydrid* in Eg. wurde so modifiziert, daß es zur Best. des Anhydrids selbst geeignet ist. — In Erlenmeyerkolben von 300 cem ca. 2 g 2,4-Dichloranilin wiegen, 25 cem Eg. zugeben, 0,6—0,7 g Acetanhydrid wiegen, mit Wägglas in die Dichloranilinslg. werfen, bei 25° 1 Stde. stehen lassen. Lsg. mit (150 cem W. + 25 cem 35%ig.  $\text{HCl}$ ) herauspülen, nicht acetyliertes Dichloranilin mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NaNO}_2$  bei 20 bis 25° zurücktitrieren. Das anwesende Dichloracetanilid stört nicht, wenn die Temp. 26° nicht übersteigt. Außerdem wird ein blinder Vers. ohne Acetanhydrid ausgeführt

u. der Nitritverbrauch der angewandten Menge (W. + Eg. + HCl) festgestellt. Eine einfache Berechnung ergibt den %-Gehalt des Acetanhydrids an diesem. Der Gehalt an Essigsäure wird nach WALTON u. WITHROW (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2689; C. 1924. I. 1696) bestimmt. Ein mit Mg-Spänen (5 Tage bei 80—90°, 17 Stdn. kochen) gereinigtes u. mit Kolonne dest. Acetanhydrid ergab 99% Anhydrid u. 0,3% Säure; es muß daher noch eine unbekannte Verunreinigung vorhanden sein. (Ind. and Engin. Chem. 17. 942—44. 1925. Wilmington [Del.], DU PONT DE NEMOURS & Co.) LDB.

**W. D. Collins, H. V. Farr, Joseph Rosin, G. C. Spenser und Edward Wichers,** *Empfohlene Kennzeichnung für chemische Analysenreagenzien. I. Essigsäureanhydrid, Aceton, Eisessig, Flußsäure, Überchlorsäure, Aluminium- und Kaliumsulfat, Ammoniumacetat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumchlorid, Ammoniumpersulfat, Ammoniumsulfat, Amylalkohol.* Zusammenstellung von Identitätsreaktionen u. Reinheitskriterien für die angeführten Reagenzien. (Ind. and Engin. Chem. 18. 636—39.) GRIMME.

**Clément Genot,** *Über einige Reaktionen zur Identifizierung der Chloralose.* Vf. beschreibt eingehend die physikal., chem. u. therapeut. Eigenschaften, die Darst., die Löslichkeitsverhältnisse u. die Krystallformen aus 29 Lösungsm., ferner chem. u. 25 Farbbrk. der Chloralose (Anhydroglykochloral,  $C_8H_{11}Cl_3O_6$ ). Als spezif. Rk. bezeichnet Vf. folgende: Zu der alkoh. Lsg. der Substanz werden 30 mg Benzonaphthol u. ein erbsengroßes Stück NaOH gegeben. Nach kurzer Zeit tritt eine braungelbe Färbung auf. (Journ. Pharm. de Belgique 8. 407—10. Lüttich, Labor. de Chimie industrielle, Univ.) ROJAHN.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**M. Delaville und P. Carlier,** *Mikrobestimmung des Kaliums im biologischen Milieu.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 701; C. 1926. I. 3498.) Die Entweißung erfolgt durch Trichloressigsäure. (C. r. soc. de biologie 94. 1364—65. Straßburg.) OPPENHEIMER.

**Howard R. Watkins und Samuel Palkin,** *Automatische Vorrichtungen zur Extrahierung von Alkaloidlösungen. II. Anwendung bei Nux vomica- und Belladonnaalkaloiden.* Vf. benutzen den von ihnen konstruierten App. zur kontinuierlichen Extraktion mit h. Lösungsm. (Ind. and Engin. Chem. 16. 612; C. 1925. II. 2322) zur quantitativen Best. der Alkaloide in entgeisteten Tinkturen u. Extrakten u. stellen fest, daß durch das Extraktionsmittel (Bzl., Chlf.) kein  $(NH_4)_2SO_4$  oder  $NH_3$  aus dem hiermit versetzten Material herausgelöst werden u. die Titration nach halbständigem Ausziehen gute Werte liefert. Die Anwendung komplizierterer App. erübrigt sich daher. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 1099—1104. Drug Control Labor., Washington, D. C.) ROJAHN.

**GINNOSUKE KAWAI,** *Über eine neue Farbenreaktion des Blutes und die Extrahierbarkeit des Blutfarbstoffes mittels Alkali.* Orzin färbt sich im alkal. Medium in Ggw. von Blut schnell u. deutlich rot. Die Tatsache wird benutzt, um eine Methode des Blutnachweises auszuarbeiten. In Vorvers. werden die optimalen Bedingungen für die Rk. festgelegt u. die Empfindlichkeit mit anderen Blutproben verglichen. Ebenso wird das geeignete Extraktionsverf. für Faeces u. Magensaft erforscht. 5 g Faeces sind mit 20 ccm A.-Ä. (1:1) + 1 ccm 10%ig. NaOH verrieben u. filtriert. Vom Magensaft sind 5 ccm mit 1 ccm NaOH-Lsg. u. 20 ccm A.-Ä. zu schütteln u. die Ä.-Schicht zur Unters. zu verwenden. Zuzusetzen sind 1 ccm Orzinlsg (1%), 2 ccm NaOH-Lsg. (10%) u. 0,5 ccm  $H_2O_2$ -Lsg. (3 Gew.-%). Empfindlichkeit: 5 ccm Blut in 800 000-facher Verdünnung. (Beitr. z. Physiologie 3. 241—86. Kioto, Gastroenterolog. Abt. d. med. Hochschule.) OPPENHEIMER.

**Ernst Eick,** *Indicangehalt des Blutes und Niereninsuffizienz. Angabe einer colorimetrischen Indicanbestimmung.* Umstellung des Verf. von ROSENBERG, zu dem 100 ccm Blut benötigt werden, auf ein colorimetr. Verf. mit dem Authenriethapp., zu dem nur

10—15 ccm nötig sind. Zum Vergleich dient eine bestimmte Lsg. von *Scharlachrot* in A. u. Chlf. u. *Eriglaucin*, gelöst in A. (Dtsch. Zeitschr. f. Chir. 192. 330—36. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 846. Rostock, Chir. Univ. Klin. Ref. DRESEL.) OPPENHEIMER.

**I. Lifschütz**, *Zur „Bestimmung der gallensauren Salze im Blut“*. *Berichtigung*. Vf. erhebt Bedenken gegen das Verf. von SZILÁRD (Biochem. Ztschr. 159. 325; C. 1925. II. 1199). 1. weil die Fehlerquellen bei dem colorimetr. Vergleich größer sind, als bei der spektrometr. Best. nach Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 383; C. 1915. I. 96). 2. weil die Verwendung der Tierkohle bedenklich ist u. die Entfärbung durch Kochen mit Bzl.-Superoxyd ausreichend ist, 3. weil Ungenauigkeiten entstehen, wenn die Farbrk. der Gallensäuren in der Eg.-Lsg., ohne sie mit Chlf. zu versetzen, mit konz.  $H_2SO_4$  hervorgezogen wird. (Biochem. Ztschr. 171. 501—02. Hamburg.) OPPENHEIMER.

**Teisuke Kohmoto und Shoyo Sakaguchi**, *Über die Cellulosebestimmung der menschlichen Fäces und die Verdauung der Nahrungscellulose*. In Abänderung der Methoden von WEENDER sowie KÖNIG zur Cellulosebest. in Nahrungsmitteln u. Fäces wird folgendes Verf. vorgeschlagen: 3—5 g Substanz werden in 200 ccm 2,5%ig. KOH 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit verd.  $H_2SO_4$  (1:3) neutralisiert u. mit weiteren 10 ccm Säure wieder 1 Stde. unter Umrühren erwärmt. Es wird durch einen Goochtiegel, über dessen dünne Asbestschicht zwecks schnelleren Filtrierens feinmaschiges Leinen gelegt ist, filtriert, der Rückstand mit h. W., h. A. u. Ä. gewaschen, dann mit 6 ccm einer 5%ig. Na-Hypochloritlsg. auf 100 ccm aufgefüllt; nach 15 Min. wird durch ein gewogenes Faltenfilter filtriert, mit 1%ig. Essigsäure, h. W., h. A. u. Ä. nachgewaschen u. gewogen. Die nach dieser Abänderung aus Reiskleie u. Fäces isolierte Cellulose erwies sich im Gegensatz zu den beiden anderen Methoden als weitgehend N-frei. — In Ernährungsverss. wurden 75% der in der Nahrung enthaltenen Cellulose (Gehalt der Nahrung an Cellulose 8,5%) verdaut. (Journ. Biochemistry 6. 61—76. Tokyo, Biochem. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

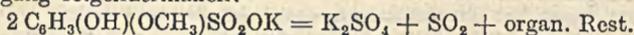
**Melville Sahyun und N. R. Blatherwick**, *Die Kaninchenmethode der Aichung von Insulin*. In den „Connaught Antitoxin Labb.“ gilt bei der Aichung des Insulins der Blutzuckerabfall auf 45 mg-% in 5 Stdn., in der „Eli Lilly Co.“ das Auftreten der Krämpfe bei 75% der injizierten Tiere als Maßstab. — Um die stets auftretenden Abweichungen zu vermeiden, muß man folgendermaßen verfahren: Standardkost von Alfalfaheu mit Gerste, nachdem Insulinkrämpfe vorhanden u. noch am folgenden Tage. — Da die Widerstandskraft gegen die Insulinkrämpfe immer mehr sinkt, müssen die Tiere zuvor an die Krämpfe systemat. gewöhnt werden. Subminimale Dosen erzeugen aber steigende Immunität gegen Insulin. Die „dosis convulsiva“ steigt von 1 auf 50 Einheiten pro kg in 6 Monaten. Man soll nur jeden 7. Tag die Tiere benutzen u. dann mit sicher Krämpfe erzeugender Dosis injizieren. — Die Tiere müssen 24 Stdn. zuvor hungern. — Wachsende Tiere müssen n. zunehmen u. erwachsene ihr Gewicht beibehalten. — Man injiziert Insulin intravenös so, daß 0,5 ccm pro kg die „dosis convulsiva“ enthält. — Man vermeide verschiedene Racen, Ernährung u. Mangel an Gewöhnung. Dann ist die Menge, die der Blutzucker auf 30 mg-% senkt, ein guter Maßstab. (Amer. Journ. Physiol. 76. 677—84. St. Barbara.) MÜLLER.

**Paul Kimmelstiel**, *Erfahrungen mit der Schultzschen Cholesterinreaktion*. Vergleichende Prüfung mit reiner Substanz u. mit der Rk. nach AUTHERNIETH u. FUNK. Der mikrochem. Nachweis nach der Vorschrift von SCHULTZ ist nicht zuverlässig. (Ztschr. f. allgem. Path. u. pathol. Anat. 36. 491—93. 1925. Ber. ges. Physiol. 34. 302. Hamburg, St. Georg Krkhs. Ref. SCHMIDTMANN.) OPPENHEIMER.

**E. Klebs**, *Reinheit und Wertbestimmung von Joghurt-Präparaten*. Vf. ist nicht der Ansicht SCHEERMESSERS (Pharm. Ztg. 71. 499; C. 1926. I. 3413), daß die bisher gebräuchlichen Joghurttabletten unvollkommen u. minderwertig seien u. daß die Ggw. einiger Schimmelpilze oder Hefen u. Begleitbakterien störe. Es kommt vielmehr darauf an, daß das Ferment reichlich lebende Joghurtbakterien guter, hoch-

gezüchteter Rasse enthält, durch die zunächst bei 45°, einer Temp., die den anderen Bakterien abträglich ist, ein fl. Mutterferment u. hieraus durch Überpflanzung eine reinschmeckende Joghurtmilch hergestellt werden kann. Die Vitalität des in besonderer Weise gezüchteten Bacter. *Bulgaric.* beträgt mindestens 6—10 Jahre. (Pharm. Ztg. 71. 655—56. München.) ROJAHN.

**C. A. Rojahn und F. Struffmann**, *Die quantitative Bestimmung von Kalium sulfogujacolicum in Hustensaften*. Vff. fanden, daß bei der Veraschung von zuckerhaltigen Hustensäften ohne Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder KNO<sub>3</sub> u. nachfolgendem Fällen des SO<sub>4</sub>'' 2 Moll. Kal. sulfogujacol. 1 Mol. BaSO<sub>4</sub> entsprechen. Offenbar verläuft der Verbrennungsvorgang folgendermaßen:



Zur Best. werden 10 g Sirup in Porzellan- oder Quarzschale zur Trockne verdampft u. bis zum Verschwinden brennbarer Gase verkohlt. Kohle wird viermal mit je 50 ccm h. W. ausgezogen u. h. aus dem Filtrat (I) SO<sub>4</sub>'' mit BaCl<sub>2</sub> gefällt. Fehler durch Adsorption können meistens vernachlässigt werden, oder Kohle wird nach dem Ausziehen vollends verascht u. wss. Auszug dieser Asche mit Filtrat I gemeinsam gefällt. 1 g BaSO<sub>4</sub> = 2,0756 g Kal. sulfogujacol. Beleganalysen von 1—7% Kal. sulfogujacol. enthaltenden Sirupen werden angeführt. (Apoth.-Ztg. 41. 620. Braunschweig, Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule.) ROJAHN.

**C. Morton**, *Die Bestimmung der Basizitätskonstante von Morphin und ihre Anwendung bei der Morphintitration*. I. Die Basizitätskonstante. Theoret. Erörterungen, Besprechung der benutzten Apparatur u. der Methodik (Abbildungen siehe Original), Reinigung des Morphinsalzes. (Pharmaceutical Journ. 116. 567.) ROJAHN.

**L. Rosenthaler**, *Das phytomikrochemische Praktikum*. Vorschläge u. Anweisung zum mikrochem. Nachweis folgender Stoffe in Drogen u. anderen pharmazeut. Produkten: *K, Na, Ca, Mg, Fe, Cl, J, NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Glucose u. Fruktose, Oxalat, Tartrat, Benzoesäure, Zimtsäure, Shikimisäure, Vanillin, Ferulasäure, Cumarin, Mekonsäure, Fette, Phytosterin, Zimtaldehyd, Eugenol, Myristicin, Amygdalin, Arbutin, Sinigrin, Sinalbin, Hesperidin, Strophantin, Saponin, Ozymethylanthrachinone, Morphin, Cinchona-Alkaloide, Piperin, Coffein, Theobromin, Berberin, Strychnin u. Brucin, Tannide, Alkaloide neben Tannid, Cantharidin, Gentisin, Santonin, Curcumin, Eiweiß, Emulsin u. Urease*. (Pharm. Zentralhalle 67. 353—57. Bern.) ROJAHN.

**M. J. E. Chopin**, Boulogne-sur-Seine, *Gasanalyse*. Eine über einer Absorptionsfl. befindliche Glocke ist mit einem an der Behälterwand drehbar befestigten u. mittels Gegengewichts ausbalancierten Hebel verbunden, der in einen vor einer Skala beweglichen Zeiger endet. Der Glocke wird das zu analysierende Gas mittels einer Pumpe zugeführt. Ein Stift hält sie zunächst in einer bestimmten Höhenlage. Zur Analyse wird der Stift heruntergedreht, wobei die Glocke entsprechend der eingetretenen Absorption um eine Strecke sinkt, deren Größe an der Skala abgelesen wird. Die Einrichtung kann auch automat. betrieben werden. (E. P. 250 248 vom 31/3. 1926. Auszug veröff. 12/6. 1926. Prior. 3/4. 1925.) KÜHLING.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**W. Denecke und Th. Meierling**, *Über die Verwendung des Gußeisens im chemischen Apparatebau*. Vff. besprechen die Verwendbarkeit des Gußeisens in seinen verschiedenen Legierungen zu Apparaten der chem. Industrie. (Apparatebau 38. 97 bis 103.) NEIDHARDT.

**E. Belani**, *Rührwerke und Rührbüten in der chemischen Industrie*. Beschreibung u. Abbildung von mechan. Rührwerken für große Butten. (Chem.-Ztg. 50. 337—38. Villach.) NEIDHARDT.

**Leo Stein**, *Baumwoll-Filtertücher und ihre Anwendung, Theorie und Praxis*. (Chem. Apparatur 13. 37—39. 55—57. 81—83. — C. 1926. I. 1245.) NEIDHARDT.

**Fr. Wiedemann**, *Rauchbekämpfung*. Rauch entsteht durch Mangel an Verbrennungssauerstoff u. als Folge zu geringer Temp. Zur Bekämpfung der Rauchtentw. wird empfohlen: Vermehrung des Sauerstoffs durch Zuführung von Oberluft oder Verwendung von rauchschwachen Kohlen (Magerkohlen, Eßkohlen u. gasärmere Fettkohlen. (Feuerungstechnik 14. 201—02. Essen.) NEIDHARDT.

**Grosvenor Scientific Products Ltd. und B. Turner**, London, *Feuerfeste Gegenstände*. Zerkleinertes Chromerz, Kaolin u. Wasserglas von 1,6 D. werden gemischt, die Mischung geformt, gepreßt u. gebrannt. (E. P. 250 354 vom 2/2. 1925, ausg. 6/5. 1926.) KÜHLING.

**Rheinische Eisengießerei & Maschinenfabrik A.-G.**, Mannheim, *Verfahren, Apparateile o. dgl. aus Material geringer Festigkeit mit einem Panzer aus festem Material zu versehen*, dad. gek. daß Apparateteil u. Panzer durch eine kittartige Zwischenschicht verbunden werden, welche in der Hauptsache aus hochsiliciumhaltigem Ferrosiliciumpulver u. Wasserglas besteht. 2. dad. gek., daß die kittartige M. aus etwa 4—5 Volumteilen etwa 50—60% Si enthaltenden Ferrosiliciumpulvers u. 1 Volumteil handelsüblichen Wasserglases hergestellt wird. 3. dad. gek., daß der kittartigen M. zur schnelleren Erhärtung noch Spuren von Oxyden, wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  o. dgl. zugesetzt werden. (D. R. P. 430 089 Kl. 12f vom 9/8. 1925, ausg. 11/6. 1926.) KAUSCH.

**Erich Langguth**, Weisweiler, Rhld., *Verfahren zum gleichmäßigen Beschicken kreisender Filter mittels einer über dieselben bewegten Beschickungsvorrichtung*, dad. gek., daß die Beschickungsvorr. über die ebene Filterringfläche von deren äußerem zu deren innerem Rand u. umgekehrt hinweggeführt wird, derart, daß ihre Geschwindigkeit bei der Bewegung von außen nach innen im Verhältnis der inneren zu den äußeren Filterdurchmessern zunimmt u. bei der Bewegung von innen nach außen in demselben Verhältnis abnimmt. (D. R. P. 430 088 Kl. 12d vom 6/2. 1925, ausg. 11/6. 1926.) KA.

**Lurgi Apparatebau-Gesellschaft m. b. H.** (Erfinder: Franz Seipp), Frankfurt a. M., *Elektrische Niederschlagsanlage zur Abscheidung von Rauch, Staub oder Nebeln aus Gasen*, bei der das zu reinigende Gas mit abgestufter Geschwindigkeit durch zwei oder mehrere elektr. Hochspannungsfelder hindurchgeführt wird, 1. dad. gek., daß die aufeinanderfolgenden Geschwindigkeitsstufen bildenden elektr. Niederschlagsvorr. als unter sich gleiche Einheiten ausgebildet sind. — 2. dad. gek., daß das Niederschlagsfeld der einen oder ersten Stufe zwischen zwei daran anschließenden Niederschlagsfeldern angeordnet ist, welche die andere oder zweite Stufe bilden. — 3. dad. gek., daß das mittlere Niederschlagsfeld von den die anderen Geschwindigkeitsstufen bildenden Feldern allseitig oder konzentrisch umgeben ist. — 4. dad. gek., daß die nebeneinanderstehenden Niederschlagsfelder über einem gemeinsamen Unterteil aufgebaut sind, der als Staubsammelraum u. zur Verteilung des Gases aus der einen Stufe auf die nächste oder nächsten dient. — 5. dad. gek., daß der gemeinsame Unterteil mit an sich bekannten Leitflächen o. dgl. versehen ist, derart, daß der in dem mittleren Niederschlagsraum niedergeschlagene Staub gleichmäßig oder annähernd gleichmäßig auf die einzelnen Staubbunker verteilt wird. (D. R. P. 429 856 Kl. 12e vom 23/12. 1924, ausg. 10/6. 1926.) KAUSCH.

**Melms & Pfenninger Komm.-Ges.**, München-Hirschau, *Kreiselvorrichtung, um Flüssigkeiten zu zerstäuben und in fein zerstäubtem Zustande Gasen beizumengen*, 1. bestehend aus einem einzigen, ausschließlich von einem Motor angetriebenen, in bekannter Weise von einem Gehäuse umgebenen u. die Gase im wesentlichen längs des ganzen

Eintrittsquerschnittes ansaugenden Kreiselrad mit einer festen derart angeordneten Leitvorr. für die Fl., daß letztere nach Verlassen des Kreiselrades im zerstäubten Zustande unmittelbar in das sich kegelförmig erweiternde Austrittsrohr hineingeschleudert wird. — 2. dad. gek., daß die Gase durch besondere Leitvorr. dem Kreiselrad zugeführt werden, welche im wesentlichen längs des ganzen Eintrittsquerschnittes des Kreiselrades angeordnet sind. (D. R. P. 430 428 Kl. 12e vom 25/3. 1921, ausg. 16/6. 1926.) KAUSCH.

**Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G.**, Wiesbaden, *Gewinnung von Krystallen aus Lösungen mittels Abkühlung*, 1. dad. gek., daß man die Lsg. in die innere Schicht einer von außen mit Hilfe einer Kühlfläche auf niedrige Temp. gebrachten Flüssigkeitssäule einleitet u. sodann durch diese hindurch auf einem möglichst langen Wege zur Kühlfläche führt. — 2. dad. gek., daß die Lsg. innerhalb eines um eine senkrechte Achse umlaufenden Blechzylinders in zu dessen Umlaufbewegung gleicher oder entgegengesetzter Richtung gerührt wird, wobei man die Außenfläche des Zylinders mit Hilfe einer mittels Kühlrohrsystems o. dgl. auf niederer Temp. gehaltenen Fl. kühlt. (D. R. P. 430 077 Kl. 12c vom 17/2. 1924, ausg. 11/6. 1926.) KAUSCH.

**Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Edmund Altenkirch**, Altlandsberg-Süd), *Vorrichtung zum Sieden von Flüssigkeiten*. (D. R. P. 430 042 Kl. 12a vom 4/6. 1924, ausg. 11/6. 1926. — C. 1925. II. 1887.) KAUSCH.

**Naamlooze Vennootschap Koninklijke Stearine Kaarsenfabriek Gouda**, Gouda, Holland, *Verfahren und Vorrichtung zum Trennen flüchtiger Bestandteile aus Mischungen oder Flüssigkeiten* durch Verflüchtigen oder Dest., gegebenenfalls unter gleichzeitiger Ausführung chem. und (oder) physikal. Rkk., unter Einleitung von vorgewärmten oder nicht vorgewärmten Gasen oder Dämpfen, 1. dad. gek., daß jeweilig von der zu behandelnden M. im Destillations- oder Reaktionsgefäß nur ein Bruchteil der Behandlung mittels Dampf oder Gas ausgesetzt wird, indem die Zuführung des Dampfes oder Gases in das Destillationsgefäß in einem seitlich gegen das Destillationsgefäß geschlossenen, unten aber mit dem Destillationsgefäß kommunizierenden Raum erfolgt, wobei die aufsteigenden Dämpfe oder Gase die zu behandelnde M. mit sich fort- u. an eine andere Stelle hinführen. — 2. Vorr., gek. durch ein senkrechtes oder annähernd senkrechtes Rohr, das in ein Destillations- oder Reaktionsgefäß unterhalb oder wenig oberhalb des Flüssigkeitsspiegels mündet, u. durch ein Zuführungsrohr für die Dämpfe oder Gase, das innerhalb des erstgenannten Rohres oder unterhalb des unteren Endes desselben mündet. — 3. dad. gek., daß das Steigrohr oberhalb des Flüssigkeitsspiegels im Destillationsgefäß eine Öffnung besitzt, um Druckerhöhungen innerhalb des Steigrohres auszuschließen. — 4. dad. gek., daß das Steigrohr oben innerhalb des Destillationsgefäßes ausmündet. — Das Verf. u. die Vorr. eignen sich im besonderen für die Dest. von Fettsäuren, Petroleum, Maschinenöl u. dgl., wobei man entweder bis zum Pech oder bis zu einem anderen Prod. des gewünschten Säuregrades oder der gewünschten Konsistenz dest. kann. (D. R. P. 430 161 Kl. 12a vom 19/8. 1923, ausg. 10/6. 1926. Holl. Prior. 27/1. 1923.) KAUSCH.

**Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H.** (Erfinder: **Erich Ritter**), Staßfurt-Leopoldshall, *Verfahren zum Abkühlen heißer Salzlösungen im Vakuum* nach D. R. P. 413 710, dad. gek., daß der Zusatz des verdunstenden W. derart u. an solchen Stellen erfolgt, daß die bei der Krystallisation auftretenden Inkrustationen beseitigt werden. (D. R. P. 430 482, Kl. 12l vom 18/3. 1925, ausg. 16/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 413 710; C. 1925. II. 591.) KAUSCH.

### III. Elektrotechnik.

**U. Retzow**, *Betrachtungen über die Wärmebeständigkeit einiger künstlicher Isolierstoffe*. Nach einer Übersicht u. Kritik der bisher üblichen Verff. zur Prüfung der Wärmebeständigkeit von Isolierstoffen, gibt Vf. ein einfaches u. leicht auszuführendes

Verf. an, aus dessen Ergebnis Rückschlüsse auf die Wärmebeständigkeit der untersuchten Stoffe gezogen werden kann: Die Prüfkörper werden nacheinander einer immer weiter ansteigenden Temp. unterworfen u. nach Abkühlung wird die bleibende Veränderung — z. B. Dickenzunahme — gemessen. Hieraus ergeben sich Kurvenbilder, welche die Grenze der Verwendungsfähigkeit der verschiedenen Stoffe anzeigen. (Elektrotechn. Ztschr. 47. 409—12. 443—47. Berlin.) NEIDHARDT.

**Lydia Inge und Alexander Walther**, *Durchschlag von Glas*. Messungen der Durchschlagsspannung ergeben bei höheren Temp. die von der Wärmetheorie geforderte Abhängigkeit von der Temp. u. vom spezif. Widerstand. Die Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit der Elektroden entspricht nicht der Theorie, spricht jedoch nicht gegen ihre Anwendbarkeit im allgemeinen, da an dieser Stelle für die Rechnung spezielle Annahmen erforderlich sind. Die Messungen beweisen die Existenz des Wärmedurchschlags in *Glas*. Bei niedriger Temp. tritt an Stelle des Wärmemechanismus ein anderer. Der Übergangspunkt liegt je nach Art u. Dicke des Glases zwischen 60 u. 100°. Bei niedriger Temp. spielt der Grad der Inhomogenität des elektr. Feldes eine große Rolle. Hier findet der Durchschlag am Rande der Elektroden statt (im Wärmegebiet im Mittelpunkt, am Ort der maximalen Erwärmung), hier ist keine Temp.-Abhängigkeit vorhanden, u. hier findet (ebenfalls im Gegensatz zu den Erscheinungen im Wärmegebiet) vor dem Durchschlag nur geringe Erwärmung statt. — Es ist den Vff. gelungen, die früheren Messungen der Durchschlagsspannung an *Steinsalz* (Ztschr. f. Physik 34. 15; C. 1926. I. 754) bis hinab zu Zimmertemp. auszudehnen. Auch hier, wo für höhere Temp. die Anwendbarkeit der Wärmetheorie bewiesen ist, versagt bei niedrigen Temp. die Theorie völlig, man hat also, in voller Analogie zu den Befunden an *Glas*, auch hier zwei verschiedene Mechanismen des Durchschlags. Der Übergangspunkt ist bei *Steinsalz* weniger scharf ausgeprägt, er liegt zwischen 220 u. 250°. (Ztschr. f. Physik 37. 292—303. Leningrad. Physik. Abt. d. Physik.-Techn. Lab.) LESZYNSKI.

**P. Selényi und E. Tarján**, *Über kalte Elektronenladung in hochevakuierten Glühlampen*. Bei Prüfung von Vakuumglühlampen mit gestrecktem Faden mittels Teslaströmen wurde ein starkes Auseinanderspreizen der Glühfäden beobachtet, das längere Zeit bestehen bleibt, wenn die Lampe nicht gebrannt wird. Schaltet man die Lampe mit niedriger Spannung beginnend ein, so geht die Ausbauchung meist schon bei Rotglut zurück u. eine manchmal sehr starke positive Ballonladung bleibt zurück. Durch Vers., bei denen der Teslaapp. durch eine Influenzmaschine ersetzt war, wurde gezeigt, daß das Auseinanderspreizen durch die Lilienfeldsche autoelektron. Entladung, das Zurückgehen durch Austreten von positiven Ionen aus dem Glühdraht zustande kommt. In der Praxis ist die Benutzung der Erscheinung als Vakuumkriterium nicht zu empfehlen, trotzdem ein gutes Vakuum notwendige u. mit gewissen Beschränkungen hinreichende Bedingung ist, da leicht Fadenbruch oder Verbiegen der Halter eintritt. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 232—35. Ujpest bei Budapest, Forschungslab. d. Vereinigten Glühlampen- u. Elektrizitäts-A.-G.) LESZYNSKI.

**T. Thorne Baker**, *Die Empfindlichkeit von Selenzellen*. Im allgemeinen sind Selenzellen wenig empfindlich u. träge. Im Gegensatz zu ihrem n. Verh. werden sie sehr empfindlich, sprechen auf die Belichtung schnell an u. nehmen nach der Belichtung sehr rasch ihre „Dunkelleitfähigkeit“ wieder an, wenn ein Wechselstrom durch die Zelle geschickt wird. Die Periodizität des Wechselstroms muß größer sein als die Änderungen der Lichtintensität. (Nature 117. 858—59. Cricklewood, Imperial Dry Plate Co.) JOSEPHY.

**Emil Kleinschmidt**, Deutschland, *Elektroden*. Als Bindemittel bei der Herst. von Elektroden verwendet man Teer, Pech, Bitumen, Harz, Harzabfälle, raffinierte Harzsäuren, Cumaronharze in sehr fein pulverisierter Form. (F. P. 604 998 vom 24/10. 1925, ausg. 17/5. 1925.) KAUSCH.

**Westinghouse Lamp Co.**, übert. von: **James Bryant Whitmore** und **John Ebling Ferguson**, Bloomfield, V. St. A., *Überzüge auf Glühlampen*. Mischungen von Wasserglas, ZnO, CaO u. W. werden, z. B. durch Aufsprühen, auf die Glühlampen aufgebracht u. die Lampe dann allmählich auf 250° erhitzt. (A. P. 1 581 766 vom 19/3. 1921, ausg. 20/4. 1926.) KÜHLING.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland, *Überziehen von Glühfäden mit Metallen* der ersten Untergruppe der vierten Gruppe des period. Systems. Der zu überziehende Glühfaden wird innerhalb eines evakuierten, auf 400—600° erhitzten Gefäßes, welches mit dem Dampf des Jodids des aufzubringenden Metalles gefüllt ist, elektr. zum Glühen erhitzt, wobei das Jodid Zers. erfährt u. der metall. Bestandteil den Glühfaden überzieht. Statt des Jodids kann man auch eine Mischung des Metalles mit Jod verwenden. (E. P. 249 067 vom 6/8. 1925. Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 14/3. 1925.) KÜHLING.

**Martin L. Martus**, Woodbury, und **Edmund H. Becker**, Waterbury, V. St. A., *Galvanische Elemente*. Elemente von Kupferoxydtypus, welche als Depolarisator CuO u. als Elektrolyt NaOH-Lsg. enthalten, werden mit einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub> enthaltenden Stoff, z. B. Zeolith oder Portlandzement versetzt, der die zwar geringe, aber doch merkbare u. störende Löslichkeit des CuO in der NaOH-Lsg. beseitigt. (A. P. 1 581 851 vom 13/2. 1925, ausg. 20/4. 1926.) KÜHLING.

**A. Heil**, Fränkisch-Crumbach, Odenwald, *Trockenelement*. Ein aus HgCl<sub>2</sub>, Quecksilberacetat, -oxalat, -sulfat oder -phosphat u. Graphit, Ruß oder Graphit u. Ruß bestehender Depolarisator wird unter starkem Druck um eine aus Ag, einer 10% Mn enthaltenden Silberlegierung bestehende oder eine zweckmäßig versilberte Kohlelektrode herumgepreßt. Die Gegenelektrode besteht aus Zn. Der Zwischenraum zwischen den Elektroden ist mit Mehl, Gelatine oder Gips ausgefüllt, welche das Elektrolytsalz aufgesaugt enthalten. (E. P. 250 266 vom 1/4. 1926, Auszug veröff. 12/6. 1926. Prior. 1/4. 1925.) KÜHLING.

**British Thomson-Houston Co., Ltd.**, London, übert. von: **W. E. Ruder**, Schenectady, V. St. A., *Isolierung von Elektromagneten*. Bleche von Siliciumstahl oder anderen zur Herst. von Elektromagneten geeigneten Legierungen werden mit Überzügen von Bakelit versehen, in dem etwa 20% Porzellanton, SiO<sub>2</sub>, Glimmer o. dgl. fein verteilt sind. Die mit den Überzügen versehenen Bleche werden einem Backverf. unterzogen, u. die M. zu Elektromagneten verarbeitet. (E. P. 249 144 vom 12/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 12/3. 1925.) KÜHLING.

## V. Anorganische Industrie.

**D. A. Pritchard**, *Wirtschaftliches aus der Chlorindustrie*. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 350—53.) JUNG.

**L. Pissarszewski** und **S. Telyni**, *Eine auf der Elektrolyse in alkalischer Lösung beruhende Gewinnungsmethode des Jods*. Bei Elektrolyse der Jodide in alkal. Lsg. findet an der Anode die Rk. statt  $6J + 6OH^- \rightarrow 5J' + JO_3' + 3H_2O$ . Sobald auf diese Weise  $\frac{1}{6}$  des vorhandenen Jodids ins Jodat übergegangen ist, hört man mit dem Stromdurchgang auf, gießt den Elektrolyten in ein verschließbares Gefäß ein u. säuert an: es erfolgt die umgekehrte Rk.  $5J' + JO_3' + 6H^+ \rightarrow 3J_2 + 3H_2O$ . Das Jod fällt kristallin. aus u. besteht aus 87% J, 12% W. u. 0,8% Asche. — Da der an der Kathode entwickelte H<sub>2</sub> das Jodat reduziert, so wird die Kathode durch ein Glasdiaphragma vom übrigen Elektrolyten nahezu getrennt. Die Stromausbeute nimmt mit steigender Stromdichte an der Kathode zu. Zwecks Verminderung des Widerstandes setzt man der Lsg. Chloride zu. Auch bei günstigsten Bedingungen wurde der Strom nur zu 53% ausgenutzt. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 1. Nr. 1. 13—15. 1924.) BIKERMAN.

**Angelo Coppadoro**, *Die Anlage von Meran zur Herstellung von synthetischem Ammoniak*. Eingehende Beschreibung an der Hand vieler Figg. der nächst den

Leunawerken größten Anlage der Welt. Eigentümer Societ  „Montecatini“. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 8. 248—56.) GRIMME.

H. V. Hanson, Berechnungen für die Regenerierung von Salpeters uren. Formeln zur Berechnung u. ihre Anwendung zur arithmet. oder graph. Auswertung. (Ind. and Engin. Chem. 18. 598—601. Brooklyn. [N. Y.]) GRIMME.

Albrecht von Skopnik, Die Herstellung von Wasserstoff für industrielle Zwecke. Beschreibung der bekannten Verff. (Chem.-Ztg. 50. 473—75. Castrop.) JUNG.

R. M. Evans und W. L. Newton, Wasserstoff aus Wassergas. Die Herst. von H<sub>2</sub> aus Wassergas beruht auf der Oxydation des CO zu CO<sub>2</sub> bei Temp. bis zu 550° durch Oberleiten mit  berreichem Wasserdampf in Ggw. geeigneter Katalysatoren. Vff. haben zahlreiche einfache u. gemischte Oxyde auf ihre Wirksamkeit als Katalysator geprüft. Hierbei erwiesen sich die Oxyde von Co u. Fe als beste Einzelkatalysatoren, während sich als Mischkatalysatoren die Oxyde von Co + Al + K u. von Fe + Al + K am wirksamsten zeigten. Mischkatalysatoren arbeiten zweckm Big bei niedrigeren Temp. als Einzelkatalysatoren. Nähere Angaben in den Tabellen des Originals. — Schwefelverbb. sollen vergiftend auf die Katalysatoren wirken. Exakte Verss. mit Co- u. Fe-Katalysatoren ergaben, daB H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub> u. COS die Wirksamkeit des Co-Katalysators fast annullieren, während sie auf den Fe-Katalysator so gut wie keine Einw. haben. (Ind. and Engin. Chem. 18. 513—17. Washington [Do.]) GRIMME.

S. Wolkowitsch, über die Gewinnung von Kaliumsalzen aus der Rapa von Krimseen. Übersicht der gegenwärtigen Lage des Botriobes u. seiner Möglichkeiten. Die Produktion beträgt mehrere Hundert Tonnen KCl (Rohprod.) jährlich. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 1. Nr. 2. 27—32. 1925.) BIKERMAN.

P. Lukjanow, Oxydation des Chromeisensteins in Briketten. Um das lästige Umrühren des Gemenges aus Chromit, Soda u. Kalk bei der Chromatherst. zu vermeiden, versuchte Vf. das Reaktionsgemisch zu Briketten zu pressen u. als solcho zu erhitzen. Jedes Brikett wurde aus 1520 g Chromit (mit 36,3% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 820 g Soda, 1350 g Kalk u. 820 g W. zusammengestellt; die festen Bestandteile wurden davor fein zermahlen u. innig vermischt. In mehreren Verss. wurden zu diesem Gemisch noch Sägespäne, Stroh oder Schwefelkiesabbr nde zugesetzt, doch erwiesen sich die Zusätze als unnötig oder schädlich. Bei allmählicher Erhitzung in einem Ofen für Tongeschirr auf über 940° erhielt man feste schwarz-braune Ziegel, die ca. 19% CrO<sub>3</sub> enthielten neben ca. 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 1. Nr. 1. 11—13. 1924.) BIKERMAN.

N. Juschkewitsch und I. Schokin, Ausnutzung des bei Dichromatherstellung abfallenden Sulfats. Vff. zeigen, daB man durch wiederholte Krystallisation aus W. das Cr-haltige Na-Sulfat so weit reinigen kann, daB es nur ca. 0,1% Cr enthält. Reduziert man nun das vorhandene Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mittels SO<sub>2</sub> u. fällt Cr als Cr(OH)<sub>3</sub>, so wird Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten, das auch bei der Glasfabrikation verwendbar ist. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 1. Nr. 4. 33—33. 1923.) BIKERMAN.

E. de Ha n A.-G., Seelee b. Hannover, Gewinnung von konzentrierten Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd aus H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. BaO<sub>2</sub>. 1. dad. gek., daB dem letzteren BaCO<sub>3</sub> zugesetzt wird, u. zwar in der Weise, daB die Menge des Zusatzes mit dem Fortschreiten der Operation steigt, indem sie in deren erstem Stadium gering oder auch null ist, zum SchluB stärker wird oder die des BaO<sub>2</sub> sogar völlig verdrängt. — 2. dad. gek., daB das BaCO<sub>3</sub> durch andere neutral reagierende Carbonate, wie die Carbonate von Ca, Sr, Mg oder die Dicarbonate der Alkalien, ersetzt wird. (D. R. P. 428 707 Kl. 12i vom 10/4. 1924, ausg. 13/3. 1926.) KAUSCH.

Deutscher Kaliverein E. V., Berlin, Darstellung von Ammoniumfluorid aus chlor-magnesiumhaltigen Lösungen der Kalifabrikation mittels CO<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub>. dad. gek., daB die Rk. in geschlossenen Behältern mindestens bei der Temp. des n. Kp. der Endlauge

ausgeführt wird. — Das als Nebenerzeugnis entfallende  $MgCO_3$  ist zu vielfacher Verwendung geeignet. (D. R. P. 429 722 Kl. 12k vom 14/2. 1924, ausg. 1/6. 1926.) KÜHL.

**L'Oxydrique Française**, Malakoff, Frankr., *Apparat zur Gewinnung von Stickstoff*. (D. R. P. 430 091 Kl. 12i vom 28/5. 1924, ausg. 11/6. 1926. — C. 1925. II. 1787.) KAUSCH.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Carl Eyer und Robert Griebach, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Kalksalpeter in fester Form*. (D. R. P. 429 477 Kl. 16 vom 28/10. 1924, ausg. 27/5. 1926. — C. 1926. I. 1692 [A. P. 1564 410].) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M., (Erfinder: Karl Blumrich, Höchst a. M.), *Herstellung eines streufähigen Kalksalpeters*. (D. R. P. 429 478 Kl. 16 vom 12/11. 1924, ausg. 27/5. 1926. — C. 1926. I. 1874 [E. P. 242 990].) KÜHLING.

**Titan Co. A./S.**, Fredriksstad u. Oslo, Norwegen, *Herstellung von Titansäure und Ammonsulfat durch Erhitzen von Titanstickstoffverbindungen*. (D. R. P. 429 483 Kl. 22f vom 12/5. 1923, ausg. 27/5. 1926. N. Prior. 24/6. 1922. — C. 1925. II. 849.) KÜ.

**Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G.**, Zweigniederlassung Mannheim und Friedrich Rüsberg, Mannheim, *Gewinnung von technisch wertvollen Produkten aus Schwefelbarium gemäß D. R. P. 423 755*, dad. gek., daß man die Zersetzung des Roh-BaS mit geeigneten Säuren oder ähnlich wirkenden Stoffen in einer Lsg. von  $BaCl_2$  vornimmt. (D. R. P. 426 925 Kl. 12i vom 20/10. 1923, ausg. 16/6. 1926. Zus. zu D. R. P. 423 755; C. 1926. I. 1874.) KAUSCH.

**New Jersey Zinc Co.**, Manhattan, übert. von: F. G. Breyer, Palmerton, und C. W. Farber, Bowmanstown, V. St. A., *Herstellung von Schwefelzink*. Sehr fein verteiltes  $ZnO$ , zweckmäßig von  $0,25 \mu$  Korngröße, wird mit überschüssigem Schwefel gemischt u. bei zwischen  $100$  u.  $800^\circ$  liegenden Temp. erhitzt. Zur Verbesserung der Farbe wird das Erzeugnis unter Luftabschluß u. Zuführung überhitzten Dampfes oder inerte Gase bei  $600$ — $800^\circ$  nacherhitzt. Die Behandlung des  $ZnO$  mit Schwefel erfolgt in Röhren aus verzinktem Stahl, Carborundum, Quarz o. dgl. Schwefelung u. Nacherhitzung kann in verschiedenen Teilen eines (senkrechten) Rohres, die Nacherhitzung gegebenenfalls auch in einem besonderen geneigt angeordnetem Drehofen oder einem innerhalb eines senkrecht stehenden Ofens befindlichen Rohr ausgeführt werden. (E. P. 250 581 vom 6/4. 1926, Auszug veröff. 16/6. 1926. Prior. 7/4. 1925.) KÜHLING.

**Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H.**, Berlin-Siemensstadt, *Zur Herstellung von künstlichen Edelsteinen aus geschmolzenem Aluminiumoxyd u. dgl. dienender Tragstift für die Schmelzperle*, dad. gek., daß der Tragstift derart dünn gehalten ist, daß sein Durchmesser weniger als  $2$  mm beträgt, wobei der Tragstift zweckmäßig aus Cu, CuO oder  $Al_2O_3$  besteht u. vorteilhaft in einiger Entfernung von dem die Schmelzperle tragenden Ende mit einem einen verhältnismäßig großen Durchmesser besitzenden Körper aus einem die Wärme gut leitenden Metall, z. B. Cu in innige Berührung gebracht ist. (D. R. P. 429 170 Kl. 12m vom 10/7. 1924, ausg. 20/5. 1926.) KA.

## VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

**Moritz von Rohr**, *J. Fraunhofers Forschungen zur Glasbeschaffenheit und Farbhebung sowie seine Leitung der Glashütte zu Benediktbeurn*. Eingehende Würdigung der Verdienste von J. FRAUNHOFER um die Darst. u. die Prüfung des zu opt. Zwecken dienenden Glases. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 46. 273—89. Jena.) BÖTTGER.

**S. English**, *Die Einwirkung der Zusammensetzung auf die Viscosität von Glas*. Teil IV. *Berechnung des Einflusses geringer Beimengungen*. Angaben über die Änderung der Viscosität durch Substitution der Oxyde untereinander, was an Natronsilicat- u. Natronkalkgläsern ermittelt wurde. (Journ. Soc. Glass. Technology 10. 52—66.) SA.

**W. E. S. Turner** und **Francis Winks**, *Der Einfluß von Borsäure auf die Eigenschaften chemischer und hitzebeständiger Gläser*. Teil II. *Die Beständigkeit gegen chemische Reagenzien*. Durch stufenweisen Ersatz der Kieselsäure in einem chem. Glase durch Borsäure wurde ihr Einfluß auf die Dauerhaftigkeit des Glases bestimmt. Die Beständigkeit gegen kochendes W. bleibt bis 10,78 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konstant u. wird dann schnell kleiner. Kochende HCl greift bis zu 2% Borsäure unverändert an, nur wenig mehr bis 7,9% u. stärker bei höherem Gehalt. NaOH greift unverändert an bis 2%, wenig mehr bis 13,65% u. dann stärker. Kochendes W. zieht aus einem Glase wenig Kalk u. Kieselsäure, aber verhältnismäßig viel Alkali u. Borsäure heraus. Aus borsäurereichen Gläsern kann man mit kochender 20,24 HCl alle Oxyde herauslösen, so daß die Kieselsäure als ein Skelett in der ursprünglichen Form des Glases zurückbleibt. (Journ. Soc. Glass. Technology 10. 102—13. Univ. Sheffield.) SALMANG.

**Friedrich Rinne**, *Über das Glasschneiden*. Vf. beleuchtet eine Reihe bei dieser Operation in Betracht kommender wissenschaftlicher Momente. (Ber. Sächs. Ges. Wiss. 77. Math.-phys. Kl. 141—53. 1925. Leipzig.) WECKE.

**Francesco Rizzi**, *Über die Elektrisierung des Glases durch Reibung*. Systemat. durchgeführte Verss. über die Eigenschaft des Glases, nach vorherigem Erwärmen beim Reiben mit Seide, Tuch, Katzenfell usw. vorübergehend negative Ladung anzunehmen, zeigten, daß diese Umkehr des Ladungsvorzeichens vom Erwärmen auf eine bestimmte Temp., dem sogenannten Umkehrpunkt, abhängig ist. Für eine Reihe von Glassorten lag dieser Umkehrpunkt, wenn die Reibung mit Seide ausgeführt war, bei ungefähr 260°, während beim Reiben mit Katzenfell sehr verschiedene Umkehrpunkte gefunden wurden. Die positive Ladung des Glases nahm nach vorherigem Erwärmen bis nahe an den Umkehrpunkt immer mehr ab; nach Erwärmen des Glases über den Umkehrpunkt hinaus, z. B. bis 600°, hält die Eigenschaft des Glases, negative Ladung aufzunehmen, noch ungefähr einen Tag lang an. Auch nach sehr starker Abkühlung, z. B. Behandeln mit fl. Luft, haben die Isolatoren die Eigenschaft, sich durch Reibung vorübergehend negativ aufzuladen. Quantitative Unterss. zeigten, daß die Stärke der Ladung vom Material des Glases abhängig ist: *Crown*glas lädt sich stärker als *Flint*glas, *Borosilicat-Crown*glas u. leichteres *Flint*glas zeigen mittlere Werte, während das für ultraviolette Strahlen durchlässige *Crown*glas U. V. sehr hohe u. die schweren *Flint*glassorten sehr niedere Werte ergaben. Bei glatter Oberfläche waren die Ladungen sehr viel größer als bei rauher, mit Schmirgel behandelter Oberfläche. Bei *Flint*glas nimmt mit wachsendem PbO-Gehalt das Elektrisierungsvermögen ab, bei *Crown*glas veranlaßt stärkerer Gehalt an CaO oder BaO ein größeres Elektrisierungsvermögen. (Rendiconto Accad. Scienze Fische e Mat. [Napoli] [3] 30. 174 bis 80. Neapel, Univ.) LEHMANN.

**Deutsch-Englische Quarzschmelze G. m. b. H. und Zacharias von Hirschberg**, Berlin-Pankow, *Schmelzen von Quarzglas und anderen hochfeuerfesten Stoffen* mit Hilfe eines Gemisches von einem KW-stoff u. O<sub>2</sub> unter Druck, dad. gek., daß als Brennstoff vergaste fl. KW-stoffe wie Bzl., Bzn., Petroleum u. dgl., diese je für sich oder im Gemisch miteinander u. mit O<sub>2</sub> verwendet werden. — Das Arbeiten mit den verwendeten Brennstoffen ist bequemer als das mit Acetylen u. die Beobachtung des Gutes während der Arbeit ist leichter. (D. R. P. 428 654 Kl. 32a vom 28/2. 1924, ausg. 7/5. 1926.) KÜHLING.

**Hubert Löscher**, Halanzy, Belgien, *Herstellung von tonerdereichem Zement*. (D. R. P. 429 553 Kl. 80b vom 21/10. 1922, ausg. 29/5. 1926. — C. 1924. I. 93 [F. P. 556 462].) KÜHLING.

**Heinrich Luftschitz**, Dresden, *Herstellung von Schmelzzement, hydraulischen Zuschlägen u. dgl.*, durch Niederschmelzung von Gemischen aus Aschen u. Hochofenschlacken. — Das Verf. gestattet durch richtige Auswahl der Mengen der Bestandteile

die Verwertung jeder Art von Asche. (D. R. P. 429 649 Kl. 80b vom 9/11. 1924, ausg. 2/6. 1926.) KÜHLING.

Thomas Rigby, London, *Herstellung von Zement nach dem Naßverfahren*. (D. R. P. 429 650 Kl. 80b vom 8/12. 1922, ausg. 1/6. 1926. E. Priorr. 19/12. 1921, 3/5. u. 16/9. 1922. — C. 1924. I. 2734.) KÜHLING.

Austro-American Magnesite Company (Österreichisch-amerikanische Magnesitgesellschaft G. m. b. H.), Radenthein, Kärnten, *Herstellung von mit Magnesiumchlorid- und Magnesiumsulfatlösung reaktionsfähiger, raumbeständiger Magnesia*. (D. R. P. 430 276 Kl. 12m vom 10/4. 1924, ausg. 14/6. 1926. Oe. Prior. 22/5. 1923. — C. 1926. I. 1694.) KAUSCH.

Soc. an. des Chaux et Ciments de Lafarge et du Teil, Viviers, Frankreich, *Aluminiumzement*. Die Zus. der Rohstoffe, die nicht rein zu sein brauchen, kann innerhalb weiter Grenzen schwanken; sie sollen 0—5% SiO<sub>2</sub>, 40—55% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10—25% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 20—40% CaO enthalten. Die Rohstoffe werden sehr fein gepulvert u. auf unterhalb des Sinterpunktes gelegene Temp., vorzugsweise auf 1000—1100° erhitzt. (E. P. 250 246 vom 31/3. 1926, Auszug veröff. 12/6. 1926. Prior. 4/4. 1925.) KÜHL.

N. Schüller, Ehrenbreitenstein, *Künstliche Steine*. Gebraucher Sand wird, gegebenenfalls unter Zusatz von Bindemitteln u. Quarzkörnern mit Ca(OH)<sub>2</sub> gemischt u. die Mischung der Einw. von überhitztem Dampf, h. Gasen oder h. Luft ausgesetzt. Dabei soll der Sand rasch in Tridymit übergehen. (E. P. 249 543 vom 18/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 20/3. 1925.) KÜHLING.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

P. Boischot, *Mitteilungen über die Mischungen von Harnstoff mit Phosphorsäure- und Kalidüngemitteln*. Harnstoff kann mit den meisten P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- u. K<sub>2</sub>O-Düngemitteln gemischt werden, mit Ausnahme von Superphosphat, Sylvinit u. unreinem KCl, welche feuchte bzw. pastenartige Mischungen geben. Reines KCl kann mit Harnstoff gemischt werden. Ätzkalk u. Thomasmehl bewirken einen N-Verlust von 2—3%, so daß Mischungen mit ihnen nicht lange aufbewahrt werden dürfen. (Ann. science agronom. 43. 45—50.) GRIMME.

F. Münter, *Über Asahipromoloid*. In Japan könnte man mit Asahipromoloid (kolloidalem Mg-Silicat) bei den verschiedenen Kulturpflanzen beträchtliche Ertragssteigerungen erzeugen. Topfverss. zu Lupinen, Salat u. Möhren, sowie Feldverss. in Lauchstädt zu Zuckerrüben konnten in keinem Falle eine die einfache mittlere Schwankung übersteigende Mehrerträge erzielen. Es kann somit zu einer Anwendung von Asahi-Promoloid auf den besseren Böden Deutschlands nicht geraten werden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 5. 272—74. Halle [Saale], Agrikulturchem. Vers.-Station.) GRIMME.

F. E. Denny, *Einwirkung von Thioharnstoff auf die Sprossungshemmung und bei der Kartoffel auf die „apikale Dominanz“*. 4%ig. Thioharnstofflg. veranlaßt nach 1-std. Einw., daß aus einem „Auge“ der Kartoffel häufig bis zu 5 Sprossen ausgetrieben werden. Von anderen untersuchten Agenzien zeigten nur noch Thiocyanate diese spezif. Wrkg. Diskussion der prakt. Bedeutung der Erscheinung u. der Wechselwrkg. zwischen basalen u. apikalen Sprossen. (Botanical Gazette 81. 297—33. Boyce Thompson Inst. f. Plaut Res. Yonkers.) TRÉNEL.

D. Prianischnikow und M. Domontowitsch, *Das Problem einer tauglichen Nährlösung*. Vff. besprechen die Nachteile der Hellriegelschen Nährlg. mit einer Rk. pH 3,6—3,7, die während des Wachstums neutralisiert wird. Die Nährlg. der Vff. ist für Flachs u. Kresse besser, für Lupinen u. Erbsen weniger geeignet als die Hellriegelsche. Da die Pflanzen den NH<sub>4</sub>-Stickstoff schneller assimilieren als den Nitrat-N, wird der pH dieser Nährlg. von 7 nach 4 in 10 Tagen verschoben. Werden NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>- u. NH<sub>4</sub>Cl-Lsgg. jedoch mit HCl angesäuert, so tritt eine geringe Ernied-

rigung der Acidität ein (von  $pH$  3,7 nach 4,2 z. B.). — Der Einfluß der verschiedenen Pflanzen — Hafer, Mais, Erbsen, Klee, Bohnen, Buchweizen — auf die Rk. von  $NaNO_3$ -,  $NH_4NO_3$ - u.  $NH_4Cl$ -Lsgg. (mit  $KH_2PO_4$  als KP-Quelle) war qualitativ fast gleich. Die genannten Pflanzen — mit Ausnahme des Buchweizens — alkalisierten die schwach-saure  $NaNO_3$ -Lsg. (von  $pH$  5,5 nach  $pH$  7,4 im Maximum) die Leguminosen drückten die Acidität der  $NH_4NO_3$  u.  $NH_4Cl$  Lsgg. von  $pH$  5,5 auf  $pH$  3,6 herauf u. gingen dann ein; am unempfindlichsten gegen Acidität erwies sich Buchweizen. Diskussion der Pufferwrkg. von sekundären u. tertiären Phosphaten in physiolog.-sauren Medien. (Soil Science 21. 327—48. Agric.-Akad. Petersburg.) TRÉNEL.

**Maria Bach**, *Die Zersetzung des Stalldüngers im Boden und seine Ausnutzung durch Pflanzen*. I. Die hauptsächlichste Oxydation des Stalldüngerkohlenstoffs (etwa 75% der gesamten zugeführten Kohlenstoffmenge) hat im ersten Jahr nach der Düngung stattgefunden. In der wärmeren Jahreszeit zersetzen sich die organ. Bestandteile rascher als in der kälteren. Die einzelnen Bodenarten verhalten sich bei der Oxydation verschieden: im Kalkboden geht die Zers. der organ. Stoffe langsamer vor sich als in anderen Bodenarten, in Sand-, Ton- u. Schieferböden dagegen schneller. Die Pentosane nehmen sehr schnell ab, die Lignine zersetzen sich langsam. — II. Von den im Stalldünger enthaltenen Nährstoffen nimmt der gesamte wie der leichtlösliche Stickstoff bald nach der Düngung, die in 1%ig. Citronensäure lösliche Phosphorsäure in geringem Maße ab u. hält sich dann ziemlich beständig auf gleicher Höhe. Das in 1%ig. Citronensäure lösliche Kali erleidet eine allmähliche Abnahme, die wohl auf Versickern in den Untergrund oder auf festere Bindung durch den Boden zurückgeführt werden muß. Die mit Rüben u. Roggen bepflanzen Böden zeigen nach der Aberntung dieser Früchte einen geringeren Gehalt an den leichtlöslichen Nährstoffen als die unbepflanzten Böden. — III. Roggen u. Rüben lieferten nach Stallmistdüngung den doppelten Ertrag als ohne Stalldüngung. IV. Der Stickstoff des Stalldüngers ist in den ersten zwei Jahren von Rüben u. Roggen zusammen zu rund 30%, die Phosphorsäure zu 20%, das Kali zu 50% ausgenutzt worden. (Landw. Vers.-Stat. 104. 245 bis 284. Münster i. W.) WINKELMANN.

**F. L. Duley**, *Der Verlust von löslichen Salzen im Ablaufwasser*. Während eines Jahres verfolgt Vf. analyt. den Salzgehalt des Ablaufwassers nach jedem Regenfall. Bei 45,2 inches Niederschlagshöhe wurden „per acre“ 166,8 Pfund Gesamtsalze fortgeführt, wenn die Parzelle mit Weizen u. Klee bestanden war. Wurde der Boden 4 inches tief umgegraben u. als Brache liegen gelassen, so stieg der Verlust auf 380,1 Pfund an. Ca u. S wurden am stärksten ausgewaschen, im Maximum rund 26 Pfund in beiden Fällen. Die Verluste an N, Mg, Na u. P waren so gering, daß sie ohne prakt. Interesse sind; auch der Verlust an K ist verhältnismäßig klein; doch wurden aus einem Rasenboden 9 Pfund K ausgewaschen. (Soil Science 21. 401—09. Kansas, Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**H. H. Bennett**, *Vergleich der Eigenschaften von humiden-tropischen und humiden-amerikanischen Böden der gemäßigten Zone, mit besonderer Berücksichtigung der Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften*. Vf. bestimmte durch Bauschanalyse das Verhältnis  $SiO_2/Al_2O_3 + Fe_2O_3$  in Tonböden aus Zentralamerika u. aus dem Südosten der U. St. In plast. Tonen der Tropen ist dieser Quotient größer, in den nichtplast. bröckligen jedoch kleiner als 2. Das gebundene W. ist dem Gehalt von Sesquioxiden linear proportional. Diese Beziehung trifft für die Tonböden der gemäßigten Klimaten der U. St. jedoch nicht zu, nur ein Boden entsprach der für die trop. Tonböden aufgefundenen Gesetzmäßigkeit, ein anderer annäherungsweise. (Soil Science 21. 349—74. Bur. of Soils, U. S. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

**W. H. Mac Intire**, *Einfluß von Form, Bodentiefe, Feinheit von Kalk- und Magnesiagaben auf die Auslaugung von Calcium und Magnesium*. (Vgl. Soil Science 20. 403;

C. 1926. 1. 1474.) Vf. verfolgt in Lysimetern die Auslaugung von Ca u. Mg während 4 Jahre. Der Gesamtverlust ist bei  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u. bei Kalkstein, Dolomit — beide von der Feinheit eines 100 Maschinensiebes — der gleiche; nur im 1. Jahr gab Kalkhydrat die größten Verluste (bis 60% der Gabe). Die Unterbringungstiefe beschleunigt die Auswaschung. Angewendete Mengen: 2000 Pfund CaO auf 20 000 Zentner trocknen Boden. (Soil Science 21. 377—91. Ag. Exp. Stat. Univ. Tennessee.) TRÉNEL.

H. K. Lewcock, *Über die anregende Wirkung von Phosphatdüngemitteln auf die Stickstoffbindung in südaustralischen Böden.* (Australian Journ. of exp. biol. a. med. science 2. 127—33. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 651. Ref. DOLL.) OPPENHEIMER.

A. Cauda, *Prüfung der Humifizierung.* Nachprüfung der Humifizierungsvorgänge in verschiedenen Bodenarten. Als Humusquelle dienten Getreidestroh u. Maisbrakteen, als Humusbildner Champignonpilze, fermentierter Tabak, Coprinusbazillen u. Torfbakterien. Generell wurde als Temp.-Optimum 50° festgestellt, in der Kälte hört die Humifizierung auf. Die schnellste Wrkg. zeigte Coprinus. Aus fermentiertem Tabak ließen sich große weiße Kolonien züchten, welche Mistgeruch erzeugen, Coprinus bildet paraffinähnliche Kolonien, welche  $\text{NH}_3$  abgeben. Aus Torf wurden kleine weiße, rötliche u. gelbbraune Kolonien erhalten, welche sehr stark humifizieren u. den Erdgeruch der Rübe zeigen. (Staz. sperim. agrar, ital. 59. 99—105. Asti.) GRIMME.

M. v. Wrangell, *Über Bodenphosphate und Phosphorsäurebedürftigkeit.* I. Bestimmend für die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Versorgung der Pflanzen im Boden sind die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Konz. der Bodenlsg., die Geschwindigkeit, mit welcher nach gestörtem Gleichgewicht zwischen Boden u. Bodenlsg. dasselbe wieder erreicht wird u. der Gesamtvorrat an l.  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Boden. Die Konz. der Bodenlsg. an  $\text{P}_2\text{O}_5$  ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil es sich nicht um ll. Ionen handelt, welche durch genügend W. in kurzer Zeit völlig in Lsg. gehen, sondern um einen Stoff, dessen Aufschlußgeschwindigkeit außer von W. von der Ggw. oder Abwesenheit anderer Ionen abhängig ist. Der Gehalt der Bodenlsg. an  $\text{P}_2\text{O}_5$  ist in verschiedenen Bodenarten sehr wechselnd. Er kann bis auf 0,02 mg im Liter sinken (rohe Untergrundböden u. nährstoffarme Moorböden) u. bis 2 mg im Liter u. darüber betragen (humöse Sandböden u. reiche Kompostböden). Mittelwert 0,1—0,6 mg im Liter. Der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt der Bodenlsg. ist eine Funktion des Gehaltes an W., er steigt mit steigendem W.-Gehalt u. sinkt mit fallendem. Die Konz. der Bodenlsg. hängt in weit größerem Maße von den Absorptionskräften des Bodens ab als von der chem. Natur seiner Phosphate. Sie wird vor allem beeinflusst durch die Ggw. von Ätzkalk. Die Erhöhung der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Konz. mit steigendem W.-Gehalte steht in Widerspruch zur Gesetzmäßigkeit chem. Lsgg. u. ist nur durch die Annahme von Zers. bzw. Veränderung der Substanz zu erklären. Die Jahreszeit ist kaum von Einfluß auf den  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt des Bodens. Veränderung der Rk. bewirkt Veränderung des  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehaltes der Bodenlsg. Alkal. Böden reagieren auf stark verd. Säuren mit Erhöhung des  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehaltes, in sauren Böden mobilisiert Alkali  $\text{P}_2\text{O}_5$ . — Für die Versorgung der Pflanze mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  ist die Geschwindigkeit wichtig, mit welcher nach Verd. der Lsg. oder nach Entnahme durch die Pflanze das Gleichgewicht zwischen Boden u. Bodenlsg. wieder hergestellt ist. Die Geschwindigkeit ist groß in leichten, absorptionsschwachen, gering in schweren, absorptionsstarken Böden. Am bestimmendsten für die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Versorgung der Pflanze ist jedoch der absol. Gehalt des Bodens an l.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Sein Wert läßt sich experimentell bestimmen durch andauerndes Extrahieren einer kleinen Bodenmenge u. rechnerisch bestimmen aus der Konzentrationsabnahme von 2—3 aufeinanderfolgenden Extraktionen nach der Formel  $x = a [1 + b/a + (b/a)^2 + (b/a)^3 \dots]$ , wobei  $a$  die mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  der ersten,  $b$  die mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  der zweiten Extraktion bedeutet. Daraus ergibt sich  $x = a^2/(a - b)$ . Der so bestimmte Vorrat an in W. l.  $\text{P}_2\text{O}_5$  läßt sich in Parallele bringen zu dem durch NEUBAUERS Keimpflanzen entzogenen  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Diese Übereinstimmung drückt sich

in einzelnen Fällen sogar zahlenmäßig aus. — Die Pflanzenwurzeln u. -haare durchdringen nicht allein das kapillar festgehaltene Bodenwasser, sondern sind auch imstande, aus den die Bodenteilchen umschließenden Fl.-Lamellen u. aus dem Gelw.  $P_2O_5$  zu entnehmen. Der Gesamtvorrat an in W. l.  $P_2O_5$  ist deshalb für die  $P_2O_5$ -Versorgung bestimmender als die Konz., welche nur in extremen Fällen ( $> 0,05$  mg) für den Ertrag bestimmend wirkt, weil in den sehr verd. Lsgg. die osmot. Arbeit der Pflanze zu groß wird. — Verss. an einem rohen Untergrundboden zeigen, daß unter dem Einfluß von Bodenbearbeitung, Anbau u. Organismetätigkeit  $P_2O_5$  mobilisiert wird. Dieser Vorgang wird als *Autolyse des Bodens* bezeichnet. Er bedeutet nicht Verarmung, sondern Anreicherung an Pflanzennährstoffen. — Der Boden stellt eine durch feste M. verdickte Fl. dar, bei welcher in der Hauptsache keine schnelle Durchmischung wie bei Lsgg., sondern eine Oberflächenwrkg. wie bei Gelen stattfindet. Verss. mit Pflanzen in ständig fließenden Lsgg. ergaben, daß die Konz., bei der aus osmot. Gründen keine  $P_2O_5$ -Aufnahme mehr durch die Pflanze stattfindet, unterhalb 0,1 mg  $P_2O_5$  im Liter liegt; in den meisten Fällen liegt sie wohl bei 0,03 mg im Liter. Die Pflanzensäfte weisen dagegen bedeutend höhere  $P_2O_5$ -Konz. auf, ca. 200 bis 500 mg gel.  $P_2O_5$  im Liter. Zugabe von Elektrolyten fällt diese  $P_2O_5$ , welche wahrscheinlich am Eiweißmolekül gebunden u. kolloidal gel. ist, mit dem Eiweiß zusammen aus. Der Gegensatz zwischen  $P_2O_5$ -Konz. in Bodenlsg. u. Zellsaft zwingt zu der Annahme der Änderung der Lösungsform in der Plasmahaut, also Überführung von  $PO_4$ -Ionen in kolloidale Lsg., oder einer größeren Löslichkeit von  $P_2O_5$  in der semipermeablen Membran (Plasmahaut) als in W. (Landw. Jahrb. 63. 627—68. Hohenheim, Pflanzenernährungsinst.) GRIMME.

**M. v. Wrangell**, *Colorimetrische Methode zur schnellen Bestimmung von Phosphorsäure in sehr verdünnten Lösungen*. II. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Besprechung des Schrifttums wird auf Grund eigener Verss. folgende Methode vorgeschlagen: 90 ccm Phosphatlsg. (= 0,01—0,04 mg  $P_2O_5$ ) werden mit 1,5 ccm Molybdänlsg. (konz.  $H_2SO_4 + 10\%$  ig. Ammonmolybdatlsg. 1:1) u. 0,75 ccm frisch bereiteter  $1\%$  ig.  $SnCl_2$ -Lsg. versetzt, auf 100 ccm aufgefüllt u. durchgeschüttelt. Bei Lsg. mit weniger als 0,01 mg  $P_2O_5$  nimmt man nur die Hälfte der Reagenzien. Die Blaufärbung erfolgt sofort, das Maximum ist meistens in 5 Min. erreicht. Die Vergleichslsg. enthält pro 10 ccm 0,02 mg  $P_2O_5$ . Colorimetr. Vergleich mit dem Tauchcolorimeter von LAUTENSCHLÄGER. Die Vergleichslsg. soll in der  $P_2O_5$ -Konz. möglichst wenig von der zu bestimmenden Lsg. abweichen, auch soll sie, wenn möglich, auf gleiche Acidität gebracht werden. Wichtig ist die Abwesenheit oxydierender Substanzen, außerdem soll die Lsg. nicht filtriert, sondern zentrifugiert sein. — Die Angaben DÉNIGÈS', daß As u.  $SiO_2$  die Blaufärbung positiv beeinflussen, F dagegen negativ, wurden nachgeprüft. 150 mg  $NH_4F$  im Liter bringen die Bläuung verd.  $P_2O_5$ -Lsgg. (0,1 mg  $P_2O_5$  im Liter) vollständig zum Verschwinden u. nehmen konzentrierteren  $P_2O_5$ -Lsgg. 80—90% der Bläuung. Borsäure hebt die schädliche Wrkg. von F-Salzen auf, jedoch bedarf es hierzu 25 Moll.  $H_3BO_3$  auf 1 Mol. F. In Bodenlsgg. hat die Anwesenheit von F wenig Bedeutung, da hier nur das wl.  $CaF_2$  in Frage kommt.  $SiO_2$  bewirkt Bläuung. Aus 2 g kolloidaler  $SiO_2 = Si(OH)_4$  wurden durch anhaltendes Schütteln 20 mg  $SiO_2$  gel., welche die gleiche Färbung auslösten wie 0,001 mg  $P_2O_5$ . Die Färbung fällt also noch in die Fehlergrenze für  $P_2O_5$ . Sehr erhebliche Fehler dagegen ruft die  $SiO_2$  des Rhenianiphosphats hervor, so daß sich die  $P_2O_5$  im Rhenianiphosphat erst nach Abcheiden der  $SiO_2$  durch Abdampfen mit HCl colorimetr. bestimmen läßt. Die  $SiO_2$  der Rohphosphate u. des Thomasmehls hat nicht diese positive Wrkg. — As ruft die gleichstarke Bläuung hervor wie  $P_2O_5$ , Maximum nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. Es empfiehlt sich vor Ausführung der Rk. eine Vorprüfung auf As mittels  $HgCl_2$ -Papier. (Landw. Jahrb. 63. 669—75. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) GRIMME.

**M. v. Wrangell und E. Koch**, *Die Löslichkeitsgrenze in ihrer Anwendung auf tertiäre Phosphate*. III. (Vgl. die vorst. Reff.) Die Löslichkeit eines Körpers steht im Zusammenhange mit der Krümmung seiner Oberfläche. Man hat deshalb merkbare Effekte im Löslichkeitsunterschiede erst bei Körpern von der Größenordnung eines  $\mu$  zu erwarten. Die erhöhte Wrkg. eines Düngemittels bei zunehmendem Feinheitsgrade ist somit zurückzuführen auf die größere Lösungsgeschwindigkeit, die schnellere Diffusion u. den besseren Kontakt mit den Pflanzenwurzeln. Bei der Einw. von W. auf tertiäre Phosphate hat man es nicht mit Lösungsvorgängen, sondern mit Zers.-Vorgängen zu tun. Bei Lösungsverss. mit tertiären Ca-, Al- u. Fe-Phosphaten war ein Gleichgewicht zwischen fester u. fl. Phase nicht zu erreichen, wohl aber bei kristallisiertem  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22 H_2O$  in kurzer Zeit. Aus der Phasenlehre läßt sich beweisen, daß bei Einw. von W. auf Calciumphosphate B. von 3 Ionenarten verschiedener Säurestärke auftreten kann —  $PO_4'''$ ,  $HPO_4''$ ,  $H_2PO_4'$  —, die sich mit den Ionen des W. in ein hydrolyt. Gleichgewicht setzen. Hieraus folgt, daß sich beim Auflösungs-vorgange eines Bodenkörpers die Acidität ändert, bezw. daß umgekehrt durch Zusatz von Säure der Bodenkörper verändert wird. Je saurer eine Lsg. ist, desto höher ihr Gehalt an Ca-Phosphat, während der Gehalt an Al- u. Fe-Phosphat mit zunehmender OH-Konz. steigt infolge der geringeren Löslichkeit der betreffenden Hydroxyde. Mg-Phosphat steht in der Mitte dieser Extreme. — Das Endresultat der hydrolyt. Zers. schwerl. Phosphate hängt wesentlich ab von der Natur der Base des Phosphats, bei der Einw. von Säuren von der spezif. Wrkg. des Säureanions, bei der Einw. von Basen von der spezif. Wrkg. des Kations. Letzteres zeigt sich besonders bei NaOH u.  $Ca(OH)_2$ . In gleichem Sinne wirken saure bezw. bas. Salze. Vergleichende Verss. mit äquivalenten Mengen  $CaCl_2$  u.  $CaCO_3$  auf  $Ca_3(PO_4)_2$  ergaben, daß  $CaCO_3$  der Auflsg. stärker entgegen wirkt als  $CaCl_2$ . Dieser Vorgang, welcher sich durch das Massenwirkungsgesetz nicht erklären läßt, läßt sich deuten als Folge der gegenseitigen Abschwächung bezw. Aufhebung der hydrolyt. Dissoziation von  $Ca_3(PO_4)_2$  u.  $CaCO_3$ ; während die Hydrolyse des  $Ca_3(PO_4)_2$  zu saurer Rk. führt, bewirkt die des  $CaCO_3$  alkal. Rk. — Bei Schüttelverss. mit  $Mg_3(PO_4)_2$  bezw. tertiärem Al- u. Fe-Phosphat ergab sich durch  $CaCO_3$  kaum eine Beeinträchtigung der Auflsg., bei Zugabe l. Ca-Salze dagegen verarmt die Lsg. an  $PO_4$ -Ionen infolge schnellerer B. von Ca-Phosphaten. Zugabe von  $Ca(OH)_2$  unterdrückt das Auftreten von  $PO_4$ -Ionen beim Schütteln von Ca-, Mg-, Al- u. Fe-Phosphat mit W. prakt. vollständig. Gel.  $PO_4$ -Ionen werden durch Zugabe von Kalkwasser oder CaO prakt. quantitativ ausgefällt. —  $(NH_4)_2SO_4$  u.  $NH_4Cl$  haben im Vergleich zu Alkalisalzen wie KCl u.  $NaNO_3$  eine besonders stark lösende Wrkg. auf Ca-Phosphat. Diese Wrkg. steigt bei  $NH_4$ -Salzen mit steigender Konz., bei KCl u.  $NaNO_3$  ist das Ansteigen der Konz. von nur geringer Wrkg. Sulfato lösen im allgemeinen stärker als die entsprechenden Chloride. (Landw. Jahrb. 63. 677—706. Hohenheim, Pflanzenernährungs-Inst., u. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

GRIMME.

**M. v. Wrangell und W. Haase**, *Über den Phosphorsäuregehalt natürlicher Bodenlösungen*. IV. (Vgl. die vorst. Reff.) Das Schrifttum über die Methoden zur Gewinnung natürlichen Bodenlsgg. wird krit. besprochen. Am besten bewährt sich die Herst. des Preßsaftes mittels hydraul. Presse. Nach Entfernung der obersten Schicht, eventuell nach Entfernung der Wurzelschicht, wird die Probe der Ackerkrume durch ein Sieb mit 2—5 mm Maschenweite gesiebt, in der Probe Gesamt- $P_2O_5$ ,  $H_2O$  u. ll. CaO bestimmt. Das Auspressen erfolgte in einer hydraul. Presse mit 75 000 kg Maximaldruck mit dem natürlichen feuchten Boden. Als Preßform diente ein mit zahlreichen 5-mm-Bohrlöchern versehene Stahlplatte, auf die ein 1,2 cm starker Stahlzylinder, dessen innerer Durchmesser 14,6 cm betrug, flüssigkeitsdicht paßte. Durch geeignete Einlagen aus Drahtnetz, Filtrierpapier, Filtertuch wird dafür gesorgt, daß nur die Bodenlsg. durch die Bohrlöcher treten kann. Der angewandte Druck betrug 280 bis

375 Atm. Das Ende der Pressung erkennt man am Konstantbleiben des erreichten Druckes. Dieser war bei Sandböden in 5 Min., bei humosen bzw. stark lehmigen Böden in  $\frac{1}{4}$  Stde. erreicht. Die erhaltenen Lsgg. waren je nach Gehalt an Fe u. organ. Verbb. farblos oder gelb bis braun, meist durch feine suspendierte Teilchen mehr oder weniger getrübt. Die Trübungen wurden auszentrifugiert. Die klaren Zentrifugate, besonders die gefärbten, zeigten starken Tyndalleffekt, ein Beweis für die Ggw. von Kolloiden. Letztere lassen sich durch Elektrolyte ausflocken u. durch abermaliges Zentrifugieren entfernen. Kataphoret. Messungen ergaben negative Ladung der Kolloide, was auf ein Überwiegen von kolloidaler  $\text{SiO}_2$  u. Humussubstanzen schließen läßt. Zum Ausflocken der Kolloide erwies sich ein Zusatz von 0,1—0,25 ccm n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 50 ccm Zentrifugat als sehr wirksam; das gleiche erreicht man, wenn auch nicht so quantitativ, mit Ultrafiltration. Die gereinigten Preßsäfte wurden auf ihren Gehalt an  $\text{P}_2\text{O}_5$  geprüft mittels der colorimetr. Mo-Rk., welche noch 0,01 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  quantitativ erfaßt. Es ergab sich, daß die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Konz. der Bodenlsgg. verschiedener Böden innerhalb sehr weiter Grenzen variieren, während Schwankungen der Konz. der Preßsäfte eines Bodens in den verschiedenen Jahreszeiten kaum bemerkbar sind. Ein Zusammenhang zwischen gel.  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Preßsaft u. der Gesamtmenge an  $\text{P}_2\text{O}_5$  des gleichen Bodens besteht nicht. Die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Konz. der Bodenlsgg. ist fast immer geringer als das Löslichkeitsprod. der in Frage kommenden tertiären Phosphate. Dieses wird erklärt durch das ähnliche Verhalten von Phosphatlsgg. unter Einw. sehr stark verd. Fe-, Al- u.  $\text{SiO}_2$ -Sole, sowie durch B. von swl. Tetraphosphat, da der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt einer Bodenlsg. sowohl durch Absorptionsvorgänge als durch chem. Fällung beeinflußt werden kann. — Durch Behandeln von Böden mit sehr verd. Säuren bzw. Alkalien läßt sich je nach der Natur des Bodens der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt der Bodenlsg. in sehr verschiedenem Sinne verändern, doch ist der Widerstand, den die Böden einer Änderung ihres  $\text{pH}$  entgegensetzen, im allgemeinen sehr groß. Wss. Ausschüttelungen der Böden gestatten keinen Rückschluß auf die Konz. ihrer Preßsäfte. Bei den verschiedenen Böden war die Geschwindigkeit, mit welcher ein einmal gestörtes Gleichgewicht zwischen Boden u. Bodenlsg. wieder hergestellt wird, sehr verschieden. Bei einigen erhält man bei häufigem, aufeinanderfolgendem Auspressen u. Wiederanfeuchten stets die gleiche  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Konz. der Bodenlsg., bei anderen beobachtet man zunächst eine starke Abnahme der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Konz. Die Wiederrücknahme der Konz. erfolgt schnell in absorptionsschwachen, langsam in absorptionstarken Böden. (Landw. Jahrb. 63. 707—38. Hohenheim, Pflanzenernährungs-Inst., u. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) GRIMME.

**M. v. Wrangell** und **L. Meyer**, *Untersuchungen über den „wurzellöslichen“ Anteil der Bodenphosphorsäure. Ein Vergleich der Neubauer- und der Keimpflanzenmethode mit den Ergebnissen von Bodenpreßsaft-Untersuchungen. V.* (Vgl. die vorst. Ref.) Kritische Gegenüberstellung der Neubauerschen Keimpflanzenmethode mit der eigenen colorimetr. Preßsaftmethode. Die Keimpflanzenmethode geht direkt auf die Best. der Wurzellöslichkeit aus u. stellt die Frage der Versuchsanstellung direkt an die Pflanze. Die colorimetr. Preßsaftmethode stellt die Frage an das Medium, auf dem die Pflanze fußt, also an den Boden, um sich von hier aus über den Grad u. die Möglichkeit einer Wrkg. auf die Pflanze grundsätzliche Klarheit zu schaffen. Die Keimpflanzenmethode gibt Antwort auf die Frage, wie reagiert die Pflanze augenblicklich auf den Boden, nicht aber auf die Frage, wie verhält sich der Boden in bezug auf nutzbares  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Kapital. Die Voraussetzungen der Neubauer- und der Keimpflanzenmethode können in kurzer Zeit durch natürliche Einflüsse oder künstliche Maßnahmen (z. B. Bodenbearbeitung, Meliorationen, Temp., W., Mikroflora, Düngung usw.) weitgehend verändert werden, so daß neue Unters. notwendig sind. Die Preßsaftmethode dagegen schaltet den Faktor Pflanze aus, sie gestattet einen Einblick in den vorliegenden Charakter des Hauptfaktors des Pflanzenwachstums, des Bodens u. gibt Aufschluß

über die sich unter verschiedenen Bedingungen darbietenden Möglichkeiten in bezug auf verwertbares  $P_2O_5$ -Kapital. — An eingehenden Verss. wird gezeigt, wie der Ausfall der Neubauer methode durch Qualität des Saatgutes, Temp. u. Beleuchtung beeinflusst wird. Viel wichtiger ist die Einstellung der Wasserversorgung der Keimpflanzen auf natürlichen Wassergehalt u. Wasserkapazität des Bodens. Vergleichende Unterss. verschiedener Böden nach beiden Methoden ergaben, daß Analogien bestehen zwischen Wurzellöslichkeit der Boden- $P_2O_5$  u.  $P_2O_5$ -Konz. der natürlichen Bodenlsg. Weitere Verss. ergaben, daß Zuführung II. Düngungs- $P_2O_5$  sich je nach der Natur des Bodens (Absorptionsfähigkeit, Sättigungsgrad an  $P_2O_5$ ) in der  $P_2O_5$ -Konz. der Bodenlsg. sehr verschieden äußern kann.

*Unterss. über den Einfluß des W.-Gehaltes eines Bodens auf die  $P_2O_5$ -Konz. der Bodenlsg.* Mit steigendem W.-Gehalt einer gleichen Menge Trockenkompostboden steigt die  $P_2O_5$ -Konz. der Bodenlsg. zunächst annähernd proportional der W.-Gehaltssteigerung. Oberhalb eines W.-Gehaltes von 200% scheint das Konz.-Maximum erreicht zu sein. Trocknung dieses Kompostbodens bewirkt sofortiges Verschwinden von  $P_2O_5$ -Ionen aus der Bodenlsg. Beim Wiederanfeuchten werden nach kurzer Zeit die ursprünglichen  $P_2O_5$ -Werte wieder erreicht. Bei humosen u. lehmigen Sandböden zeigten sich analoge Verhältnisse, bei schweren Lehmböden wurde keine vollkommene Analogie erreicht infolge der sehr geringen Geschwindigkeit der Aufhebung des gestörten Gleichgewichtszustandes zwischen Boden u. Bodenlsg. Jedoch tritt auch hier nach Anfeuchtung oberhalb der Wasserkapazität deutliche Steigerung der  $P_2O_5$ -Konz. ein. — *Einfluß einer Mischung von Boden mit Sand nach Neubauer auf den  $P_2O_5$ -Gehalt der Bodenlsg.* Quarzsand, trocken dem Boden beigemischt, setzt  $H_2O$ -Gehalt u.  $P_2O_5$ -Konz. herab. Zufügen von W. zur Mischung Boden + Sand bis zur Wiederherst. des ursprünglichen W.-Gehaltes bewirkt innerhalb 24 Stdn. ursprüngliche  $P_2O_5$ -Konz. Auch in Mischung Kompostboden + Sand erzeugt steigender W.-Gehalt sehr starke Steigerung der  $P_2O_5$ -Konz. der Preßlsg. Mit steigendem W.-Gehalte des Kompostbodens findet Mehraufnahme von  $P_2O_5$  durch die Keimpflanzen statt. — Es besteht somit Parallelität zwischen  $P_2O_5$ -Entzug durch die Pflanze u.  $P_2O_5$ -Konz. des Preßsaftes unter dem Einflusse steigenden W.-Gehaltes des Bodens. — Durch Extraktion des Kompostbodens mit W. läßt sich allmählich ein Konz.-Minimum an  $P_2O_5$  erreichen, etwa 0,1 mg je Liter. Die Konz.-Zunahme einer Bodenlsg. unter dem Einfluß steigender W.-Gaben läßt sich am besten dadurch erklären, daß gewisse Formen der  $P_2O_5$ , wahrscheinlich die absorptiv festgehaltenen, durch Veränderung der mechan. Struktur des Bodengefüges u. seiner feinsten Teilchen in Lsg. gehen. Auswertung der erkannten Verhältnisse an der Hand von Beispielen. (Landw. Jahrb. 63. 739—75. Hohenheim, Pflanzenernährungs-Inst.) GRIMME.

**E. Blanck** und **F. Alten**, *Vegetationsversuche mit Sericit als Kaliquelle, ein Beitrag zur Frage der Ausnutzung des silicatisch gebundenen Kalis durch die Pflanze.* Es wurden in Sandkultur mit St. Andreasberger Sericit als Kaliquelle u. Senf als Versuchspflanze Vegetationsversuche ausgeführt, deren Ergebnisse eindeutig erwiesen, daß Sericit keinen fördernden Einfluß auf die Pflanzenprod. hat. (Landw. Vers.-Stat. 104. 237 bis 243. Göttingen.) WINKELMANN.

**S. Marcovitch**, *Die Fluorsilicate als Insektenvertilgungsmittel.* Als Insektenvertilgungsmittel kommen vor allem Kieselfluornatrium u. -calcium in Frage; ersteres als 75%ig. Ware eingestellt mit kolloidaler Tonerde. Infolge der höheren Löslichkeit ist das Na-Salz giftiger als das Ca-Salz. Angaben zur Herst. von brauchbaren Spritzmitteln im Original. (Ind. and Engin. Chem. 18. 572—73. Knoxville [Tenn.]) GR.

—, *Die arsenhaltigen Insektenvertilgungsmittel. Calciumarsenat, Bleiarsenat, Parisergrün (Schweinfurter Grün).* Zusammenfassende Erörterung an Hand des in der Hauptsache nordamerikan. Schrifttums der Darst. (vgl. LLOYD u. KENNEDY, Chem. Metallurg. Engineering 32. 624; C. 1925. II. 1625) u. Unters. dieser Mittel in Ergänzung u. Er-

weiterung der Ausführungen FRYDLENDERS über das Ca-Arsenat (Rev. des produits chim. 28. 109; C. 1925. I. 2111.) (Rev. des produits chim. 29. 325—31.) RHLE.

**Edward B. Meigs und H. T. Converse**, *Der Energiebedarf der Milchkühe. I. Die zum Lebensunterhalt der Milchkühe im Futter notwendigen Energiemengen.* Diskussion der Frage, welche Nährstoffe erforderlich sind, um Milchkühe bei gleichem Körpergewicht zu halten. Die Frage ist von HAECKER, von ARMSBY u. von EIKEN behandelt worden. Vff. finden sich mit ihren Verss. in Übereinstimmung mit letzterem. (Journ. of dairy science 8. 177—95. 1925; Ber. ges. Physiol. 34. 656—57. Washington, Research laborat., bureau of dairying. Ref. HONCAMP.) OPPENHEIMER.

**Edward B. Meigs, William A. Turner, T. Swann Harding, Arthur M. Hartman und Fred M. Grant**, *Calcium- und Phosphormetabolismus bei Milchkühen.* Bericht über Fütterungsverss. mit Milchkühen. Es wurde festgestellt, daß ungefähr 20% des in Futter verabreichten CaO verwertet wird, einerlei, ob CaO-armes Timoteehheu, oder CaO-reiches Alfalfaheu verfüttert wurde. Beigabe von Lebertran ist ohne Einfluß auf die CaO-Ausnutzung. Die Phosphorausnutzung läuft ungefähr der des CaO parallel, wobei auf 2 CaO ca. 1 P kommt. (Journ. Agricult. Research 32. 833—60.) GR.

**F. Honcamp und W. Schramm**, *Untersuchungen über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit von Gerste und deren Mahlabfällen.* Es wurde Gerstenschrot, Gerstentuttermehl, 1., 2. u. 3. Schälabfall u. Mischschälabfall auf Zus. u. Verdaulichkeit untersucht. Die Resultate sind in ausführlichen Tabellen angegeben. Für die Fütterungsverss. wurden Hammel verwendet. Gerstenschrot stellte das wertvollste Futterprod. dar, Schälabfall I u. II hatten den geringsten Futterwert. Schälabfall III enthält viel Keimsubstanz u. ebensoviel Stärke wie Gerstentuttermehl. Der Mischschälabfall besitzt entsprechend dem Mischungsverhältnis 10:8:5 wenig Nährwert. (Landw. Vers.-Stat. 104. 297—312. Rostock i. Meckl.) WINKELMANN.

**S. Winogradsky**, *Über die Diagnostik der Eignung des Bodens zur Stickstofffixierung.* Es werden 5 Methoden zusammengestellt: 1. Vorprüfung. 50—100 Körnchen Erde werden auf eine Silicogelplatte von 9 cm Durchmesser ausgesät. Bei akt. Erde erscheinen Azotobacterkolonien im Laufe von 48 Stdn. bei 30° um 25—50% der Körnchen, bei wenig akt. zögernder (erst am 4. oder 5. Tage) u. weit spärlicher. — 2. Man versetzt 50 g Erde mit 0,5 g Mannit. Nach 48 Stdn. bei 30° zeigt mkr. Prüfung bei akt. Erde eine spontane Kultur von Azotobacter, wenig akt. erst später, inakt. gar nicht. — 3. Die mit 5% Stärke versetzte Erde wird zur Platte verarbeitet. Bei akt. Erde sind nach 48 Stdn. bei 30° zahlreiche Kolonien (mehrere Zehner pro qcm) vorhanden. — 4. 1 g Erde (Trockengewicht) wird auf eine Silicogelplatte von 20 cm Durchmesser ausgebreitet. Nach 48 Stdn. bei 30° mit akt. Erde 800—1000 Kolonien pro qcm. — 5. Best. des fixierten N auf der großen Platte; akt. Erde bindet auf Kosten von 2 g Mannit 20 mg N in 120 Stdn. — Wenn man sicher gehen will, soll man die Probe mit der Spontankultur mit derjenigen der großen Platte (4) kombinieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1061—63.) SPIEGEL.

**Hermann Hilbert**, Neuß a. Rh., *Erhöhung der Erzeugung und des Phosphorsäuregehaltes der Thomasschlacke* nach Patent 418102, dad. gek., daß an Stelle von reinem Kalkphosphat ein Gemisch von Kalkphosphat mit CaO verwendet wird. — Die Rückphosphorung des Fe wird verhindert. (D. R. P. 429 767 Kl. 18b vom 23/9. 1925, ausg. 2/6. 1926. Zus. zu D. R. P. 418 102; C. 1926. I. 219.) KÜHLING.

**Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse**, Thann, Elsaß, *Natriumcyanid aus Kalkstickstoff o. dgl.* Ein Gemisch von Kalkstickstoff oder einem anderen Erdalkalisalz des CN·NH<sub>2</sub> mit Soda u. einem Erdalkalicarbid, vorzugsweise CaC<sub>2</sub>, wird auf Tempp. von 450—550° erhitzt u. das Erzeugnis ausgelaugt. (Schwz. P. 113 732 vom 18/11. 1924, ausg. 1/3. 1926. F. Prior. 24/11. 1923.) KÜHLING.

**Naturdünger G. m. b. H.**, Hamburg, und **Johannes Benedict Carpzw**, Börsen b. Bergedorf, *Herstellung eines Düngemittels*, 1. darin bestehend, daß die Schlämme bzw. Abwässer der Bergwerksschächte mit Torf oder ähnlichen humosen Stoffen aufgenommen u. alsdann bei niedriger Temp. getrocknet werden. — 2. Verf. nach Anspruch 1, darin bestehend, daß das Gemisch mit einer geeigneten Mikrofauna besetzt u. zur Reife gebracht wird. — Durch Beifügung geeigneter Stoffe können streufähige Erzeugnisse erhalten werden. (D. R. P. 429 479 Kl. 16 vom 23/2. 1923, ausg. 27/5. 1926.) KÜHLING.

**Frank H. Goulette**, Manila, übert. von: **Fred Anderson**, Vallejo, V. St. A., *Schädlingsvertilgungsmittel*, bestehend aus Talkum, Kaolin, Salicylsäure, Menthol, Campher u. Schwefel. (A. P. 1 581 825 vom 2/2. 1925, ausg. 20/4. 1926.) KÜHLING.

**Josef Brühlhart**, Sensbrücke b. Winnewel (Freiburg, Schweiz), *Ungeziefervertilgungsmittel*, bestehend aus Teer, Tabakextrakt, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Harzseife. — Das Ganze wird mit W. verd. Das Mittel dient zur Vertilgung des Ungeziefers der Haustiere, ohne deren Haut u. Haare zu schädigen. (Schwz. P. 114 863 vom 22/12. 1925, ausg. 16/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

### VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**Friedrich Körber**, *Über Ätzfärbungen von Eisen-Siliciumlegierungen*. Vf. hat Verss. über die Ätzfärbungen an Fe-Si-Bleichen, die mit Hilfe heißer Natriumpikratlösung hervorgerufen wurden, ausgeführt. Unter der Voraussetzung, daß Al u. Sn nicht vorhanden sind, geben diese Färbungen ein gutes u. schnelles Mittel in die Hand, um den ungefähren Si-Gehalt einer Legierung zu bestimmen, insbesondere aber, um Si-haltiges von Si-freiem Material zu unterscheiden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 267—74. Düsseldorf.) LÜDER.

**Franz Wever**, *Über zwei Beispiele rückläufiger Umwandlungskurven in anisotropen binären Systemen*. Vf. hat über den Verlauf der A<sub>3</sub>- u. der A<sub>4</sub>-Umwandlung in den binären Systemen Fe-Si u. Fe-Sn therm. Verss. ausgeführt. Dabei stellte sich eine Wahrscheinlichkeit dafür heraus, daß das  $\gamma$ -Feld durch eine geschlossene Kurve abgegrenzt wird. Hieraus ergeben sich 2 Möglichkeiten: 1. auf der Grenzlinie befindet sich ein monovarianter Tripelpunkt, bei dem die Fe-Mischkristalle  $\alpha$ ,  $\gamma$  u.  $\delta$  im Gleichgewicht sind. 2. das  $\gamma$ -Feld wird durch einen stetigen Kurvenzug ohne Tripelpunkt begrenzt, was die Identität von  $\alpha$ - u.  $\delta$ -Fe bedeuten würden. Dies ist durch Heißbätzungen u. magnet. Messungen, sowie auch Röntgenunterss. anderer Forscher sehr wahrscheinlich gemacht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 294—307. Düsseldorf.) LÜDER.

**K. Schönert**, *Beitrag zum System: Eisen-Sauerstoff*. Auf Grund der vorhandenen Literatur stellt Vf. das Diagramm Fe—O auf, soweit die Phasen unzersetzt schmelzen (bis zur Konz. FeO). Der F. des FeO liegt bei 1380°. Die Löslichkeit von O<sub>2</sub> in flüssigem Fe beträgt 0,21%, wodurch der F. auf 1509° herabgesetzt wird. Die Mischungslücke liegt zwischen 0,21 u. 21% O<sub>2</sub>, die Erstarrung der O<sub>2</sub>-reichen Schmelze bei 1371°. Im festen Zustande lösen schätzungsweise: das  $\alpha$ -Fe 0,03% O<sub>2</sub>, das  $\beta$ -Fe 0,13% O<sub>2</sub>, das  $\gamma$ -Fe 0,15—0,19% O<sub>2</sub>. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 220—25. Bochum.) LÜ.

**Kotaro Honda** und **Hikojo Endo**, *Die Volumenänderung von Gußeisen beim Erstarren, nebst einer Kritik des Doppeldiagramms des Systems Eisen-Kohlenstoff*. Mit Hilfe eines eigens konstruierten App. zur Messung der Auftriebsänderung während des Erstarrens u. Schmelzens eines in einer inaktiven Flüssigkeit aufgehängten Metalles führten Vf. Verss. aus, um die Ursache der Ausdehnung des Gußeisens beim Erstarren festzustellen. Die inaktive Flüssigkeit war NaCl, dessen Dichte bei Temp. zwischen 900 u. 1300° zunächst gemessen wurde. Dann stellten Vf. fest, daß sich reines Fe bei Erstarren zusammenzieht. Die Volumenzunahme von erstarrendem Cußeisen ist darauf zurückzuführen, daß das zunächst ausgeschiedene Fe<sub>3</sub>C sich unter B.

von Graphit zersetzt. Unterbleibt diese Zersetzung, tritt Kontraktion ein. Aus der Beobachtung, daß sich beim Erstarren erst  $\text{Fe}_3\text{C}$  u. nicht Graphit ausscheidet, schließen Vff., daß das allgemein anerkannte Doppeldiagramm  $\text{Fe}-\text{C}$  nicht aufrecht erhalten werden kann. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 238—52. Sendai [Japan].) LÜDER.

**Franz Roll**, *Abkühlungsversuche an verschiedenen Gußeisenproben*. An verschieden starken Gußstücken wird die Abkühlungsgeschwindigkeit, die Seigerung u. das entstandene Gefüge beobachtet. (Gießereiztg. 23. 295—97. Würzburg.) LÜDER.

**E. Zingg**, *Die Diffusion des Kohlenstoffs in das  $\alpha$ -Eisen*. Vf. ließ ein Gemisch von  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  u. KW-stoffen auf Stahlblech bei Temp. von 670—800° einwirken u. stellte fest, daß dabei eine Diffusion des C in das  $\alpha$ -Fe unter B. von Zementit stattfindet. Damit ist die Ansicht von FRY (Stahl u. Eisen 43. 1039; C. 1923. IV. 875) bestätigt, der zwischen reiner Diffusion, die nur bis zum Gehalt der gesätt. Mischkristalle stattfindet, u. Reaktionsdiffusion, bei der der Gehalt der höchsten chem. Verb. erreicht werden kann, unterscheidet. (Stahl u. Eisen 46. 776—77. Vallorbe [Schweiz].) LÜDER.

**Carl Pierce**, *Die Herstellung von Reifenstahl*. Vf. gibt eine Reihe spezieller Vorschriften zur Herst. von Reifenstahl. Ein Gehalt von 0,08—0,10% C u. 0,30—0,35% Mn soll besonders vorteilhaft sein. (Mining and Metall 7. 226—27. Mansfield [O.].) LÜ.

**W. G. Whitman** und **E. L. Chappell**, *Rosten von Stahl in der Luft*. (Vgl. WHITMAN, Chem. Rev. 2. 419; C. 1926. I. 3180.) Beschreibung eines App. für Laboratoriumsverss. zur Best. des Rostens von Stahlproben in abgekürzter Zeit, darauf beruhend, daß die Proben abwechselnd in feuchter u. trockner Luft sich befinden. Die Methode gibt schon nach 5 Tagen ein brauchbares Resultat. Näheres im Original. (Ind. and Engin. Chem. 18. 533—35. Cambridge [Mass.].) GRIMME.

**Georg Eger**, *Über den gegenwärtigen Stand der elektrolytischen Zinkgewinnung*. Vf. gibt eine Übersicht über den heutigen Stand der elektrolyt. Zn-Gewinnung aus  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg., die in Amerika im großen angewendet wird, bei uns bisher aber keinen wirtschaftlichen Erfolg erringen konnte. Sulfidisches Erz wird unterhalb 650° geröstet, damit keine Zinkferrite entstehen, die in der zum Laugen verwendeten 10%/ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unl. sind. Die gewonnene Zn-Lauge muß von den Verunreinigungen sorgfältig gereinigt werden, darf pro l nicht mehr als höchstens 10 mg Cu, 1 mg As, 1 mg Sb, 30 mg Fe, 12 mg Cd, 1 mg Co enthalten, damit daraus das Zn mit guter Stromausbeute bis auf kleine Reste niedergeschlagen werden kann. Die Elektrolyse erfolgt mit 3,5—4 V Klemmspannung bei einer Stromdichte von 150—350 Amp./qm u. einer durchschnittlichen Stromausbeute von 90%, so daß auf 1 kg Elektrolyt-Zn 3,5—4,5 kWh benötigt werden. Die Anoden bestehen aus ungeschmolzenem Elektrolytblei, die Kathoden aus Zn-Mutterblechen, die auf Al niedergeschlagen werden. Der Elektrolyt wird durch eingblasene Luft stark bewegt. Das erhaltene Zn hat eine Reinheit von 99,9% u. mehr. Zum Schluß stellt Vf. eine Wirtschaftsberechnung an, die nicht sonderlich günstig ausfällt. (Metall u. Erz 23. 316—25. Berlin-Siemensstadt.) LÜDER.

**P. Siebe**, *Einige metallographische Beobachtungen an Kupferoxydul im Kupfer*. Vf. berichtet über die Struktur des  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ -Eutekticums im Guß- u. im Walzkupfer u. das Verh. des  $\text{Cu}_2\text{O}$  beim Ausglühen, u. weist darauf hin, daß man aus der Anordnung der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Teilchen auf die vorhergegangene Behandlung des Cu Rückschlüsse ziehen könne. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 126—29. Osnabrück.) LÜ.

**A. Makowjetzki** und **K. Schabalin**, *Sulfatisierendes Rösten der kupferhaltigen Abbrände mittels des Röstgases*. Nur sehr wenig wasserlösliches Cu enthaltende Abbrände von Kupferkies wurden in  $\text{SO}_2$  + Luftstrom erhitzt. Das Reaktionsprod. wurde mit k. W. ausgelaugt u. man bestimmte den gel. Bruchteil von Cu ( $x$ ) u. die (auf 100 Teile Abbrände) in Lsg. übergehende Menge Fe ( $y$ ). Die günstigste Temp. liegt bei 600—640°; freilich ist dabei nicht nur  $x$ , sondern auch  $y$  am größten.  $x$  erreicht 0,93 in ca. 2,5 Stdn.;

gleichzeitig wächst auch  $y$ .  $x$  (u.  $y$ ) ist größer, wenn man 8%ig.  $\text{SO}_2$ -Gemisch verwendet, als wenn 4- oder 6%ig. Gas benutzt wird. Vom Cu-Gehalt der Abbrände (1,0 bis 13,2%) hängt  $x$  nicht ab, aber  $y$  ist um so geringer, je höher der Cu-Gehalt ist. Unter günstigsten Bedingungen erreicht  $x$  ca. 0,93. — Das Cu geht in die wss. Lsg. als Sulfat über, da  $\text{SO}_2$  in Ggw. der Abbrände katalyt. oxydiert wird. — Das sulfatisierende Rösten kann in demselben Röstofen durchgeführt werden, in welchem der Kupferkies zwecks Verbrennung von S erhitzt wurde. Die von 1 Teil Kies gelieferte  $\text{SO}_2$ -Menge genügt, um ca. 2 Teile Abbrände zu sulfatisieren. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 1. Nr. 3. 21—23. 1925.)

BIKERMAN.

**N. Juschkewitsch**, *Gewinnung des Kupfers mittels Schwefelsäure aus kupferhaltigen Abbränden der Schwefelsäurefabrik Polewsky*. Die Abbrände des zur  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Herst. gebrauchten Kupferkieses enthalten ca. 6,3% Cu u. ca. 4,5% S, davon ca. 1,7% als  $\text{SO}_3$ . Durch Auslaugen mit W. kann ca. ein Drittel des Cu gewonnen werden, durch 4%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Zimmertemp. bis 60%, beim Kochen bis 65% des Cu. Erhöhung der Konz. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis 20% u. Verwendung größerer Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (bis 2 Teile  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1 Teil Probe) steigerten die ausgezogene Cu-Menge nicht. Ein großer Teil der Säure wird dabei auf Neutralisation u. Auflösung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u. anderen bas. Bestandteilen des Kieses verbraucht. Bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn man die Rückstände mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (8 g Säure vom spezif. Gewicht 52° Bé. auf 100 g Rückstände) befeuchtet u. bei ca. 590° 2—4 Stdn. lang erhitzt; stärkere Erhitzung wirkte ungünstig. Nach dem Erhitzen ließ sich aus den Abbränden bis 90% Cu mit W., bis 97% Cu mit 4%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  extrahieren. — Eine techn. Bedeutung kann das Verf. haben nur, wenn es gelingt, die Erhitzung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gleich im Röstofen der Schwefelsäurefabrik durchzuführen. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 1. Nr. 1. 5—11. 1924.)

BIKERMAN.

**G. Masing** und **O. Dahl**, *Über die Ausdehnung bei der Erstarrung von eisenhaltigem Aluminium*. Vff. bestätigen durch Schmelzverss., daß das Eutektikum Al-Fe bei 2,2% Fe liegt. — Beim Erstarren von Fe-Al-Legierungen bilden sich an der Oberfläche Erhöhungen (Warzen), die zum größten Teil aus genanntem Eutektikum bestehen. Durch Erhitzen der flüssigen Legierungen auf verschiedene Temp. u. unter verschiedenen Atmosphären ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Vakuum) wurde nachgewiesen, daß die Verb.  $\text{FeAl}_3$  im fl. Zustande Gase aufnimmt. Diese werden beim Erstarren frei, treiben das noch fl. Eutektikum aus dem Gußstück hinaus u. verursachen die B. von Warzen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 189—96. Berlin-Siemensstadt.)

LÜDER.

**E. H. Schulz**, **W. Jenge** und **F. Bauerfeld**, *Neue Fortschritte auf dem Gebiet der Hochleistungslegierungen*. Im Anschluß an die Unterss. von E. H. Schulz (Ztschr. f. Metallkunde 16. 337—43) werden einige Ergänzungen über die Wärmebehandlung von Co-Magnetstahl auf Grund von Gefüge- u. magnet. Unterss. mitgeteilt, ferner über die Bezeichnungen, das Verh. bei Raumtemp., Anwendung, Verschleiß u. Korrosionswiderstand stelliteartiger Legierungen berichtet. (Ztschr. f. Metallkunde 18. 155—58. Dortmund.)

LÜDER.

**W. Sander**, *Der Einfluß der Verbindung  $\text{MgZn}_2$  auf die Vergütbarkeit von Aluminiumlegierungen*. (Unter Mitarbeit von **K. L. Meissner**.) Im System Al-Mg-Zn ist der Schnitt Al-MgZn<sub>2</sub> quasibinär. Er wurde therm. u. mkr. untersucht. Die Schmelzkurven schneiden sich in einem Eutektikum bei etwa 75%  $\text{MgZn}_2$ , F. 475°. Bei der eutekt. Temp. nimmt das Al 28%  $\text{MgZn}_2$  in fester Lsg. auf, bei Zimmertemp. jedoch nur 4—5%. Legierungen von 4—11%  $\text{MgZn}_2$  können, wie zu erwarten war, wie D u r a l u m i n vergütet werden. Gewalzte Proben wurden 10—15 Min. lang bei 550° ausgeglüht u. in W. abgeschreckt. Die Festigkeitseigenschaften wurden sofort nach dem Abschrecken u. nach 5-tägigem Altern bei Zimmertemp. ermittelt. Es wurden Festigkeitswerte von über 45 kg/qmm bei 20% Dehnung erreicht. Vergleichsverss. mit Zuss., die nicht auf dem quasibinären Schnitt lagen, ergaben durchweg geringere Werte. Mit einer Legierung von 9%  $\text{MgZn}_2$  wurden Alterungsverss. bei höherer Temp. (bis

100°) ausgeführt. Es genügten wenige Stdn., um die Alterung zu Ende zu führen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 144—51. Essen.) LÜDER.

**A. W. Guertler**, *Über die direkte Erzeugung von Messing aus gemischten Erzen*. Beim Zusammenschmelzen von sulfid. Pb-Zn-Erzen mit metall. Cu im Überschuß entsteht Cu-Stein u. metall. Pb-Zn-Cu, welches sich im fl. Zustand in eine Pb-reiche Schicht mit wenig Zn u. Pb u. eine Cu-Zn-Schicht mit geringem Pb-Gehalt trennt. Diese wird mit Cu zusammengeschmolzen u. ergibt direkt ein brauchbares Messing. Das Pb wird in üblicher Weise raffiniert. (Metall u. Erz 23. 325. Berlin.) LÜDER.

**W. Köster**, *Das technologische Verhalten gepreßter Messingstangen*. Beim Pressen von Messingstangen ändert sich das Gefüge des Preßblockes infolge der Abkühlung u. dementsprechend die mechan. Eigenschaften solcher Stangen vom Anfang zum Ende. Um diese Unterschiede auszugleichen, wurde das Material (Messing mit etwa 60% Cu, 1,5—2% Pb) verschiedener mechan. u. therm. Behandlung ausgesetzt. Gleichzeitig wurde die Neigung zum Aufreißen an gezogenen Stangen verschiedenen Ausgangszustandes untersucht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 197—208. Thun [Schweiz].) LÜDER.

**E. Richards**, *Das Schmelzen von Grauguß im elektrischen Ofen*. Ein Meinungs-austausch zwischen Vf. u. F. LEITNER über die Entphosphorung u. Sauerstoffentfernung aus Grauguß im elektr. Ofen, der sich auf den unter obigem Titel erscheinenden Aufsatz des Vf. bezieht. (Vgl. Stahl u. Eisen 46. 249; C. 1926. I. 2960.) (Stahl u. Eisen 46. 718. Berlin u. Kapfenberg.) LÜDER.

**H. Reininger**, *Das Löten und autogene Schweißen von Aluminium und seinen Legierungen*. Man unterscheidet drei verschiedene Arbeitsmethoden: I. Das Weichlötverf., II. das Hartlötverf., III. das autogene Schweißen. Beim Verf. I. spielt die Oberfläche des Al eine wesentliche Rolle. Als Lötmetall eignen sich besonders solche, die geringe Potentialdifferenzen gegenüber Al aufweisen. Beim Verf. II. wendet man höhere Temp. an, die den F. des Al fast erreichen. Beim Verf. III. wird ein örtliches Schmelzen der erhitzten Stellen unter Anwendung von Flußmitteln, angewandt. Die Anwendungsmöglichkeiten der drei Verf. werden ausführlich erörtert. Zum Schluß wird auf einige Gefahren aufmerksam gemacht, die beim Anwärmen, Weich-Hartlötverf. — oder autogenen — Schweißen in Form von Rissen auftreten. (Auto-Technik 15. Nr. 10. 13—16. Leipzig.) REINER.

**Fr. Heinrich und W. Voigt**, *Zur Kenntnis des Oberhofferschen Ätzmittels*. Das Oberhoffersche Ätzmittel, das bekanntlich zur Feststellung der primären Verteilung des P in Fe u. Stahl dient u. die Zus. 500 cem W., 500 cem A., 50 cem konz. HCl, 0,5 g SnCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O, 1,0 g CuCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O, 90 g FeCl<sub>3</sub> hat, wurde auf die Wirksamkeit seiner einzelnen Bestandteile geprüft. Im Gegensatz zu der Ansicht von FRY wurde festgestellt, daß nicht der Gehalt an CuCl<sub>2</sub> die maßgebende Wrkg. ausübt, sondern daß die Primärstruktur durch das auch in der Menge überwiegende FeCl<sub>3</sub> hervorgerufen wird. Das CuCl<sub>2</sub> u. das SnCl<sub>2</sub> wirken vielleicht nur katalytisch. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 209—12. Dortmund.) LÜDER.

**W. H. Creutzfeldt**, *Über Sparzusätze zu Beizbädern in der Metallindustrie*. Zum Beizen von Stahlblechen mit Hilfe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stellte Vf. eine Reihe von Verss. an, die die verschiedene Wrkg. einer Anzahl empfohlener u. benutzter Sparzusätze, Anthracen, Carbazol, Harz, Stärke, Hefe usw. feststellen sollten. Es ergab sich, daß der Zusatz von Bierhefe, von Rückständen aus der Teerdestillation, von gewissen schweren Teerölen besonders empfehlenswert ist. Die günstigste Beiztemp. liegt bei 40° u. soll 50° nicht überschreiten. Die Verss. wurden auch im großen durchgeführt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 154. 213—19. Hamm i. Westf.) LÜDER.

**John R. Baylis**, *Verhütung von Korrosionen im Zusammenhang mit „rotem Wasser“*. Die Arbeit behandelt eingehend Theorie der Korrosion, Löslichkeitsprod. der Fe-Salze, Löslichkeitstension des Fe, Ursachen der Fe-Korrosion, Narben u. Rostknoten,

Korrosion von Zn, Pb, Messing, Cu, zementausgekleideten Rohren, Behandlung von W. zur Verhütung von Korrosionen u. von *rotem W.* (vgl. hierzu Journ. Amer. Water Works Assoc. 15. 271; C. 1926. I. 3502), Maßnahmen zur Erzeugung von Schutzüberzügen aus CaCO<sub>3</sub>, Reinigung der Leitungsrohre, Studien über den Einfluß verschiedener Temp. u. schließlich die mit dem Gegenstand zusammenhängenden wirtschaftlichen Fragen. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 15. 598—633. Baltimore, Wasserwerkslaboratorium.)

SPLITTGERBER.

**Mathieson Alkali Works**, New York, übert. von: **G. S. Evans**, Oak Park, V. St. A., *Reinigen von Eisen*. In einem Kupolofen o. dgl. wird das zu reinigende Fe geschmolzen u. durch eine, gegebenenfalls verschließbare Bodenöffnung in einen Kessel abgezogen, in dem sich oberhalb eines Bades von gereinigtem Fe das Reinigungsmittel, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, BaO oder MgO bezw. Mischungen dieser Verbb. oder ihrer Carbonate befinden. (E. P. 250 522 vom 6/7. 1925, Auszug veröff. 16/6. 1926. Prior. 10/4. 1925.)

KÜHLING.

**Eben M. Byers**, Pittsburgh, V. St. A., *Herstellung von Schweißisen* aus granuliertem Flußeisen mittels geschmolzener Schlacke, dad. gek., daß während des Eingießens des Flußeisens in das Schlackenbad die Temp. des Schlackenbades beständig soweit unter der Temp. des Flußeisens gehalten wird (entweder durch künstliche Kühlung der Schlacke oder durch k. Zuschläge zum Schlackenbad oder durch eine ausreichende Menge Schlacke), daß das gesamte Flußeisen, wenn es in das Schlackenbad eintritt u. mit der Schlacke in Berührung kommt, granuliert, das Zusammenfließen von Flußeisentropfen u. die B. schlackenloser MM. in der granulierten Mischung verhindert wird. — Vor der Granulierung wird dem Flußeisen ein desoxydierendes Metallid oder Metall, wie Si, P, Mn oder Ti, zugefügt. (D. R. P. 429 733 Kl. 18b vom 24/8. 1923, ausg. 2/6. 1926.)

KÜHLING.

**Alexander Nathansohn, Metall- und Farbwerke A.-G.**, Oker a. Harz, **Otavi Minen- und Eisenbahn-Gesellschaft**, Berlin, **Aron Hirsch & Sohn**, Halberstadt, **Zinkhütte Hamburg**, Hamburg-Billbrock, und **Co. Metallurgique Franco-Belge de Montagne (Soc. an.)**, Brüssel, *Aufschluß bleihaltiger Rohstoffe mit Hilfe von Chloriden*, dad. gek., daß der Aufschluß mit einer für die Aufslg. des im Rohstoff enthaltenen Pb unzureichenden Chloridmenge bei höherer Temp. vorgenommen u. die hierbei entstehende Trübe mit Chloridlauge von niedriger Temp. derart verd. wird, daß nach der Verdünnung das gesamte Pb in Lsg. geht. — Die Trübe wird gefiltert u. das Filtrat in bekannter Weise weiterbehandelt. (D. R. P. 429 667 Kl. 40a vom 29/11. 1924, ausg. 4/6. 1926.)

KÜHLING.

**Axel Herman Rafael Sundius**, Stockholm, *Bleilegierung, besonders für Kabelmäntel*. Die Bleilegierung enthält außer Mg noch Sn, Bi, Sb oder As. Die Gesamtmenge der mit Pb legierten Metalle soll höchstens 2%, vorteilhaft nicht mehr als 0,5% betragen. (N. P. 40 552 vom 19/7. 1923, ausg. 15/12. 1924.)

KÜHLING.

**Ernest Aichele**, Lomersheim-Mühlacker, *Herstellung einer nicht schweißenden schmelzsicheren Legierung für elektrische Kontaktvorrichtungen u. dgl.*, 1. dad. gek., daß die Legierung aus einer Mischung von Pb, einem weiteren Metall von guter Leitfähigkeit u. Hg besteht. — 2. dad. gek., daß das stromleitende Metall aus Cu bezw. Messing besteht. — Die Legierungen behalten bei jeder, prakt. in Frage kommenden Temp. eine halplast. Beschaffenheit, bei welcher Schweißen, Zusammenbacken oder Abschmelzen der Berührungsflächen nicht erfolgt. (D. R. P. 429 806 Kl. 40b vom 29/5. 1925, ausg. 3/6. 1926. A. Prior. 17/4. 1925.)

KÜHLING.

**Gelsenkirchener Gußstahl- u. Eisenwerke A.-G., Abteilung Stahlwerk Krieger**, Düsseldorf-Oberkassel, übert. von: **B. Raschke**, Hannover, *Legierungen*, bestehend aus etwa 0,46% Cr, 4,18% Ni, 1,69% Mo, 0,33% C, 0,16% Si, 0,2% Mn u. Fe. (E. P. 250 500 vom 26/3. 1926, Auszug veröff. 16/6. 1926. Prior. 11/4. 1925.)

KÜH.

**Soc. Nouvelle de Metallisation**, Paris, *Rostschützende Metallüberzüge*. Ein geeignetes Metall, wie Al, wird auf die zu schützenden Flächen aufgesprüht, der entstandene Überzug mit einer Lsg. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o. dgl. behandelt u. dann die M. erhitzt, um Träger u. Belagmetall zu legieren. (E. P. 249 544 vom 18/3. 1926. Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 18/3. 1925.)  
KÜHLING.

**Kurt Richter**, Berlin-Treptow, *Erzielung blanker und fettfreier Metalloberflächen*, 1. dad. gek., daß die Metalle mit Laugen der Alkalien oder Erdalkalien, die gleichzeitig Chlorsauerstoffsäuren enthalten, behandelt werden. — 2. dad. gek., daß als Chlorsauerstoffsäuren Hypochlorite zugesetzt werden. — 3. dad. gek., daß als Chlorsauerstoffsäuren Hypochlorite in Mischung mit Perchloraten Verwendung finden. — Das zu reinigende Metall kann auch als Anode oder Kathode geschaltet werden. (D. R. P. 429 822 Kl. 48a vom 19/3. 1925, ausg. 3/6. 1926.)  
KÜHLING.

## IX. Organische Präparate.

**W. Ssorokin**, *Darstellung von Aldehydammoniak*. Aldehydammoniak wird als „Vulkazit A“ bei der Kautschukvulkanisation benutzt. Es wird in 93—95%ig. Ausbeute beim Einführen von Aldehyd- u. NH<sub>3</sub>-Dämpfen in ein größeres Gefäß gewonnen, wobei das NH<sub>3</sub> im Überschuß anwesend sein (sonst fällt das Prod. gelb aus) u. die Temp. unter 30° bleiben muß, oder aus 10%ig. Aldehydls. in techn. Aceton u. wss. NH<sub>3</sub> in geringem Überschuß (Ausbeute 90%). (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 64—66. 1925. Moskau, Kautschukfabrik „Bogatyr“.)  
BIKERMAN.

**H. Haunschild**, *Essigsäureanhydrid. Herstellung nach dem Beatty-Mc Lang-Verfahren*. Vf. beschreibt das Beatty-Mc Lang-Verf. zur Herst. von *Essigsäureanhydrid*, das darauf beruht, daß Natriumacetatls. in Ggw. von Petroleum eingedampft wird, wodurch das entwässerte Natriumacetat als lockeres, sandiges Pulver erhalten wird. Diese Form ermöglicht es, das Essigsäureanhydrid restlos abzudestillieren. Die Umsetzung mit Acetylchlorid u. die Dest. erfolgt in demselben App. (Chem. Trade Journ. 78. 661—62. München.)  
JUNG.

**G. Moragas und J. Uthoff**, *Die Herstellung von Sulfonal*. Die übliche Synthese über K-Äthylsulfat, Äthylmercaptan, *Acetondimercaptol* in techn. Maßstab wird genau beschrieben. Das Ca-Salz wird mit Hilfe von Oleum dargestellt u. mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in das K-Salz verwandelt. Bzgl. der Herst. von *Äthylmercaptan* vgl. Quimicæ e Industria 2. 169; (C. 1925. II. 2203). Die Kondensation mit *Aceton* kann durch HCl-Gas oder 66-grädige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewerkstelligt werden. Oxydiert wird (unter Kühlung) mit gesätt. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. unter Zugabe von Essigsäurels. (Ausbeute mit reinem Mercaptol 93%). Neuerdings geht man billiger vom Äthylen statt vom A. aus oder gewinnt das Mercaptan nach SABATIER aus A. u. H<sub>2</sub>S oder setzt Äthylchlorid u. KSH in alkoh. Lsg. in einem Autoklaven um. (Quimica e Industria 3. 117—19.)  
W. A. ROTH.

**L. A. Pinck und H. C. Hetherington**, *Herstellung von Cyanamidhydrochlorid*. Trockenes HCl-Gas wird in 95%ig. A. geleitet, bis dieser ca. 40% HCl enthält. Dann trägt man in die alkoh. HCl festes Cyanamid, bis ca. 95% HCl abgesätt. sind. Die Temp. soll 45° nicht überschreiten. Mischung 5—10 Min. rühren, filtrieren, auswaschen mit Ä. u. trocknen bei 80°. H<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>·2 HCl bildet weiße Krystalle, bei gewöhnlicher Temp. gut haltbar, hydrolysiert in wss. Lsg. Zers. bei 100° u. B. von HCl. (Ind. and Engin. Chem. 18. 629—30. Washington [D. C.])  
GRIMME.

**F. A. Schoeppe**, *Campher und seine synthetische Herstellung*. Beschreibung der Verf. nach SCHERING, der Sociéte Le Camphre, der Electrochemical Company, vorwiegend an Hand der Patentliteratur. (Riechstoffindustrie 1926. 13—16. Berlin.)  
HELLER.

—, *Herstellung von synthetischem Campher*. Kurze Übersicht der gegenwärtigen Methoden. (Chemicals 25. No. 20. 7—9.)  
BEHRLE.

**Ralph L. Brown**, *Über die Polymerisation und Oxydation des Indens in Dampf- form.* Kohlegas u. karburiertes Wassergas enthalten immer kleine Mengen *Inden*, welches, da es sich leicht zu harzigen Prodd. polymerisiert u. oxydiert, die Veranlassung zur Verstopfung der Rohre u. Störung der Gasmesser bilden kann. Vf. hat die Polymerisation des Indens in N u. die Polymerisation + Oxydation in N mit einem O-Gehalt von 2,5—20% bei Temp. zwischen 300 u. 500° untersucht. Versuchsdauer 1—5 Min., Indenkonz. 0,03—0,15 g pro l. Unter den angegebenen Bedingungen erfolgt die Polymerisation u. Oxydation schr schnell, u. das Inden wird infolgedessen aus dem Gas entfernt. Die Wrkg. steigt mit der Erhöhung der Temp., des O-Gehalts des Gases u. der Versuchsdauer sowie mit der Verminderung der Indenkonz. Die Hauptreaktionsprodd. sind Teer, Harz, W., CO<sub>2</sub> u. CO. Wenn man demnach in das noch 400° h. Gas etwas O einführt, so muß es gelingen, den Indengehalt zu reduzieren. Von den anderen Bestandteilen des Gases werden bei dieser Temp. höchstens C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S oxydiert. Das angegebene Verf. gibt auch ein Mittel an die Hand, um den Indengehalt des Gases zu kontrollieren. Abbildung, Kurven u. Tabelle im Original. (*Ind. and Engin. Chem.* 17. 920—24. 1925. Pittsburgh, Bureau of Mines.) LB.

**Elvin H. Killheffer**, *Neue Lösungsmittel, die durch Hydrierung erhalten werden.* Vf. bespricht die Darst., Eigenschaften u. Verwendung hydrierter Bzl.- u. Naphthalinderivv., wie *Tetralin*, *Dekalin*, *Hexalin* (Cyclohexanol), *Cyclohexanon*, *Hexalinacetat* u. *Methylhexalin*. (*Amer. Dyestuff Reporter* 14. 345—50.) BRAUNS.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von dispersen Systemen.* (D. R. P. 430 090 Kl. 12g vom 24/11. 1923, ausg. 11/6. 1926. — C. 1925. I. 2410 (A. P. 1 527 869). II. 609 [Schwz. P. 109 475].) KA.

**Röchlingsche Eisen- und Stahlwerke Akt.-Ges.**, Völklingen a. Saar, *Hydratisieren von Olefinen.* Kurzes Ref. nach E. P. 238900; C. 1926. I. 2838. Nachzutragen ist folgendes: Wesentlich für das Verf. ist, daß es in fl. Phase durchgeführt wird. Es eignet sich besonders zur Herst. von *Äthylalkohol* aus *Äthylen*. Z. B. wird vorher verflüssigtes C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mit 4,3% ig. wss. HCl unter 70—200 at. Druck auf 220° erhitzt. Die Ausbeute an *Alkohol* beträgt 63% der Theorie u. erfolgt im Sinne der Gleichung: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. (F. P. 605 988 vom 18/8. 1925, ausg. 4/6. 1926. D. Prior: 23/8. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Standard Development Company**, New York, V. St. A., *Alkylverbindungen des Bleies u. dgl.* Zu dem Ref. nach E. P. 214221, F. P. 578858 u. Schwed. P. 58069; C. 1926. I. 491 ist nachzutragen, daß sich außer den Alkylverb. des Pb u. Sn nach dem gleichen Verf. auch *Alkylverb. des Germaniums* gewinnen lassen. (D. R. P. 428 637 Kl. 12o vom 25/3. 1924, ausg. 7/5. 1926. A. Prior. 13/4. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Société chimique des Usines du Rhône**, Paris, *Acetaldehyd aus Acetylen.* (D. R. P. 428 930 Kl. 12o vom 22/8. 1924, ausg. 14/5. 1926. — C. 1925. II. 92.) SCHOTTL.

**H. Stoltzenberg**, Hamburg, *Additionsverbindungen der Blausäure.* Bei Temp. von 0—5° läßt man gasförmige CNH auf wasserfreie Metallchloride, wie FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub> o. dgl., einwirken. Die Erzeugnisse werden in Form trockner Pulver erhalten. (E. P. 250 453 vom 15/8. 1925, ausg. 6/5. 1926.) KÜHLING.

**Hubert Schulz**, Potsdam, *Vorrichtung zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff*, 1. aus S u. Kohle, gek. durch einen Heizraum mit Innenboheizung durch Heizkörper, wie z. B. vertikal angeordnete Heizwiderstände oder entsprechend angeordnete Kanäle, die von Generatorgas, Preßgas o. dgl. durchzogen werden. — 2. dad. gek., daß die Heizwiderstände mit einer Schutzhülle aus geeignetem Material, vorzugsweise aus Metall, versehen u. diese Metallhüllen in Röhren aus Chamotte o. dgl. angeordnet sind. — 3. dad. gek., daß die Wandung des Ofens aus feuerfestem Isolationsmaterial hergestellt ist, das innen u. außen mit einer Metallbekleidung versehen ist, u. Einrichtungen zum Erhitzen u. Vergasen des S in entsprechenden Hohlräumen der Ofen-

wandung vorgesehen sind. — 4. dad. gek., daß der bezw. die Heizkörper mit Bezug zu der Ofenwandung so angeordnet sind, daß die letztere an der Stelle, wo die Schwefelbehälter sich befinden, stärker als an den übrigen Teilen erhitzt wird. (D. R. P. 407 656 Kl. 12i vom 1/4. 1923, ausg. 31/5. 1926.) KAUSCH.

**Giuseppe Bruni**, Mailand, Italien, *Herstellung von Derivaten der Inositolphosphorsäure*. Das Serum von Kautschuklatex wird im Vakuum zur Trockne eingedampft u. die entstandene krystallin. M. mit  $H_3PO_4$  unter vermindertem Druck erhitzt. Durch Neutralisieren der Säure mit Basen entstehen die entsprechenden Salze. — Z. B. wird das nach Koagulation des Kautschuks in *Hevealatex* mit  $CH_3CO_2H$  oder anderen Mitteln erhältliche Serum im Vakuum stark eingedampft. Aus dem konz. Sirup scheidet sich beim Stehen eine krystallin. M., das *Quebrachitol* oder der *Monomethyläther des l. Inosits*  $C_6H_6(OCH_3) \cdot (OH)_5$  ab. Die gepulverte krystallin. M. wird unter 15 cm Hg-Druck auf 130—150° erhitzt, wobei sich W. abscheidet. Das entstandene Prod., das *Methoxyinositylpentadihydrophosphat* der Zus.  $C_6H_6(OCH_3) \cdot (O \cdot PO_3H_2)_5$ , gibt bei der Neutralisation mit Basen, wie  $Ca(OH)_2$  oder  $Mg(OH)_2$  die entsprechenden Salze  $C_6H_6(OCH_3) \cdot (O \cdot PO_3Ca)_5$  u.  $C_6H_6(OCH_3) \cdot (OPO_3Mg)_5$ . Auch Doppelsalze, wie  $Ca Mg$ -Salze lassen sich bei Verwendung von Gemischen der Basen erhalten. Diese Salze weisen eine dem *Phytin* völlig analoge physiolog. Wrkg. auf. (E. P. 216 982 vom 28/3. 1923, ausg. 3/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Hans Rupe**, Basel, Schweiz, *Sekundäre Basen der Naphthalinreihe*. (D. R. P. 429 042 Kl. 12q vom 28/6. 1924, ausg. 15/5. 1926. Schwz. Prior. 30/6. 1923. — C. 1926. I. 496.) SCHOTTLÄNDER.

**Chemische Fabrik Rohner A.-G. Pratteln**, Pratteln (Schweiz), *Herstellung von 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-m-nitranilid*. Man erwärmt äquimolekulare Mengen von *m-Nitranilin* u. *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* in einer Lsg. von tertiärer Base mit  $PCl_5$ . — Z. B. werden Säure u. Base mit Dimethylanilin bis zur Lsg. auf 100° erhitzt, hierauf langsam  $PCl_5$  zufließen gelassen u. einige Zeit das Ganze bei 100° weiter gerührt. Man gießt in k. verd.  $HCl$ , filtriert vom gel. Dimethylanilinchlorhydrat ab, rührt den Rückstand mit W. an, macht mit  $Na_2CO_3$  alkal. u. kocht bis zur Entfernung der letzten Reste Dimethylanilin. Es hinterbleibt techn. reines *Oxynaphthoesäure-m-nitranilid*. Das Verf. verläuft besonders glatt. (Schwz. P. 111 922 vom 19/9. 1924, ausg. 16/9. 1925. Zus. zu Schwz. P. 108 072; C. 1926. I. 498.) SCHOTTLÄNDER.

**Felice Bensa**, Genua, Italien, *Perylen*. (D. R. P. 428 240 Kl. 12o vom 27/6. 1922, ausg. 3/5. 1926. Zus. zu D. R. P. 390 619; C. 1924. I. 2544. — C. 1924. I. 1869 [E. P. 199 401].) SCHOTTLÄNDER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel (Schweiz), *Herstellung von N-Dialkylamiden der Pyridin-3-carbonsäure*. *Pyridin-2,3-dicarbonensäureanhydrid* (*Chinolinsäureanhydrid*) wird mit sek. Basen umgesetzt u. das bzgl. Reaktionsprod. auf höhere Temp. erhitzt. — Man erhitzt z. B. *Pyridin-2,3-dicarbonensäureanhydrid* mit *Diäthylamin* unter Rückfluß 2 Stdn., dest. das überschüssige *Diäthylamin* ab u. erhitzt den Rückstand bis auf 180°, wobei Entw. von  $CO_2$  u. *Diäthylamin* eintritt. Das ölige Rohprod. wird erneut im Vakuum dest., wobei das *Pyridin-3-carbonsäurediäthylamid* als helles Öl übergeht. — Analog erhält man aus dem Anhydrid u. *Dipropylamin* das *Dipropylamid*, — aus *Diamylamin* das *Diamylamid*, — u. aus *Piperidin* das *Piperidid* der *Pyridin-3-carbonsäure*. (Schwz. P. 114 376 u. Schwz. PP. 114 626, 114 627, 114 628 (Zus.-Patt.) vom 20/12. 1924, ausg. 1/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Merville S. Thompson**, Penns Grove, New Jersey, *Herstellung von N-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin und seinen Derivaten*. Man verschm. 2-Aminoanthrachinon mit Ätzalkalien unter Zusatz von Alkalialkoholaten oder -phenolaten, insbesondere Natriumbutylat oder -phenolat, hierdurch wird die Ausbeute an Farbstoff wesentlich erhöht. (A. P. 1 580 700 vom 9/6. 1922, ausg. 13/4. 1926.) FRANZ.

**Winthrop Chemical Company, Inc.**, New York, V. St. A., übert. von: **Werner Ursum, Ludwig Schütz und Ludwig Taub**, Elberfeld, Deutschland, *Herstellung von C,C-disubstituierten Barbitursäuren*. Man führt in Monoalkyl-, Monoaralkyl- oder Monoarylsubstitutionsprodd. der Malonsäure oder Cyanessigsäure oder in die Säuren selbst einen gesätt. oder ungesätt. Halogenalkylrest ein u. wandelt die Reaktionsprodd. in die entsprechenden Derivv. der Barbitursäure nach den üblichen Methoden, z. B. durch Kondensation mit Harnstoff, um. Der zweite Substituent kann auch nach B. des Barbitursäurederiv. eingeführt werden. — Z. B. wird der *Monoäthylmalonsäurediäthylester* mit *Monochlorcrotylbromid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ , in Ggw. von  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in absol. alkoh. Lsg. bis zur neutralen Rk. unter Rückfluß erhitzt, der A. abdest., der Rückstand auf Eis gegossen, mit W. gewaschen u. überdest. Man erhält so den *Monochlorcrotyläthylmalonsäurediäthylester*, Kp.<sub>18</sub> 154—157°. Dieser gibt, in üblicher Weise mit Harnstoff kondensiert, die *Monochlorcrotyläthylbarbitursäure*, aus W. Krystalle, F. 162°. — *C,C-Dichlorcrotylbarbitursäure*, F. 210—212°. — *Monochlorcrotylphenylbarbitursäure*, F. 240—242°. Die Alkalisalze der Säuren bilden haltbare, reizlose wss. Lsgg. Die Prodd. sind wertvolle *Schlafmittel*, deren Durchschnittsdosis  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  g beträgt, u. die keine narkot. Wrkg. zeigen. (A. P. 1 584 156 vom 17/12. 1924, ausg. 11/5. 1926.) SCHO.

**Haco-Gesellschaft A.-G. Bern**, Bern, Schweiz, *Wasserunlösliche Eiweißfarbstoffverbindungen*. (D. R. P. 429 041 Kl. 12p vom 18/11. 1923, ausg. 20/5. 1926. — C. 1925. II. 2097 [F. P. 29187]. 2098 [A. P. 1543543].) SCHOTTLÄNDER.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

**Marianne Pieck**, *Die Kautschukforschung im Jahre 1925*. (Gummi-Ztg. 40. 1977 bis 1979. 2033—34.) PFLÜCKE.

**B. Bysow**, *Übersicht der Arbeiten über die Chemie und Technologie des Kautschuks für das Jahr 1924*. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 1. Nr. 3. 24—28. 1925.) BIKERMAN.

**R. Pummerer**, *Über die Gewinnung von Kautschukkohlenwasserstoff aus Kautschukmilchsaft und seine Zerlegung in Fraktionen*. Durch Behandeln von Latex, der mit  $\text{NH}_3$  präserviert ist, mit 2%ig. NaOH wird der Kautschuk-KW-stoff von Harz u. Eiweiß befreit. Der Latex rahmt bei dieser Behandlung auf u. das gefärbte Serum läßt sich abhebern. Durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  u. Dialyse werden alle Elektrolyte entfernt u. der dann gefällte Kautschuk hat die Zus.  $(\text{C}_6\text{H}_8)_x$ . Dieses Verf. ist besser als das Verf. von DE VRIES u. N. BEUMÉE-Neuwand. Der so gereinigte Kautschuk wird durch Quellen in Ä. in 2 Teile, einen Ä.-Sol-Kautschuk u. Ä.-Gel-Kautschuk getrennt, die beide die Zus.  $(\text{C}_6\text{H}_8)_x$  haben. Die Erweichungspunkte des Sol-Kautschuks liegen niedriger als die des Gel-Kautschuks. (Kautschuk 1926. 85—88. Erlangen.) EVERS.

**H. Loewen**, *Der Zustand des „Harzes“ im Kautschuk*. Aus den Arbeiten von SPENCE u. SCOTT (Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 9. 83; C. 1911. II. 1282), sowie von REINER (Kautschuk 1926. 5; C. 1926. I. 2517) kann nicht gefolgert werden, daß das Harz im Kautschuk absorbiert ist. Vf. nimmt an, daß das Harz in den Kautschukkügelchen gel. ist u. nicht additiv gebunden sei oder die Lücken des Kautschukmol. ausfülle. (Kautschuk 1926. 90—91. Duisburg.) EVERS.

**W. H. Arisz**, *Untersuchungen über das Ausfließen des Latex*. IV. *Einfluß der Ringschnitte auf die Latexproduktion*. Beschreibung von Verss., aus denen hervorgeht, daß Ringschnitte die Latexproduktion bisweilen auf weniger als  $\frac{1}{2}$  erniedrigen. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 10. 127—40. Djember.) GROSZFELD.

**C. R. Park**, *Studien über die physikalischen Eigenschaften von Balata und Kautschuk*. (Vgl. India Rubber Journ. 69. 421; C. 1925. II. 357.) Vf. untersucht die Zugdehnungskurve sowie die Plastizität von Balata u. Balata-Kautschukgemischen. Balata dehnt sich bei Belastung wie ein Metall; Gemische von Balata u. Kautschuk zeigen Übergänge in den Eigenschaften derart, daß bei vorherrschendem Balatagehalt die Kurven

verlaufen wie die Kurve der Balata, bei höherem Kautschukgehalt ähnlich der Kurve von Kautschuk. Vulkanisierte Mischungen verhalten sich ähnlich, sind aber steifer u. kautschukähnlicher. Erhöhung der Temp. macht die Balata kautschukähnlicher, Erniedrigung der Temp. den Kautschuk balataähnlich. Vf. gibt dann eine Erklärung der beobachteten Erscheinungen durch eine Theorie über die Teilchengröße u. Teilchenform, deren Einzelheiten im Original nachgelesen werden mögen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 152—60. 1925. Akron [Ohio].) EVERS.

**M. Kröger**, *Über die physikalischen und die normalen Vulkanisationsprozesse, ihre gegenseitige Abhängigkeit und ihr Zusammenwirken.* Die Aggregation des Kautschuks bzw. seine Reaggregation u. die Vulkanisation sind ihrem Wesen nach ident. Der Vulkanisationsprozeß wird als ein Koagulationsprozeß aufgefaßt, dessen Geschwindigkeit durch die Vulkanisation beschleunigt wird. Die Beziehungen zwischen physikal. Ausgangszustand, S-Bindung u. elast. Eigenschaften der Vulkanisate wurden untersucht; ferner die Aufnahme von H<sub>2</sub>S in Abhängigkeit von Reaggregation u. Vulkanisation untersucht. (Einzelheiten im Original.) (Gummi-Ztg. 40. 1803—07. 1926. Leipzig, Phys.-chem. Inst. Univ.) EVERS.

**Friedr. Emden**, *Theorie und Praxis der Vulkanisationsbeschleunigung.* Vf. schildert die Entdeckungsgeschichte, sowie die Polysulfid- u. Orthothiozonattheorie der Beschleuniger. (Kautschuk 1926. 91—94. 110—12. 137—38. Berlin-Spandau.) EVERS.

**B. Bysov**, *Über die Heißvulkanisation in der Luftatmosphäre.* Um eine Erklärung zu finden für die Unfähigkeit der afrikan. Kautschukarten zum Vulkanisieren mit PbO u. S in der Luft, untersuchte Vf. die Rolle der Harzbestandteile. Der mit Aceton extrahierte u. also harzfreie Parakautschuk wird nicht vulkanisierbar. Der afrikan. Kautschuk wird vulkanisierbar, wenn man ihn mit Kolophonium oder Schellack vermischt. Es kommt aber nicht auf den Harzgehalt des Kautschuks an, vielmehr auf die gesamte Acidität des Harzes (d. h. das Prod. aus dem Harzgehalt u. der SZ. des Harzes). 100 Teile Kautschuk lassen sich mit 30 Teilen PbO u. 3 Teilen S nur dann vulkanisieren, wenn die Gesamtacidität des Kautschuks über 60—75 beträgt. PbO kann durch bas. (aber nicht neutrale) Bleisalze der Mineralsäuren, sowie durch Pb-Palmitat, -Sterat oder -Oleat ersetzt werden. HgO u. Ag<sub>2</sub>O sind mit dem PbO gleichwertig. Afrikan. Kautschuk (Benguella) läßt sich ohne übrige Zusätze mit 0,3 Teilen PbO u. 0,05 Teil S (oder mehr) vulkanisieren. — Vom verwendeten PbO werden bei der Vulkanisation nur 10—40% in PbS übergeführt (außerdem ca. 10—15% ins PbSO<sub>4</sub>), das übrige Pb liegt in einer essigsäurelöslichen Form vor. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 1. Nr. 2. 14—17. 1925.) BIKERMAN.

—, *Die wirklichen Temperaturen in Gummireifen während der Vulkanisation.* Die bei der Vulkanisation von Radreifen auftretenden wirklichen Temp. werden in Schaubildern dargestellt. (Chem.-Ztg. 50. 341—43.) NEIDHARDT.

**H. T. Tenen**, *Die Verwendung von Füllmaterialien in der Gummiindustrie.* Vf. bespricht die Eigenschaften u. Verwendung von Füllmaterialien für die Gummi-fabrikation. (Chemicals 25. Nr. 23. 7—8.) JUNG.

**Fritz Hofmann**, *Von der Kohle zum Kautschuk.* Vortrag. Alle Kautschukforschung u. seine Synthese baut sich auf dem bei der Zersetzungsdest. des Kautschuks in geringen Mengen erhaltenen Isopren auf. In zweijähriger Arbeit wurde ein techn. Verf. zur Herst. von Isopren ausgearbeitet; durch Druckerhitzung dann Isopren zu Kautschuk polymerisiert, der zu den gleichen Spaltungsprodd. abgebaut werden konnte, wie sie HARRIES durch Ozonew. auf natürlichen Pflanzenkautschuk erhielt. Der Gang der Synthese vom Koks über Calciumcarbid, Acetylen, Acetaldehyd, Essigs., Aceton, Natriumalkoholat, 1,3-Butinol, Butenol,  $\beta$ -Methyl-1,3-butadien wird beschrieben, der im Krieg auch techn. angewandte Methylkautschuk erwähnt. Die Qualität des synthet. Kautschuks erwies sich als vorzüglich zur Herst. von Hartgummiwaren, aber als nicht

ausreichend für herzustellende Weichgummiwaren. (Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinst. d. Kaiser-Wilhelm-Ges. 2. 235—48. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

**Lothar Hock und Philipp Siedler**, *Beobachtungen zum Joule-Effekt an synthetischem Kautschuk*. (Vgl. Kautschuk 1925. Oktoberheft 10; C. 1926. I. 1058.) Die Faserstruktur von synthet. Kautschuk war bisher schwer nachweisbar gewesen. Vff. untersuchen *Methylisoprenkautschuk* (sowohl H- als auch W-Kautschuk) u. dessen Vulkanisate u. finden, daß auch bei synthet. Kautschuk sich die Faserstruktur nachweisen läßt. Nur liegt das Temp.-Gebiet, in dem die Erscheinung am deutlichsten ist, tiefer als bei Naturkautschuk. Es entspricht das Vulkanisat des künstlichen Methylkautschuks etwa dem natürlichen Kautschuk bzgl. Polymerisationsgrad. (Kautschuk 1926. 88—90.)

EVERS.

**H. Rimpel**, *Aus der Praxis der Regenmäntelfabrikation*. Es wurde festgestellt, daß Fe den Kautschuk auf dem Gewebe nicht besonders angreift. Eine katalyt. Oxydation des Kautschuks kommt also nicht in Frage. Dagegen ließen sich die beobachteten Übelstände (vgl. Kautschuk 1926. 71—72; C. 1926. I. 3280) durch genügende Vulkanisation beseitigen. Die Vulkanisation mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führt nicht zu so genau bestimmbareren Vulkanisationsgraden, wie die n. Vulkanisation. (Kautschuk 1926. 95—96. Hamburg.)

EVERS.

**Beech-Nut Packing Co.**, Brooklyn, übert. von: **W. A. Beatty**, New York, V. St. A., *Gewinnung von Jelutong*. Man trocknet Jelutonglatex durch Zerstäuben, Verdampfen usw. (E. P. 245 405 vom 13/1. 1925, Auszug veröff. 24/2. 1926. Prior. vom 30/12. 1924.)

FRANZ.

**Anode Rubber Co. Ltd.**, London, England, **P. Klein und A. Szegvari**, Budapest, Ungarn, *Gewinnung von Kautschuk aus Kautschukmilch* u. anderen Kautschukemulsionen. Bei der Gewinnung von Kautschuk aus Kautschukmilch mit Hilfe des elektr. Stromes wird zwecks Ableitung der entwickelten Gase zwischen die Anode u. Kathode ein Sieb eingeschaltet; das Sieb kann undurchlässig u. mit Öffnungen versehen sein, durch die die Gase von der Anode abgeleitet werden oder das Sieb ist durchlässig für die Kautschukemulsion u. verhindert den Durchgang der Gase, oder das Sieb ist halbdurchlässig u. läßt die Fl., aber nicht den Kautschuk u. die Gase durch; in letzterem Falle kann das Sieb die Vorr. in zwei Kammern teilen, der Anodenraum enthält die Kautschukemulsion, der Kathodenraum den Elektrolyten, beim Durchleiten des Stromes sammelt sich der Kautschuk als pastenförmiges Konzentrat oder als koaguliertes Häutchen an der Anode, während das Serum durch das Diaphragma in den Kathodenraum gelangt u. durch eine Öffnung abfließt; die Anode kann als Förderband oder als Gipsform mit eingebettetem Leiter usw. ausgebildet werden; der Kathodenraum kann unter Vakuum gesetzt werden, um das Durchgehen des Serums durch das Diaphragma zu erleichtern. (E. P. 245 177 vom 31/7. 1924, ausg. 28/1. 1926.)

FRANZ.

**B. F. Goodrich Co.**, New York, V. St. A., *Isomere des Kautschuks*. Man vermischt Kautschuk mit einem isomerisierend wirkenden Mittel u. erwärmt; je nach den Versuchsbedingungen erhält man ein dem vulkanisierten Weichkautschuk, ein der Balata ähnliche, in der Wärme knetbare M. oder eine brüchige, dem Schellack gleichende M. Als Isomerisierungsmittel verwendet man vorzugsweise Arylsulfosäuren oder ihre Chloride, wie p-Toluolsulfosäure. Man vermischt z. B. Kautschuk durch Masticieren mit 4—5% seines Gewichtes p-Toluolsulfosäure u. erwärmt 20—40 Stdn. auf 120°, es entsteht ein elast., dem Weichkautschuk gleichendes Prod. Ein der Balata ähnliches Prod. entsteht, wenn man Kautschuk mit 10% p-Toluolsulfosäure vermischt, zunächst 48 Stdn. auf 110° u. dann 48 Stdn. auf 120° erhitzt. Erhitzt man ein Gemisch von 100 Teilen Kautschuk mit 8 Teilen p-Toluolsulfosäure, 2 Teilen Schwefelsäure u. 2 Teilen W. 8 Stdn. auf 140°, so setzt eine exotherme Rk. ein, bei der die

Temp. auf 220° steigt; hierbei entsteht ein dem Schellack gleichendes Prod. (E. P. 249 172 vom 24/9. 1924, ausg. 15/4. 1926.) FRANZ.

**H. C. L. Dunker**, Helsingborg, und **A. Holmquist**, Trelleborg, Schweden, *Formen von Kautschukmassen*. An Stelle der bisher verwendeten Metallfolien zum Bekleiden der zu formenden Kautschukmassen sollen Gewebe, Papier usw. verwendet werden; um ein Kleben der Kautschukmischung zu verhüten, kann man die Oberfläche des Kautschuks vulkanisieren. Man überzieht z. B. einen Schuhleisten mit Leinwand u. bringt dann die Kautschukmischung auf, die Sohle wird mit einem Gewebe überzogen, während der obere Teil mit Chlorschwefel vulkanisiert wird, hierauf wird geformt u. nach dem Entfernen aus der Form mit oder ohne Leisten vulkanisiert. (E. P. 244 921 vom 3/1. 1925, ausg. 21/1. 1926.) FRANZ.

**Weldox Ltd.**, London, *Verfahren zum Ausbessern von Kautschukwaren oder zum Verbinden von Kautschukstücken durch Kaltvulkanisieren* unter Anwendung von Kautschuklsgg. u. Vulkanisiermitteln, 1. dad. gek., daß der zu vulkanisierende Gegenstand zunächst mit einer M., bestehend aus Kautschuk u. einem gleichzeitig Kautschuk u. das Vulkanisiermittel lösenden Lösungsm. behandelt u. auf den so vorbehandelten Gegenstand eine mit dem Vulkanisier- u. Kautschuklösungsm. gesätt. plast., teilweise vulkanisierte Kautschukmasse aufgetragen wird, worauf der Gegenstand einem erhöhten Druck ausgesetzt wird, — 2. dad. gek., daß zur Herst. der plast., teilweise vulkanisierten Kautschukmasse ein unvulkanisierter Kautschuk von besonderem Absorptionsvermögen, z. B. poröser Kautschuk, benutzt wird, — 3. dad. gek., daß dem Kautschuklösungsm. Stoffe zugesetzt werden, welche, wie z. B. Amylacetat, die Verdampfung beschleunigen. (D. R. P. 429 060 Kl. 39b vom 6/2. 1924, ausg. 19/5. 1926. E. Prior. 5/6. 1923.) FRANZ.

**The B. F. Goodrich Co.**, New York, übert. von: **Benton Dales** und **William S. Cable**, Akron, Ohio, V. St. A., *Geformte Kautschukgegenstände*. Die zur Herst. der Kautschukgegenstände, z. B. Batteriegefäße, dienenden Formen werden mit dem in W. unl. Zuckerrohrwachs eingefettet. (A. P. 1 580 967 vom 17/11. 1924, ausg. 13/4. 1926.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Waldemar Zieser**, Elberfeld), *Herstellung gefärbter Kautschukwaren* aus mit organ. Farbstoffen hergestellten Kautschukmischungen, darin bestehend, daß man Mischungen, die neben piperidylthiocarbaminsauren Salzen noch ZnO u. eine beträchtlich unter der üblichen liegende Schwefelmenge enthalten, bei niedrigen Temp. vulkanisiert. — Bei Anwendung dieses schonenden Vulkanisationsverf. bleiben die organ. Farbstoffe unverändert erhalten, man erhält lebhaft gefärbte Vulkanisate. (D. R. P. 427 873 Kl. 39b vom 20/3. 1921, ausg. 21/4. 1926.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Waldemar Zieser**, Elberfeld), *Herstellung gefärbter Kautschukwaren* nach D. R. P. 427873, darin bestehend, daß man die entsprechenden mit solchen anorgan. Farbstoffen hergestellten Kautschukmischungen, die bei der üblichen Art des Vulkanisierens einen starken Farbumschlag erleiden, bei Temp. unter 100° vulkanisiert. (D. R. P. 428 687 Kl. 39b vom 24/9. 1921, ausg. 15/5. 1926; Zus. zu D. R. P. 427873 vorst. Ref.) FRANZ.

**Heinrich Frerichs**, Hamburg, *Herstellung einer hartgummiähnlichen Masse*. (D. R. P. 429770 Kl. 39b vom 9/9. 1922, ausg. 2/6. 1926. — C. 1924. II. 2717.) FRANZ.

**The B. F. Goodrich Co.**, New York, übert. von: **Benton Dales** und **William S. Cable**, Akron, Ohio, V. St. A., *Geformte Kautschukgegenstände*. Zum Ausschmieren der Formen verwendet man eine Lsg. von *Montan-, Carnauba-, Candelilla-* oder *Zuckerrohrwachs* in Bzl., der Lsg. kann noch Pech zugesetzt werden, das Verf. eignet sich besonders zur Herst. von Batteriegefäßen; Öle, Fette, Fettsäuren, tier. Wachse, feste KW-stoffe, Schellack, Harze sind nicht brauchbar, weil sie sich beim Vulkanisieren im Kautschuk lösen. (A. P. 1 580 966 vom 17/11. 1924, ausg. 13/4. 1926.) FRANZ.

**Ajax-Rubber Co. Inc.**, New York, V. St. A., *Aufbewahren von Kautschukgegenständen*. Man bringt die Kautschukgegenstände in einem luftfreigemachten mit einem indifferenten Gase, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He, Ne, Ar gefülltem Behälter unter, vor dem Verschließen kann man noch CaCl<sub>2</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, einbringen. (E. P. 244 870 vom 22/10. 1924, ausg. 21/1. 1926.) FRANZ.

**Robert Morse Withycombe**, Sidney, New South Wales, Australien, *Vereinigen von Kautschuk mit Metallen*. Die gereinigte Metallfläche wird mit einer Mischung aus einem gasabsorbierenden Stoff, gepulverte Holzkohle, NaCl u. Kautschuklsg., der etwas Guttapercha zugesetzt sein kann, überzogen, dann bringt man die Weich- oder Hartkautschukmischung auf u. vulkanisiert. (A. P. 1 581 823 vom 3/11. 1924, ausg. 20/4. 1926.) FRANZ.

## XV. Gärungsgewerbe.

**Chem. Laboratorium Dr. Herm. Ulex**, *Trockenhefe*. Bericht über die Analyse von extrahierter u. nicht extrahierter *Trockenhefe* (Tabellen im Original). Die nicht extrahierte Hefe hat einen Durchschnittsgehalt von 48,8% Protein u. 36% Extraktstoffen, die extrahierte nur 34,9% Protein u. 15% Extraktstoffe. (Chem.-Ztg. 50. 475—76. Hamburg.) JUNG.

**H. Guinot**, *Absoluter Alkohol durch Destillation*. Bei der Dest. eines Gemisches von Bzn., A. u. W. geht zuerst ein ternäres Gemisch über unter Entfernung des ganzen W., dann ein binäres Gemisch von Bzn. u. A. u. absol. A. bleibt zurück (vgl. BARBAUDY, Dissertation Paris). Eine Apparatur zur Ausführung des Verf. im großen wird beschrieben. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 340.) JUNG.

**Aubouy**, *Die Weine des Gard und der Ardèche, Ernte 1925*. Es werden die Analysen von 60 Weinen aus dem Departement des Gard u. von 29 Weinen der Ardèche gegeben. Das Wetter war der Entw. der Trauben ungünstig, weshalb die Weine vielfach schwach an A. u. reich an Säure sind. (Ann. des Falsifications 19. 275 bis 282.) RÜHLE.

**Alfred Heiduschka und Constantin Pyriki**, *Untersuchung von 1925-er Traubenmosten des Weinbaugebietes Löbnitz-Meißen-Seußlitz*. Angaben über Mostgewichte, freie Säuren, Mineralbestandteile, klimat. u. sonstige Einflüsse von 21 Mostproben, Von den geernteten Trauben war etwa die Hälfte gesund. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 289—93. Dresden, Staatl. Landesstelle f. öffentliche Gesundheitspflege.) GROSZFELD.

**F. Mach und M. Fischler**, *Die Zusammensetzung der Moste des Jahres 1925 in Baden*. Von 211 untersuchten Mosten lag das Mostgewicht zwischen 43 bis 115 Oechslegraden, der Säuregehalt zwischen 6,2—18,8 g/l. Tafel über Säurerückgang bei 1925er bad. Weinen; gefunden Rückgang von 3,2—52,7% des ursprünglichen Gehaltes. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 294—97. Augustenberg, Staatl. Landwirtschaftl. Versuchsanstalt.) GROSZFELD.

**Richard Schmitt**, *Die 1925-er Traubenmoste Frankens*. Bericht über 236 Traubenmoste. Mostgewichte meist 50—90° Oechsle, vereinzelt bis 180°, freie Säure meist 7,1—14 g/l, vereinzelt herab bis 5,1, herauf bis 17. Gute Mittelweine. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 298—99. Würzburg.) GROSZFELD.

**O. Reichard**, *Nachweis und Bestimmung von Citronensäure und die Ergebnisse der an Wein bisher angestellten Untersuchungen*. Die älteren Methoden (bis 1895) haben bei Wein nur den Wert von Vorprüfungen. Die Rk. von DENIGES ist leicht ausführbar, im positiven Falle aber nicht immer beweisend, da z. B. auch Äpfelsäure eine Trübung der HgSO<sub>4</sub>-Lsg. verursachen kann. Die Rk. von STAHERE, abgeändert von R. KUNZ, ermöglicht einen sicheren Nachweis über Pentabromaceton, F. 73°, u. liefert auch in quantitativer Ausführung nach KUNZ u. v. D. HEIDE gute Ergebnisse; genauere Arbeitsvorschrift in der Quelle. Mit größter Wahrscheinlichkeit ist auch

in Wein deutscher Herkunft die Citronensäure ein natürlicher Bestandteil, der Nachweis eines Zusatzes ist daher nur durch quantitative Best. möglich. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 274—89. Speyer, Kreis-Untersuchungsamt.) GROSZFELD.

**Jean Ivan Auguste Effront**, Frankreich, *Herstellung von Preßhefe*. Die mit Hilfe von Melasse hergestellte Würze wird von Alkalicarbonaten gereinigt u. N<sub>2</sub> während der Gärung in solcher Menge eingeleitet, daß im 1 Würze 30—150 mg N<sub>2</sub> vorhanden sind; während der Gärung werden noch kleine Mengen von Stickoxyden zur Beschleunigung des Assimilationsvorganges eingeführt. (F. P. 601 484 vom 18/4. 1925, ausg. 3/3. 1926.) THIEL.

**Fleischmann Co.**, New York, *Herstellung von Trockenhefe*. Die Hefe wird mit einem W. absorbierenden Füllmittel (Maismehl), Glycerin u. einer Lsg. eines unschädlichen Salzes (CaSO<sub>4</sub>) gegebenenfalls auch noch N-Verbb. [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] vermengt u. bei einer Temp. von 18—30° getrocknet. (Holl. P. 14 283 vom 12/5. 1922, ausg. 15/2. 1926. A. Prior. 4/6. 1921.) THIEL.

**J. L. Baker**, Maidenhead, *Bier*. Bier u. ähnliche durchlüftete Getränke werden durch Zusatz einer geringen Menge desselben Getränkes, welches mit Hilfe eines Zerstäubers mit Luft übersättigt worden ist, wiederbelebt. (E. P. 235 646 vom 20/3. 1924, ausg. 16/7. 1925.) THIEL.

**Jean Pierre Nibaut**, Frankreich, *Herstellung von Limonade*. Damit die Citronensäure das dem Fruchtsirup beigemischte Bicarbonat nicht zers., wird ihre Lsg. in W. mit CO<sub>2</sub> gesätt. u. unter Druck mit dem Sirup vermischt. (F. P. 603 588 vom 15/9. 1925, ausg. 19/4. 1926.) THIEL.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**D. B. Dill** und **P. B. Clark**, *Büchsenrostung und Schwärzung bei gewissen Meeresprodukten*. Unters. von Büchsenmaterial von Krabben- u. Fischkonserven bei mehr als sechsjähriger Beobachtungszeit. Rostung u. Schwärzung ist weder durch O<sub>2</sub> noch durch flüchtige Basen bedingt. Für die Schwärzung kommen ausschließlich Sulfide in Frage, ihre Menge ist bei Fischen relativ klein u. wenig wirksam, bei Krabben stärker u. nimmt mit der Lagerung ständig zu. Haben sie höhere p<sub>H</sub> als 6,5, so bewirken sie Rostung, bei p<sub>H</sub>-Werten unter 6,5 schwärzen u. rosten sie nicht mehr. (Ind. and Engin. Chem. 18. 560—63. San Francisco [Calif.]) GRIMME.

**Kurt Ritter**, *Einfache Versuche im Mühlenlaboratorium. Eine Einführung in die Getreidechemie*. Gemeinverständliche Darst. der Grundbegriffe der Chemie, besonders für den Müller. (Ztschr. f. ges. Mühlenwesen 2. 209—11. 3. 5—8. Frankfurt a. M.) GD.

**S. Camilla**, *Die zur Brotbereitung tauglichen Mehle*. Vf. bespricht die Anforderungen an ein gutes Backmehl u. die verschiedenen Methoden zu seiner Gewinnung. Die besten Resultate erzielt man mit der Vorbehandlung des Getreides in mit Heißluft beschickten Radiatoren mit nachfolgender Kaltluftbehandlung. (Giorn. Farm. Chim. 75. 107—13. Turin.) GRIMME.

**C. E. Mangels**, *Beziehung zwischen Proteingehalt und Backfähigkeit von Mehl aus hartem, rotem Sommerweizen und Durumweizen*. Für 8 Erntejahre wurde bei ersterem Weizen die genannte Beziehung als vorhanden festgestellt. Doch ist der Proteingehalt nicht der einzige Faktor, sondern wird durch Kleberbeschaffenheit u. diastat. Kraft wesentlich ergänzt. Durumweizenmehle lieferten stets kleinere Brotvolumina. Eine positive Beziehung wurde zwischen Proteingehalt u. Backfähigkeit von Durumweizenmehlen (am Brotvol. gemessen) für 6 von 10 Erntejahren gefunden. Die relativ geringe Backfähigkeit der Durumsorten beruht anscheinend auf deren geringer Klebergüte. (Cereal Chemistry 3. 150—57. Fargo, North Dakota Agricultural Experiment. Station.) GROSZFELD.

**Lawrence Earlenbaugh**, *Wirkung von Monocalciumphosphat auf die Viscosität von angesäuerten Suspensionen von Mehl in Wasser*. Berichtigung von Zahlenangaben in der früheren Mitteilung (Cereal Chemistry 3. 102; C. 1926. II. 121). (Cereal Chemistry 3. 198.) GROSZFELD.

**Jehiel Davidson und J. H. Shollenberger**, *Die Wirkung von bei verschiedenen Wachstumsstufen von Weizen angewendetem Natriumnitrat auf die Backfähigkeit des Mehles*. Die N-Zunahme von Weizen mit hohem Proteingehalt als Folge der Düngung mit NaNO<sub>3</sub> zur Zeit der Ährenbildung verteilt sich auf die drei Mahlprodd. Auszugsmehl, 2. Prod. (shorts) u. Kleie. Solcher Weizen, ebenso schwer (plump) u. gehaltreich wie n. unter gleichen Verhältnissen gewachsener, lieferte ein Brot von besserer Beschaffenheit. (Cereal Chemistry 3. 137—43.) GROSZFELD.

**R. C. Sherwood und C. H. Bailey**, *Kontrolle der diastatischen Kraft in Weizenmehl*. II. *Versuche mit in handelsmäßigem Maßstabe gemahlenem Mehl*. (I. vgl. Cereal Chemistry 3. 107; C. 1926. II. 121.) Zur Erhöhung der diastat. Kraft kann gekeimter Weizen zugesetzt werden; doch ist die Keimung dann genau zu überwachen: Keimung von 3 Tagen reicht aus, solche von 5 Tagen schadet. Die Katalasezahl gibt ein brauchbares Maß der Keimungsstufe. Verhältnismäßig kleine Zusätze von gekeimtem Weizen erhöhten die diastat. Kraft beträchtlich; Zusätze von 3—5% scheinen die wirksamsten zu sein; bei 2—3% von 3 Tage gekeimtem Weizen wird die Vermahlung in techn. Hinsicht nicht beeinflusst. Die Backfähigkeit wird durch den Zusatz erhöht, vermehrte B. von CO<sub>2</sub>, kleine Zunahme der Gaszurückhaltung, größeres Brotvol., bessere Struktur, Abkürzung der Gärzeit, hellere Krume, Kruste brauner u. von besserem Aussehen. Bei 3-tägiger Keimung u. 2—3% Zusatz war die Klebergüte nicht beeinflusst, die proteat. Kraft nachweisbar nicht merklich erhöht. Auch nach 26-monatiger Aufbewahrung war das Mehl gesund u. solchem überlegen, das zur gleichen Zeit aus ungekeimtem Weizen vermahlen war. (Cereal Chemistry 3. 163—82. St. Paul, Minnesota Agricultural Experiment Station.) GROSZFELD.

**B. d'Arbouet**, *Notiz über den Kleber*. Besprochen werden: Zus. des Weizenmehlteiges, Darst. des Klebers, dessen Zus. u. physikal. Eigenschaften, Verh. des Klebers beim Backen, Anwendung der Kolloidlehre auf die Erhöhung der Backfähigkeit von Roggen- u. Weizenmehlen. (Rev. gén. des Colloïdes 4. 97—107.) GROSZFELD.

**M. J. Blish und R. M. Sandstedt**, *Ein verbessertes Verfahren zur Bereitung von Weizengliadin*. Wenn roher Kleber, bei 65—70° im Vakuum getrocknet u. in Pulverform mit 0,01—0,1-n. Essigsäure behandelt wird, geht nur Gliadin in Lsg. Der Auszug läßt sich wasserklar filtrieren u. scheidet durch Aussalzen oder bei Neutralisation reines Gliadin ab. (Cereal Chemistry 3. 144—49. Nebraska, Univ.) GROSZFELD.

**J. R. Magness und W. S. Ballard**, *Die Atmung von Barlettbirnen*. Eingehende Unterss. über Atmung u. Nachreifung von eingelagerten Birnen bei verschiedenen Temp. Eine Temp. von 60° F. bewirkt hohe CO<sub>2</sub>-Konz. bei niedrigem O<sub>2</sub>-Gehalt der Atmungsluft, wodurch gutes Aroma u. bester Geschmack der ausgereiften Frucht bedingt wird. (Journ. Agricult. Research 32. 801—32.) GRIMME.

**Willy Weitzel**, *Die Bedeutung des Spinats für die menschliche Ernährung*. Der Wert des Spinates wird durch dessen hohen Gehalt an anorgan. Stoffen, besonders an organ. gebundenem Fe, dessen Vitamine u. Sekretine, dessen reichen Chlorophyll- u. Proteingehalt u. gute Bekömmlichkeit bedingt. Der Gehalt an Purinkörpern, Oxalsäure u. Saponinen ist bei funktionstüchtigen Nieren als harmlos anzusehen. (Volksernährung 1. 253—55. Bad Dürkheim.) GROSZFELD.

**A. W. Knapp**, *Die Trocknung von Gemüse*. Besprochen werden Lage der Fabrik. Vorbereitung der Kartoffel- u. Wurzelernte, der Kohlköpfe, Trockenmaschinen, Trocknung der verschiedenen Gemüsesorten, Gehalt der Trockenware an W., deren Haltbarkeit u. küchenmäßige Zubereitung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T 123 bis 128.) GROSZFELD.

**C. F. Muttelet**, *Der Einfluß der Reife auf die Zusammensetzung der Erbsen*. II. (I. vgl. Ann. des Falsifications 19. 74; C. 1926. I. 3366.) Um die aus seinen früheren (I. c.) Unterss. hierüber gezogenen Schlüsse zu stützen, hat Vf. seine Unterss. noch auf 3 weitere Sorten von Erbsen ausgedehnt u. berichtet jetzt über die dabei erhaltenen Ergebnisse, die die früheren Ergebnisse in der Tat bestätigen. (Vgl. nachf. Ref.) (Ann. des Falsifications 19. 283—89.) RÜHLE.

**Ed. Lasausse**, *Die Siebung der konservierten Erbsen. Antwort auf eine Äußerung von Muttelet*. (Ann. des Falsifications 19. 74; C. 1926. I. 3366; vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. MUTTELETs sind noch nicht soweit gediehen, um sichere Schlüsse über den Reifegrad u. die Siebung (criblage) von *Konservenerbsen* zuzulassen. (Ann. des Falsifications 19. 290—93. Nantes.) RÜHLE.

**W. H. Dore**, *Die Pektinsubstanzen*. Die Darst. des Vfs. behandelt im einzelnen die Chemie der Pektinverb., die Rolle des Pektins in den Pflanzen, Pektin als Kolloid, den Nährwert des Pektins u. die verschiedenen techn. Verwendungen von Pektinstoffen. (Journ. Chem. Education 3. 505—13.) GROSSMANN.

**Mary A. Griggs und Ruth Johnstin**, *Herstellung und kolloidale Eigenschaften von Pektin*. Vorläufige Mitteilung. Als Ausgangsmaterial dient die weiße Schicht von Citronenschalen, welche mit A. extrahiert u. dann bei 65° getrocknet wird. Zerkleinern u. mit 0,01-n. HCl bei 90° extrahieren. Dialysieren der Lsg. durch Pergament gegen 0,01-n. HCl, wodurch die anorgan. Verunreinigungen, hauptsächlich Ca-Salze, entfernt werden. Fälln des Pektins durch tropfenweisen Zusatz von A. u. Ausflocken des gelatinösen Nd. durch Elektrolysieren zwischen Pt-Elektroden 2 Stdn. bei 110 Volt. Absaugen durch Filtertuch, auswaschen mit A. u. zuletzt mit Ä. Es stellt ein schneeweißes Pulver mit 11% W. u. 0,18% Asche dar.  $[\alpha]_D = +230^\circ$  bei 23°. Es löst sich in W. zu kolloidaler, in reflektiertem Lichte opaleszierender, in durchfallendem Lichte klarer Lsg. Tyndalleffekt u. Brownsche Bewegung sehr deutlich. Metallionen flocken aus, die Viscosität seiner Lsgg. ist größer als die von Gelatinelsgg. gleicher Konz. Weitere Verss. befaßten sich mit der Gelierkraft für Alkohol u. W.-Zucker-Säuremischungen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 623—25. Wellesley [Mass.]) GR.

**Reyher**, *Die Milch als Nahrungsmittel*. Zusammenhängende Darst., besonders der Frage des *Vitamingehaltes* der Milch. Nur ausreichend u. hochwertig gefütterte Kühe, frei von Tuberkulose u. in gutem Ernährungszustande, können bei geeigneter Fütterung Vitamine absondern; solche Kühe dürfen auch nicht belegt werden, solange sie vitaminreiche Milch liefern sollen, weil der Fötus die Vitamine an sich reißt. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 36. 291—94. Berlin, Städt. Säuglingskrankenhaus Weißensee.) GROSZFELD.

**G. Viale**, *Die Anwesenheit von Aminosäuren in der Milch*. Frische Kuhmilch enthält kein NH<sub>3</sub>, dagegen 8,6 mg Amino-N pro 100 ccm. Nach 14 Stdn. Stehen (40°) nimmt Amino-N nicht zu, woraus geschlossen wird, daß die Aminosäuren nicht fermentativ gebildet werden, sondern von der Milchdrüse ausgeschieden werden. Tyrosinrk. negativ, Indol- u. Cystinrk. positiv. (Arch. ital. de biol. 73. 116—19. 1924; Ber. ges. Physiol. 34. 764. Turin, Inst. de physiol. Ref. ARON.) OPP.

**Anne G. Benton und H. G. Albery**, *Untersuchungen über die Stabilität eingedampfter Milch während der Sterilisierung, unter Berücksichtigung der Wasserstoffionenkonzentration, der Alkoholprobe und des Zusatzes spezifischer Puffer*. Die Milch von ein u. derselben Kuh ändert von Tag zu Tag p<sub>H</sub> u. die Widerstandsfähigkeit gegen Hitzekoagulation. Citrate u. Borate erhöhen die Stabilität bis zu einem Maximum. Bei zu starkem Zusatz wird dieses Maximum (ausgedrückt in der Zeit bis zu Koagulation) überschritten u. der gegenteilige Effekt erzielt. Der p<sub>H</sub>-Einfluß ist unter Umständen noch wesentlicher als der Salzzusatz, wenigstens jenseits der Werte p<sub>H</sub> 6,58—6,65. Innerhalb dieser Spanne ist die Salzbilanz ausschlaggebend. Unter- u. oberhalb dieser Werte rufen die p<sub>H</sub>-Änderungen stärkeren Effekt hervor. Für die Hitze-

beständigkeit ist der Ausfall der A.-Probe gleichgültig. Umkehr einer positiven A.-Probe durch Citratzusatz in eine negative muß, wenn das Kombinationsoptimum von  $p_H$  u. Salzgleichgewicht annähernd vorliegt, die Stabilität nicht ändern. (Journ. Biol. Chem. 68. 251—63. Washington, Unit. Stat. Dep. of Agricult.) OPPENH.

**L. T. Anderegg** und **V. E. Nelson**, *Milchpulver als Nahrungsmittel*. II. *Beobachtungen über die Anwesenheit von Vitamin E*. (I. Mitt. vgl. Ind. and Engin. Chem. 17. 451; C. 1925. II. 697.) Magermilchpulver erwies sich auch bei diesen Verss. frei von Vitamin E. Es kann auch nicht durch Lebertran vervollständigt werden, da es zers. auf diesen wirkt. Die Zers. kann durch Zusatz von W. vermindert werden. (Ind. and Engin. Chem. 18. 620—22. Ames [Jowa].) GRIMME.

**Paul Ehrenberg**, *Die Verwertung der Abfälle des Zuckerrübenbaues für die Pferdefütterung*. Es wird die Verfütterung von Melasse, Trocken- u. Zuckerschnitzeln, von Rübenköpfen u. -blättern frisch oder getrocknet empfohlen auf Grund von damit angestellten, erfolgreichen Fütterungsverss. (Dtsch. Zuckerind. 51. 525—26. Breslau.) RÜHLE.

**Karl Schmidt**, *Studien über die Säurebildung bei der Silage von Futtermitteln*. Bestätigung der Angaben MANGOLDS, daß bei der Silage nach 2 Tagen das Maximum der Säurebildung erreicht ist. Bei Luzerne wurde am Abend des zweiten Tages gefunden 0,62% Milchsäure, 0,711% gebundene Buttersäure, 0,377% freie u. 0,994% gebundene Essigsäure. Laboratoriumsverss. ergaben, daß Silage im Vakuum oder einem inerten Gase die B. von Essigsäure u. Buttersäure erheblich herabdrückt, desgleichen findet nur ein verschwindender Abbau der N-Verbb. bis  $NH_3$  statt, d. h. die Nährstoffe werden besser erhalten. Zusätze von sehr trockenem Material zur frischen Silagesubstanz, z. B. Maisstroh, setzt ebenfalls die Buttersäurebildung herab. (Landw. Jahrb. 63. 776—79. Halle.) GRIMME.

**F. Honecamp** und **W. Schramm**, *Über den Futterwert der verschiedenen Gerstesortierungen, wie sie bei einer modereren Saatreinigungsanlage (System Schule) anfallen*. (Vgl. HONCAMP u. PFAFF, Landw. Vers.-Stat. 103. 259; C. 1925. II. 1107.) Von 7 Ztr. Wintergerste, welche über die Reinigungsanlage gingen, werden gewonnen, 4,61 Ztr. Saatgut I a, 0,90 Ztr. Leichtgut, 1,1 Ztr. I. Ausputz (kleines Korn) u. 0,35 Ztr. II. Ausputz (großes, vielfach taubes Korn.) Von diesen Sortierungen wurden täglich 150 g an Hammel verfüttert, die als Grundfutter 360 g Heu u. 150 g Palmkernmelasse erhielten. Dabei zeigte es sich, daß ein großer Unterschied bezüglich des Futterwertes nicht besteht. Am meisten verdauliches Eiweiß u. Stärke enthält das Leichtkorn, wahrscheinlich weil es den geringsten Spelzenanteil aufweist. Da dem bei einer modernen Reinigungsanlage gewonnenen Saatgut kein höherer Futterwert zukommt als den anderen Körnersortierungen, sollte nur Gerste zur Saat verwendet werden, die über eine solche Anlage gegangen ist. (Landw. Vers.-Stat. 104. 285—96. Augustenberg, Staatl. Landw. Versuchs-Stat.) WINKELMANN.

**Paul Fortner**, *Über Veraschungen*. Um das Aufblähen zuckerreicher Fll. zu vermeiden, wird empfohlen, durch mäßiges Erhitzen erst sämtliches W. zu vertreiben u. dann erst weiter zu veraschen. *Spritzen*, besonders sehr wasser-, fett- u. NaCl-reicher Stoffe, wird durch Überdecken der Schale mit (aschefreiem) Filtrierpapier vollständig vermieden. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 300—01. Prag.) GROSZFELD.

**R. T. Bohn** und **R. J. Martz**, *Eine Schnellmethode zur colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von harten Biskuits*. Einige Tropfen W. werden auf der frischen Bruchfläche des Gebäcks verteilt, dann einige Tropfen wss. oder alkoh. Phenolrotlsg. darüber gegeben u. die entstehende Farbe mit Vergleichslsgg. verglichen. Liegt die Farbe nahe der Grenze der Zwischenfärbung, wird Kresolrot verwendet. Ergebnisse infolge der Eigenfärbung des Gebäcks meist etwas höher als bei dem elektrometr. Verf. (Biochem. Ztschr. 172. 183—87. Fort Wayne, Ind., Perfection Biscuit Company.) GROSZFELD.

**H. J. Denham** und **G. W. Scott Blair**, *Eine elektrometrische Schnellmethode zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration von Mehl-Wasser-Suspensionen*. Empfehlung der Chinhydronelektrode. Beschreibung u. Abbildung eines geeigneten Gerätes. Die Ergebnisse stimmten mit den mit der H-Elektrode erhaltenen überein. (Cereal Chemistry 3. 158—62. Manchester, Messrs. Simon Ltd., Research Department.)

GROSZFELD.

**D. A. Coleman** und **Alfred Christie**, *Der Gasolinfarbwert verschiedener Weizensorten*. (Vgl. S. 123.) Die Pigmentmenge, die die Gasolinfärbung bewirkt, schwankt erheblich (0,64 in einem weichen, roten Winterweizen; 2,40% in hartem, weißen Weizen); im Mittel enthielten harte, rote Winterweizen die größte Pigmentmenge. Überraschenderweise zeigten Durumweizen im Mittel niedrige Gehalte, doch fanden sich große Schwankungen, große Pigmentmengen bei den Sorten Arnautha, Kubanka, Kuhla u. Mindum, kleine bei Acme, Monad u. Pentad. Keine Beziehung wurde zwischen N- u. Aschengehalt von Durumweizenmehl u. Farbwert gefunden. Ebenso wie auf Mehle ist die Probe mit Vorteil auf Weizen selbst anwendbar. (Cereal Chemistry 3. 188—93.)

GROSZFELD.

**D. Breese Jones**, *Ein neuer Faktor zur Umrechnung des Stickstoffgehaltes von Weizen in den Proteingehalt*. Gefunden wurden die Faktoren für Kleie 6,31, Endosperm 5,70, Embryo 5,80, ganzes Korn 5,83 (früher 5,7). (Cereal Chemistry 3. 194 bis 198. Washington, Bureau of Chemistry.)

GROSZFELD.

**Hanns Eckart** und **Albert Diem**, *Die Bestimmung von Stärke in Pektin- und Apfelsäften auf sedimentrischem Wege*. An Stelle der colorimetr. Methode (vgl. Konserven-Ind. 12. 409; C. 1925. II. 2106) wird empfohlen, die Stärke aus der CaCl<sub>2</sub>-Lsg. mit KJ·J<sub>2</sub> auszufällen, abzuschleudern u. das Vol. des Sedimentes im Vergleich mit dem aus reiner Stärkelslg. abzulesen. Angabe einer genauen Arbeitsvorschrift, die sich für die Praxis bewährt hat. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 272—74. München, Konservenfabrik Johs. Eckert.)

GROSZFELD.

**C. B. Gnadinger**, *Piperonal in Vanilleextrakt*. Der Nachweis von Piperonal kann nach der Phloroglucinmethode u. mit dem Gallussäureverf. ausgeführt werden.

1. **Phloroglucinmethode**. 50 ccm Vanilleextrakt werden durch Abdampfen auf 40 ccm entalkoholisiert, mit W. in einen Schütteltrichter gebracht, mit 50 ccm Ä. ausgeschüttelt. Äther. Lsg. dreimal mit je 15 ccm 2%ig. NaOH u. einmal mit W. ausschütteln, Ä. abdampfen in Porzellanschale, einige Körnchen Phloroglucin u. 5 Tropfen konz. HCl zugeben. Eine tiefe Rotfärbung zeigt Piperonal an.
2. **Gallussäureverf.** 100 ccm Extrakt werden wie bei 1 entalkoholisiert, mit Ä. ausgeschüttelt u. die äther. Lsg. gereinigt. Äther. Lsg. mit 30 ccm 15%ig. NaHSO<sub>4</sub>-Lsg. kräftig durchschütteln, dann 2 Stdn. unter öfterem Umschütteln stehen lassen. Wss. Lsg. abziehen, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gegen Lackmus alkalisieren, mit 25 ccm Ä. ausschütteln u. äther. Lsg. in Porzellanschale abdampfen. Rückstand in 1 ccm Ä. gel., 0,1 ccm der Lsg. im Wasserbad 2 Min. mit 0,1 ccm 20%ig. alkoh. Gallussäurelsg. + 2 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhitzen. Smaragdblaue Färbung zeigt Piperonal an.

Nach beiden Methoden erwiesen sich Extrakte aus Bourbon-, Mexiko-, Java- u. Südamerikavanille als frei von Piperonal, während Tahitivanille u. Vanillon positive Rk. gaben. Man kann somit in allen echten Vanilleextrakten Verfälschungen mit Piperonal nach beiden Methoden nachweisen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 588—89. Minneapolis [Minn.].)

GRIMME.

**J. Großfeld**, *Nachweis und Bestimmung der Kakaoschalen in Kakao und Schokolade*. Zum Nachweise größerer Schalenmengen dienen vorteilhaft Rohfaser u. Verhältniszahl ( $N \times 6,25$ ):Rohfaser; letztere ist bei Kakao  $> 4$ , bei Schalen etwa 1 u. ist vom Fettgehalt unabhängig. Ein Sandgehalt  $< 0,1\%$  spricht mit ziemlicher Sicherheit gegen die Ggw. von Schalen, ein größerer mit Wahrscheinlichkeit dafür. Das Filsingersche Abschlammverf. liefert bei den heutigen Kakaosorten auch bei

Berücksichtigung des Rohfasergehaltes erheblich zu hohe Werte, nicht nur, weil sich dem Rückstande Kakaoteilchen beimischen, sondern auch, wie gezeigt wird, weil der Rohfasergehalt von Kakao u. Schalen durch die Behandlung mit W. um im Mittel 45 bezw. 28% ansteigt, während der N-Gehalt, besonders bei Kakao, erheblich abnimmt. Dagegen wird die Konstanz der Werte für Rohfaser nach dem Weenderverf., die zwar auch bei Schalen u. Kakao sich etwas nähern, wesentlich verbessert, so daß der Rohfasergehalt des Abschlämnrückstandes zur Ermittlung von dessen Gehalt an Schalensubstanz sehr geeignet ist. Nennt man, alles auf 1 bezogen, die Menge des Abschlämnrückstandes  $A$ , dessen Rohfasergehalt  $q$ , so berechnet sich der Gehalt an fett-, wasser- u. extraktfreier Schalensubstanz  $x$  oder an der entsprechenden Menge ursprünglicher Schalen  $X$  wie folgt:  $x = 6,4 A (q - 0,0912)$ ;  $X = 1,5 x$ . — Bestimmt man ferner in näher beschriebener Weise die Rohfaser  $p$  des in W. unl. entfetteten u. wasserfreien Kakaos, so ergibt sich der Rohfasergehalt  $n$  des schalenfrei gedachten (abschlämbaren) Anteiles nach der Formel  $n = (p - Aq) : (1 - A)$ ; hieraus unter Einsetzung des gefundenen Wertes von  $n$  erhält man den genaueren, von Schwankungen im Rohfasergehalte der Kakaosorten unabhängigen Wert für  $x$ :  $x = A (q - n) : (0,2474 - n)$ . Angabe einer genauen Arbeitsvorschrift; Probeverss. an selbst bereiteten Gemischen. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 249—62. Recklinghausen, Untersuchungsamt.)

GROSZFELD.

**St. Biernacki und Irena Galasówna**, *Einige Untersuchungen über die Verfälschung von Tabak in Inn- und Auslandszigaretten*. Vf. beschreiben Methoden zur Best. der Ggw. von Blättern der Gattung *Nicotiana* in Zigaretten. Einzelheiten sind im Original nachzusehen. (Roczniki Farmacji 3. 89—126. 1925. Poznań. Inst. f. Pharmakognosic, Univ.)

SCHÖNFELD.

**H. W. de Kruyff und G. L. Voerman**, *Über die Beurteilung von Fleischwaren in besonderer Beziehung zur Federschen Zahl*. Analysenergebnisse von Rind-, Kalb-, Schweine-, Pferde-, Schaffleisch, Kalb-, Rind- u. Schweineleber, bei denen die Federsche Zahl stets unter 4 lag, außer bei einer Probe Fleisch von einem nüchternen Kalbe (4,4). Die Best. von ( $N \times 6,25$ ) (vgl. GROSZFELD, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 42. 173; C. 1922. II. 97) kann bei Fleisch die Best. des organ. Nichtfettes gewöhnlich ersetzen; in einigen Fällen, besonders bei Leber, Abweichungen. Auch für Wurstsorten ist die Zahl 4 brauchbar, sie wird aber bei mehligartigen Würsten am besten auf mehlfreien Stoff bezogen. Zum Nachweise von Milchpulver u. Casein kann der CaO-Gehalt dienen, der bei Fleisch meist etwa 0,08% der fettfreien Trockenmasse, bei Magermilchpulver  $> 2\%$  beträgt. Wertvoll, aber schwierig ist auch der Lactosenachweis. (Pharm. Weekblad 63. 794—802; Chem. Weekblad 23. 296—99.) GD.

**Glamser**, *Ein Beitrag zur mikroskopischen Untersuchung von Wurstwaren mit der Gelatineinbettungs-Gefrierschnittmethode*. Die genannte Methode in Verb. mit der Giemsa-Färbung war zur qualitativen Feststellung der verwendeten Organe brauchbar, gestattet eine quantitative Ermittlung aber nur schätzungsweise. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 36. 287—91. Stuttgart, Tierärztl. Landesuntersuchungsamt.) GD.

**O. Baumann**, *Über die Gewinnung und Untersuchung von Käsefett*. Vergleichende Verss. über alkal. Fettabscheidung nach DEVARDA, neutrale nach BUTTENBERG u. KÖNIG u. saure nach GROSZFELD mit Trichloräthylen. Letzteres Verf. führte nach Vf. am einfachsten, schnellsten u. billigsten zum Ziele, lieferte die beste Ausbeute u. war auch hinsichtlich der qualitativen Beschaffenheit des abgeschiedenen Fettes von Vorteil. Bei sehr alten Käsen ist es aber angebracht, das so erhaltene Fett für die Best. der RMZ. erst zu entsäuern. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 267—72. Hamburg, Hygien. Staatsinstitut.)

GROSZFELD.

**F. Mach und W. Lepper**, *Über die Bestimmung der Rohfaser bei Gegenwart von Abfällen tierischer Herkunft*. Vff. sind der Ansicht, daß bei Futtermitteln mit tier. Abfällen (Fischmehl, Kadavermehl, Rehknochen) eine N-Best. in der Rohfaser erforderlich

ist, da dieselben viel Eiweißsubstanz enthalten. Bei Haaren u. Federn stimmt der Gehalt an Unlöslichem mit den Proteinzahlen überein. Die Rohfaser getrockneter Pilze enthält ebenfalls große Mengen N-Substanz. — Bei Ggw. von Knochen oder Knochenmehl sind zur Rohfaserbest. statt 200 ccm 1,25<sup>o</sup>/g. Säure 400 ccm zu verwenden. Da bei Benutzung von Asbest beim Filtrieren ein Verlust entsteht, ist derselbe durch blinde Best. zu ermitteln u. bei der Berechnung der Rohfaser zu berücksichtigen. (Landw. Vers.-Stat. 104. 313—16. Augustenberg, Staatl. Landw. Versuchsanstalt.) WI.

**F. Mach und W. Lepper**, *Zur Bestimmung der freien Säure im Sauerfutter*. Die Gesamtsäure im Sauerfutter läßt sich durch Tüpfeln mit Lackmuspapier zuverlässiger feststellen als durch Titration mit Phenolphthalein, die meist zu hohe Werte ergibt. (Landw. Vers.-Stat. 104. 317—20. Augustenberg, Staatl. Landw. Versuchsanstalt.) WI.

**Gladys Lutz**, Schweiz, *Konservierung von Nahrungsmitteln* in Pastenform. Man zerteilt die Nahrungsmittel in sehr feine Teile u. mischt sie innig mit für Genußzwecke präpariertem Mineralöl. (F. P. 605002 vom 24/10. 1925, ausg. 18/5. 1926.) KAU.

**Charles Brehier, Gaston Brehier und Ferdinand Pierre Jean**, Frankreich, *Herstellung hochwertiger Nährmittel aus Pflanzenstoffen*. Das Verf. ist gekennzeichnet durch Behandlung von Körner- oder anderen Früchten, mit hydrolysierend wirkenden proteolyt. Fermenten. (F. P. 601 198 vom 24/10. 1924, ausg. 24/2. 1926.) THIEL.

**N. V. Internationale Oxygenium Mij Novadel**, Deventer, Holland, *Mehl u. dgl.* Man führt in das Mehl, das erhitzt, gedämpft oder mit Luft u. Gasen, festen Stoffen, Strahlen usw. behandelt werden soll, Benzaldehyd u. Essigsäureanhydrid, Acetaldehyd u. Essigsäureanhydrid, Butylaldehyd u. Bernsteinsäureanhydrid ein. Wenn man Anhydride u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Persalze u. Anhydride verwendet, braucht man keine Luft durch das Mehl zu blasen. Auch können Katalysatoren (Salze des Cr, Co, Fe, Ur u. Vd) zugefügt werden. (E. P. 249 139 vom 11/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 11/3. 1925.) KAUSCH.

**Louis Gabriel Patrouilleau**, Frankreich, *Reinigung von Getreidemehlen* durch ein oxydierendes Mittel (NO<sub>2</sub>), das das Allylsulfid ([C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>S) in den Hülsen in Allylsulfoxyd ([C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>SO), ein nicht viscoses, geruchloses Prod., welches in W. l. ist, überführt. (F. P. 604 950 vom 22/10. 1925, ausg. 17/5. 1926.) KAUSCH.

**Hary M. Heimerdinger**, Blackfoot, *Backverfahren*. Dem Backteig wird Kartoffelmehl, das 5—8<sup>o</sup>/o W. u. Hefenährmittel enthält, zugesetzt. (A. P. 1 580 487 vom 21/10. 1925, ausg. 13/4. 1926.) THIEL.

**Paul Victor de Villèle**, Cochinchina, *Weißer Reis*. Roher Reis wird entschält, u. gebiecht durch Reiben zwischen rauhen Flächen u. mit einem die Fettstoffe lösenden Mittel (Trichloräthylen, Bzn., PAe. usw.) gemischt. (F. P. 604 504 vom 5/1. 1925, ausg. 6/5. 1926.) KAUSCH.

**André Eugène Adolphe Prosper Liot und Louis Adrien Macé**, Frankreich, *Pektinpräparat*. Man bringt mit Hilfe einer Fl., die Pektaseextrakte aus Pflanzen (Luzerne usw.) enthält eine Fl. zur Koagulation, die man durch Behandeln von Apfel- u. Birnenfleisch in Ggw. eines Erdalkalicarbonats erhält. Das erhaltene Prod. dient als Gelatinierungsmittel. (F. P. 604 529 vom 8/1. 1925, ausg. 6/5. 1926.) KAUSCH.

**Société anonyme des Anciens Établissements David Liebschütz et Venve J. Mathieu réunis**, Frankreich, *Würze für Nahrungsmittel*. Eine Mischung aus Butter, Olivenöl, Tomatenextrakt, Fleischextrakt, Salz u. W. verrührt man mit einer Abkochung aus Mohrrüben, Sellerieblättern, Petersilie, Knoblauch u. Citrone. (F. P. 601 719 vom 7/8. 1925, ausg. 6/3. 1926.) THIEL.

**Charles Brehier, Gaston Brehier und Ferdinand Pierre Jean**, Frankreich, *Herstellung von löslichem Kakao*. Man behandelt Kakaopulver mit proteolyt. Fermenten zum Löslichmachen der im Kakao enthaltenen Eiweißstoffe. (F. P. 601 199 vom 24/10. 1924, ausg. 24/2. 1926.) THIEL.

**Milk Oil Corporation**, Wilmington, übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., *Extraktion von Öl aus Milch*. Man trennt die Sahne von der Magermilch, wäscht erstere u. verd. sie mit W. u. erhitzt sie so lange auf 95° F, bis die Emulsion zerstört ist, koaguliert das Casein u. läßt das Öl an die Oberfläche steigen. Dann wird das h. Öl abfiltriert u. getrocknet. (A. P. 1 584 123 vom 2/3. 1923, ausg. 11/5. 1926.) KAU.

**Milk Oil Corporation**, Wilmington, Del., übert. von: **Charles E. North**, Montclair, und **Herbet B. Larner**, East Orange, N. J., *Öl und Casein aus Sahne*. Man kühlt die Sahne, kippt u. erhitzt sie auf eine Temp., die ausreicht, um das Fett zu schmelzen u. koaguliert den Käsestoff. Zu dem geschmolzenen Rahm setzt man soviel W., daß ein Prod. mit höchstens 20% Fett, entsteht. Hierauf läßt man die Mischung stehen, bis das Öl an die Oberfläche steigt u. der Käsestoff zu Boden sinkt. (A. P. 1 584 124 vom 19/2. 1924, ausg. 11/5. 1926.) KAUSCH.

**Milk Oil Corporation**, Wilmington, übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., *Milchöl aus saurer Sahne*. Die Sahne wird bis zum Austreiben des gesamten W. eingedampft, dann das abgeschiedene Öl abfiltriert. (A. P. 1 584 125 vom 5/4. 1924, ausg. 11/5. 1926.) KAUSCH.

**Milk Oil Corporation**, Wilmington, übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., *Emulgieren und Überführen von Fett in Sahne*. Das Fett wird geschmolzen zu einem Öl, zu diesem ein Emulgiermittel (entrahmte Milch) gesetzt u. das Ganze in einem Behälter gerührt. (A. P. 1 584 126 vom 27/1. 1925, ausg. 11/5. 1926.) KAU.

**Ravo-Rapid S. A.**, Schweiz, *Herstellung eines Nahrungsmittels aus Milch*. Die Milch wird getrocknet u. das trockene Milchpulver mit Fett, Käse u. gegebenenfalls vitaminreichen Stoffen, z. B. *Lebertran*, vermengt. (F. P. 604 090 vom 29/9. 1925, ausg. 28/4. 1926. D. Prior. 17/12. 1924 u. 9/1. 1925.) THIEL.

**Velweeta Cheese Co., Inc.**, übert. von: **Max O. Schaefer** und **Emil Frey**, Monroe, N. Y., *Behandlung von Käse*. Fester Käse wird in Stücke zerschnitten, gemahlen, in die Käsemasse unter teilweisem Vakuum Wasserdampf eingeführt, ohne ihn aber zu pasteurisieren, gerührt u. geformt. (Can. P. 255 578 vom 11/8. 1924, ausg. 17/11. 1925.) KAUSCH.

**W. P. M. Greleck**, St. Paul, Minnesota, *Tierfutter*. Man bringt 1000 Pfund Gerste od. dgl. 48—60 Stdn. in W. u. entfernt durch Aufspritzen des Prod. auf eine Fläche dieses von den Hülsen usw. Dann wird das Prod. zerkleinert u. hierauf werden 16,800 Pfund W. zugesetzt, u. hierauf auf 135—160° F. bis zur Überführung des Hauptanteils der Stärke in Maltose erhalten. Dann wird die Fl. abgezogen u. die Hülsen usw. in Mühlen gemahlen. Das so erhaltene pastöse Prod. wird in luftdichten Gefäßen nach Zusatz von 4—6% Milchsäure aufbewahrt. (E. P. 249 746 vom 9/9. 1925, ausg. 22/4. 1926.) KAUSCH.

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

**M. L. Wilson**, *Stückcarbonisierung*. Vf. bespricht die Carbonisierung im Stück, wobei besonders folgende Punkte zu beachten sind. Vor dem Eintauchen in die Säure muß das Stück sorgfältig gereinigt werden, besonders von Fett u. Seife, weil sonst später beim Färben Flecken entstehen. Die Säure muß gleichmäßig verteilt sein u. die überschüssige Säure sorgfältig entfernt werden. Die Stärke der Säure ist für jedes Stück vorher auszuprobieren u. durch Titration zu bestimmen. Die Stücke dürfen nach dem Ausringen nicht länger als 20—30 Min. stehen, da leicht Wanderung der Fl. eintritt. (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 109—10.) BRAUNS.

**Robert George Fargher** und **Lucy Higginbotham**, *Die chemische Analyse der Baumwolle*. XIII. *Reinigungsverluste*. (XII. BIRTWELL, vgl. S. 507.) Vff. untersuchen die Reinigungsverluste, die bei der Behandlung von Baumwolle mit NaOH, Kalk u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

eintreten; dabei wurde das Verh. einer Anzahl von typ. Baumwollen unter Standardbedingungen verglichen. Es wurden die Reinigungsverluste u. die chem. Eigenschaften (zurückgebliebenes Wachs, Absorption von Methylenblau u. Cu-Zahl) bestimmt u. ihr Aussehen verglichen. Es zeigte sich, daß beim Kochen mit NaOH die verschiedenen Arten von Baumwolle 6—9% an Gewicht verloren, davon kommen 3—4% auf Wachs, N-Verbb., Mineralsalze oder andere Verbb., die schon von k. W. oder k. verd. Mineralsäuren herausgel. werden. Der größte Teil wird schon beim Kochen unter gewöhnlichem Druck entfernt. Die Erhöhung der Konz. des Alkalis ist von ebenso großer Bedeutung wie die Erhöhung der Temp. Der Gewichtsverlust ist bei der Anwendung von Kalk geringer als bei der äquivalenten Menge NaOH u. entspricht bei 120° dem Verlust bei NaOH bei 100°. Mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ist der Verlust geringer als bei NaOH von äquivalenter Konz., die Entfernung von Wachs, reduzierten Substanzen u. gefärbten Verunreinigungen ist geringer, während die Absorption von Methylenblau oft nur wenig geringer ist. W. bei 120° entspricht in seiner Wrkg. einer NaOH bei 50°. Bei der Behandlung mit NaOH ist die Methylenblauabsorption ein qualitatives Maß des Gewichtsverlustes. Bei Temp. von 100—140° u. Konz. der NaOH von 0,5—3% ist die Absorptionskraft annähernd proportional dem Gewichtsverlust; die Abnahme der Methylenblauabsorption ist aber bei Baumwollen mit hohem Absorptionsvermögen größer. Für Kalk u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> trifft dies nicht ganz zu. Die Cu-Zahl als Maß für den Reinigungsgrad anzusehen, ist nur bei Temp. unter 100° zulässig. Die Entfernung von Wachs entspricht dem Reinigungsgrad. (Journ. Textile Inst. 17. T. 233—46.)

BRAUNS.

**Bodinus**, *Deutscher Seidenbau*. Vf. erörtert die Bedingungen u. Aussichten der Seidenraupenzucht in Deutschland. (Chem.-Ztg. 50. 445. Bielefeld.) JUNG.

**Rudolf Hopp, jr.**, *Umstellung einer Feinpapierfabrik auf Braunkohlenfeuerung und Abdampfverwertung und die hierdurch erzielte Ersparnis*. Der Umbau des Kesselhauses auf Braunkohlenfeuerung u. der Hauptdampfmaschine auf Gegendruck u. Zwischendampfentnahme für Heizung in einer Papierfabrik brachte eine jährliche Ersparnis von rund 78 000 Mark an Dampfkosten. (Die Wärme 49. 309—14. Birkesdorf b. Düren.)

NEIDHARDT.

**Jarl Enckell**, *Harzschwierigkeiten in der Papierfabrikation*. (Paper Industry 8. 279—83. — C. 1925. I. 1146.)

BRAUNS.

**D. S. Davis**, *Die Durchlässigkeit von Sulfitzellstoff*. Beschreibung eines prakt. App. zur Best. der Durchlässigkeitszahl nach WILLIAMS. Gearbeitet wird mit 0,4%<sub>ig</sub>. Ausschüttelungen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 631—33. Glens Falls [N Y.].) GR.

**Ugo Orlandi**, *Die Wiedergewinnung von abgepreßter Natronlauge aus den Alkalicelluloseverfahren*. Besprechung der bekannteren Verff. zur Entfernung der Hemicellulosen aus im Alkalicelluloseverf. benutzter NaOH. Am besten bewährt hat sich die Anreicherung durch Zugabe von festem NaOH mit oder ohne Zusatz von Persulfat oder durch Vermischen mit hochkonz. NaOH-Lsg. Eine techn. Einrichtung wird an der Hand einer Fig. beschrieben. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 27. 235—37. Rom.)

GRIMME.

**F. Kiefer**, *Über die Betriebskontrolle im Rohcelluloidbetrieb*. (Forts. v. Kautschuk 1926. 73; C. 1926. I. 3368.) (Kautschuk 1926. 96—98. Elz b. Limburg.) EVERS.

**A. Bahls**, *Die Herstellung kastenförmiger Gegenstände aus Celluloid*. (Gummi-Ztg. 40. 2061—63.)

EVERS.

**Robert Hazard**, *Die Erscheinung des Reifens der Viscose vom chemischen Gesichtspunkt aus*. Vf. bespricht die Ergebnisse der Unterss. von LEUCHS (Chem.-Ztg. 47. 801; C. 1924. I. 263; Kunstseide 7. 286; C. 1926. I. 2415) u. G. DE WYSS (S. 134) u. kommt zu dem Schluß, daß das Reifen der Viscose ein rein chem. Vorgang ist. (Rev. gén. des Matières plastiques 2. 283—91.)

BRAUNS.

**Leonardo Cerini**, *Reinigung von bei der Viscoseherstellung abfallender Natronlauge*. Beschreibung einer industriellen Anlage zur Reinigung von NaOH durch Osmose in kontinuierlichem Betriebe. Als Dialysiermembranen dienen in großen Batterien montierte Baumwolltücher. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 8. 227—35. Castellanza.) GR.

**Maurice Deschiens**, *Eigenschaften und Analysen von Celluloseacetaten*. (Vgl. Rev. des produits chim. 29. 5. 37; C. 1926. I. 2521.) In Fortsetzung seiner Arbeit bespricht Vf. die Eigenschaften, den Feuchtigkeits- u. Aschengehalt u. die Löslichkeit von Celluloseacetaten in direkten u. indirekten Lösungsm. Letztere sind solche, in denen sich Celluloseacetate nur bei Ggw. von A. oder Bzl. lösen. Weiter folgt eine Übersicht über Lösungsmittelgemische für Acetylcellulose. (Rev. gén. des Matières plastiques 2. 291—96.) BRAUNS.

**P. Martell**, *Der Kork und seine Herstellung*. Besprechung der Gewinnung des Korkes als Rohmaterial u. dessen Sortierung, u. der Verarbeitung zu Korken. (Dtsch. Essigind. 30. 162—63. 172—73.) RÜHLE.

**Franz Noziczka**, *Über das Verhalten von Triolin und Linoleum als Fußbodenbelag hinsichtlich der Abgabe von gesundheitsschädlichen Substanzen an die Raumluft*. 1. Triolin (I) wird bei 60° weich, bei 100° treten Blasen auf, bei 120° verfärbt sich die M., bei 140° zers. sie sich unter Entw. von Rauch; bei Temp. unter 130° schreitet die durch örtliches starkes Erhitzen eingeleitete Zers. des Triolinfußbodenbelages nicht weiter fort. Linoleum (II) kann ohne tiefgreifende Veränderungen bis 170° erhitzt werden. — 2. Bei Anzünden von I u. Verbrennen mit Flamme wie auch beim Verglimmen desselben (Zers. bei 140°) entstehen CO<sub>2</sub>, CO, Oxyde des N u. HCN, die beiden letzten in beachtenswerten Mengen, bei Verbrennen von II entsteht, bezogen auf gleiches Gewicht, neben CO<sub>2</sub> nur ca. 1/2 so viel CO als bei I, keine N-Oxyde u. keine HCN. Tierverss. bestätigten, daß nach Verbrennen von I die Raumluft giftiger ist als nach dem von II. Bis 50° spaltet I keine N-Oxyde oder höchstens Spuren ab, bei 85° geringe, aber meßbare Mengen. — 3. Bei 25—33° zeigten Versuchstiere in mit I ausgekleideten Räumen auch nach 7-tägigem Aufenthalt keinerlei Gesundheitsschädigungen. — Danach scheinen, Gleichmäßigkeit von I vorausgesetzt, Einwände gegen die Verwendung desselben als Fußbodenbelag in gewöhnlichen Wohn- u. Schlafräumen wegen angeblich zu erwartender ungünstiger Beeinflussung der Raumluft prinzipiell nicht berechtigt, wohl aber ist in Räumen mit erhöhter Brandgefahr erhöhte Vorsicht am Platze. (Arch. f. Hyg. 97. 47—81. Wien, Univ.) SPIEGEL.

—, *Casein und seine Verwendung in der Industrie*. Zusammenfassende Darst. mit Übersicht über die Patentliteratur unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse Kanadas. (Chemistry and Ind. 44. 986—95. 1009—11. [1925].) JUNG.

**G. P. Genberg** und **T. Jonsson**, *Roe's Chlorzahl und ein Vergleich derselben mit dem Prozentgehalt an Lignin, nach einer modifizierten Halse-Methode bestimmt*. Nach einer Beschreibung des von ROE (Paper Trade Journ. 1924. 43; C. 1925. I. 785) konstruierten App. zur Best. der Cl-Zahl u. seiner Anwendung, beschreibt Vf. eine modifizierte Ligninbestimmungsmethode von HALSE, die darin besteht, daß 1 g Zellstoff mit 5 cem 38%ig. HCl u. 10 cem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach Umschütteln 1 Stde. bei 40° u. über Nacht bei Zimmertemp. aufbewahrt wird, dann nach dem Verdünnen auf 1 l 1 Stde. am Rückfluß gekocht wird, das ungel. Lignin abgesaugt u. bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Ein Vergleich der Cl-Zahlen mit den gefundenen Ligninwerten zeigt gute Übereinstimmung. (Paper Trade Journ. 82. No. 22. 50—51.) BR.

**Carlo Sandoz** und **Giulio Tocco**, *Die Herstellung von künstlichen Fasern nach dem Viscoseverfahren*. (Vgl. Giorn. di Chim. ind. ed appl. 8. 69; C. 1926. I. 3506.) Zusammenstellung der erprobten Verff. zu mkr., chem. u. physikal. Unterss. von Cellulose. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 8. 183—89.) GRIMME.

**A. Rechberg Ges. und G. Braun Ges.**, Hersfeld, Nassau, *Entfetten von Textilstoffen* mit Hilfe von *Methylenchlorid*, z. B. von Rohwolle in einem sich drehenden Extraktionsapp. Nach Abziehen der Fettslg. läßt man W. von 50° durch den Heizmantel des App. hindurchgehen u. läßt letzteren sich langsam drehen. Durch Vakuum wird das Lösungsm. entfernt. (E. P. 249 496 vom 2/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 18/3. 1925.) KAUSCH.

**D. Gestetner Ltd.**, London, übert. von: **Richard Lant**, Wien, *Schablone*. Man imprägniert ein offenes poröses Material mit einer wss. Lsg. von Eiweiß u. nicht hygroskop. Stoffen (Ammoniumstearat u. -oleat), worauf das Eiweiß koaguliert u. das ganze getrocknet wird. (A. P. 1 584 951 vom 16/11. 1922, aug. 18/5. 1926.) KAUSCH.

**J. Benda**, Prag, *Wachsen und Schmieren von Nähfäden*. Man imprägniert die Fäden, die hauptsächlich zum Nähen von Schuhwerk auf der Schuhmaschine dienen sollen, mit einer Lsg. von Celluloid oder anderen Cellulosederivv. in Aceton oder an einem anderen Lösungsm., zusammen mit harzigen Stoffen, wie Kolophonium, Pech, Paraffin, Stearin, Guttapercha, Talg u. Ölen, wie Ricinusöl, Leinöl. Die Fäden werden luftdicht aufbewahrt u. kurz vor dem Gebrauch oder vor dem Eintritt in die Maschine der Einw. von Lösungsmitteldämpfen ausgesetzt, an Stelle des Acetons kann man Ameisensäuremethylester oder Amylacetat verwenden. (E. P. 246 345 vom 16/10. 1924, aug. 18/2. 1926.) FRANZ.

**Vultex Limited**, St. Helier, Kanalinseln, *Herstellung kautschukhaltiger Fasermassen*. (D. R. P. 426 895 Kl. 39b vom 16/2. 1924, aug. 20/3. 1926. — C. 1924. II. 2303.) FRANZ.

**Färberei & Appreturgesellschaft vorm. A. Clavel & F. Lindenmeyer**, Basel, Schweiz, *Behandeln von erschwelter Seide*. Um die Haltbarkeit der erschwerten Seide zu erhöhen, behandelt man sie während oder nach dem Färben oder beim Appretieren mit alkal. reagierenden Fl., wie Lsgg. von NH<sub>3</sub>, Trinatriumphosphat, Borate, organ. Basen usw. Die üblichen Schutzmittel, wie Thiosulfate, Formaldehydbisulfid, Hydroxylamin, Hydrochinon, oder Thioharnstoffe, können außerdem verwendet werden. (E. P. 244 282 vom 6/1. 1925, aug. 7/1. 1926. F. P. 602 712 vom 13/12. 1924, aug. 25/3. 1926.) FR.

**Köln-Rottweil A.-G. und E. Opfermann**, Berlin, *Bleichen von Cellulose*. Das Bleichen erfolgt mit Hypochloriten bei Ggw. geringer Mengen von Alkalien oder alkal. Erden (etwa 1%). (E. P. 234 454 vom 19/3. 1925, Auszug veröff. 15/7. 1925. Prior. 22/5. 1924.) THIEL.

**Nathan Sulzberger**, New York, *Asbestpapier*. Asbestbrei wird mit einem kolloiden anorgan. Bindemittel, wie kolloidem Aluminiumsilicat oder BaSO<sub>4</sub>, oder mit einem organ. Bindemittel versetzt u. geformt. Bei Verwendung eines organ. Bindemittels wird das, zweckmäßig noch ein Oxydationsmittel, wie NaNO<sub>3</sub>, enthaltende Erzeugnis zwecks Zerstörung des organ. Stoffes oxydierend geglüht. Das erhaltene Asbestpapier dient als Wärmeisolator, zur Herst. *feuersicherer Gewebe* oder Geräte, vornehmlich aber als *Zigarettenpapier*. (A. P. 1 581 619 vom 18/8. 1921, aug. 20/4. 1926.) KÜH.

**Alfred I. Cone**, New York, *Sicherheitspapier*. Man imprägniert Papier mit Mercurosulfanilat u. Sulfanilinsäure oder einem l. Salz dieser. (A. P. 1 584 850 vom 6/5. 1925, aug. 18/5. 1926.) KAUSCH.

**Stavros F. Peterson**, New London, Connecticut, *Gefriersalz*. Papierblätter werden mit NaCl überzogen, indem man es durch ein Bindemittel darauf befestigt. (A. P. 1 584 891 vom 17/10. 1923, aug. 18/5. 1926.) KAUSCH.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kuno Franz**), *Herstellung farbig gemusterter Papiere* durch Einw. faltig gemusterter oder mit erhabenen Musterungen oder Unterbrechungen versehener Körper auf gefärbte Papierflächen, dad. gek., daß mittels dieser Körper Lsgg. von Ätzmitteln aufgetragen werden, die gleichzeitig gegen die Ätzmittel widerstandsfähige Farbstoffe in Lsg. oder Suspension

u. gegebenenfalls auch Bindemittel enthalten. (D. R. P. 426 665 Kl. 75 c vom 30/11. 1924, ausg. 15/3. 1926.) FRANZ.

**Société d'Études et d'Applications pour le Progrès de l'Industrie Résinière**, Frankreich, *Herstellung von Halbstoff aus Holz*. Das Holz wird mit Lsgg. von Alkalien, Alkali- oder Erdalkalisalzen k. oder in der Wärme getränkt. Die Fasern werden hierdurch gelockert, so daß z. B. nach 50-tägiger Einw. von 1%iger NaOH in der Kälte nur noch ein Drittel oder bei 170° mit 1%ig. Sodalsg. nur die Hälfte der sonst erforderlichen Kraft für die mechan. Aufbereitung nötig ist. (F. P. 603 953 vom 8/8. 1925, ausg. 27/4. 1926.) THIEL.

**Hans Eberhardt**, Aschaffenburg, *Kühler für heiße Gase, vorzugsweise für SO<sub>2</sub>-Gase in Sulfitzellstofffabriken*, dad. gek., daß in einem außen gekühlten u. durch rings in W. tauchende Deckel abgedeckten Gasdurchströmungskasten eine Reihe von Kühlwasser durchflossene, mit abwechselnd äußeren oder inneren Gasdurchgängen versehene Prallplatten mit Zwischenräumen lose, z. B. zwischen Leisten eingesetzt sind. (D. R. P. 428 219 Kl. 55 b vom 29/4. 1924, ausg. 28/4. 1926.) OELKER.

**Carl G. Schwalbe**, Eberswalde, *Verkohlung der organischen Bestandteile von Sulfitzellstoffablauge*. (D. R. P. 428 206 Kl. 10 a vom 31/1. 1924, ausg. 26/4. 1926. — C. 1925. I. 2520.) OELKER.

**G. Leysieffer**, Troisdorf b. Köln a. Rh., Deutschland, *Gegenstände aus Celluloid*. Dünne, etwa 0,5 mm starke Schichten von Celluloid, aus denen der größte Teil der flüchtigen Lösungsmm. entfernt worden ist, werden durch Pressen in der Wärme vereinigt; die noch vorhandenen geringen Mengen flüchtiger Lösungsmm. werden durch kurzes Erwärmen auf höhere Temp. entfernt. (E. P. 245 420 vom 13/11. 1925, Auszug veröff. 24/2. 1926. Prior. 30/12. 1924.) FRANZ.

**Pathé Cinéma (Anciens Établissement Pathé Frères)**, Seine, Frankreich, *Celluloidartige Massen*. Als Plastizierungsmittel verwendet man Phosphinderivv., wie *Mono-, Di- oder Triphenylphosphin, Tetraphenylphosphoniumsalze, Diäthyl- oder Diphenyläther der Phosphenylsäure*; man vermischt z. B. 4 Teile Celluloseacetat mit 1 Teil des Diäthylesters der Phosphenylsäure; die Phosphinderivv. setzen gleichzeitig die Entflammbarkeit herab. (F. P. 603 840 vom 29/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) FRANZ.

**Eberhard Meyer**, Troisdorf b. Köln a. Rh., und **Walther Clasen**, Köln a. Rh., *Herstellung von plastischen, celluloid- oder kautschukartigen Massen oder von Lacken*. (D. R. P. 428 058 Kl. 39 b vom 18/10. 1922, ausg. 24/4. 1926. — C. 1926. I. 1743.) FR.

**Wilhelm Helmut Schweitzer**, Heidelberg, *Oxydation (Chlorierung) tierischer Textilgebilde, wie Wolle, Seide u. dgl.*, 1. dad. gek., daß diese Gebilde bei höheren Temp. oder in der Kälte mit einer Lsg. des Na-Salzes des p-Toluolsulfochloramids über die Menge von 1% vom Gewicht der Fasern hinaus behandelt werden; — 2. dad. gek., daß vor dem p-Toluolsulfosäurechloramid eins der bekannten Oxydationsmittel, wie NaOCl, zur Anwendung gelangt. (D. R. P. 430 109 Kl. 29b vom 21/5. 1924, ausg. 9/6. 1926.) KAUSCH.

**Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.**, Elberfeld, *Herstellung von Spinnbädern für Rohviscose zwecks Herstellung von Kunstseide*, darin bestehend, daß statt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> allein im Kern sulfurierte aromat. KW-stoffe oder deren Derivv., gegebenenfalls in Form ihrer Salze in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet werden, wobei mit fast gleichem Erfolge sowohl verhältnismäßig frische wie weit gereifte Viscose verwendet werden kann. (D. R. P. 430 358 Kl. 29b vom 20/5. 1919, ausg. 15/6. 1926.) KAUSCH.

**William Porter Dreaper**, London, *Viscosekunstseide u. dgl.* Das Fällbad enthält 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 7—14% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etwa 5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Fäden werden mit einer Geschwindigkeit von 50 m in der Minute oder mehr abgezogen. (A. P. 1 583 534 vom 18/10. 1923, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

**W. Schulz**, Lichterfelde-West, *Kunstseide*. Beim Aufspulen der Kunstseide wird das Prod. durch ein Führungsrohr durch einen Flüssigkeitsstrahl, am besten

Fällfl., auf die Spule geleitet. (E. P. 249 490 vom 23/2. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 17/3. 1925.) KAUSCH.

**Alberto Fassini**, Italien, *Trocknen von Kunstfäden* (Kunstseide aus Cellulose-lsgg.). Man unterwirft die gewaschenen u. entschweiften Fäden der Einw. eines schnellen, großen Luftstromes. (F. P. 604 958 vom 22/10. 1925, ausg. 17/5. 1926. It. Prior. 23/10. 1924.) KAUSCH.

**British Enka Artificial Silk Co., Ltd.**, London, übert. von: **N. V. Nederlandse Kunstzijdefabriek**, Arnhem, Holland, *Kunstfäden usw.* Beim Viscosever-spinnen wird dem sauren Fällbad ein Salz eines zweiwertigen Metalles (außer Zn), dessen Sulfid in Ggw. einer Säure nicht gefällt wird ( $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ), zugesetzt. (E. P. 248 750 vom 2/3. 1926, Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 5/3. 1925.) KAUSCH.

**L. Mostny**, Linz a. d. Donau, Österreich, *Künstliche Schwämme*. Man ver-mischt *Viscose*, der gegebenenfalls faserige Stoffe zugesetzt sein können, mit einem l. oder schmelzbaren Stoff, wie Natriumsulfat, u. behandelt dann mit Dampf. (E. P. 245 049 vom 3/11. 1925, ausg. 21/1. 1926. Prior. 25/2. 1925.) FRANZ.

**Courtaulds Ltd.**, London, *Herstellung von Fäden, Bändern, Filmen u. dgl., aus Celluloseätherlösungen*. (D. R. P. 430 009 Kl. 29b vom 22/10. 1924, ausg. 5/6. 1926. E. Prior. 5/1. 1924. — C. 1926. I. 1472.) KAUSCH.

**V. Plinatus**, Paris, *Gelatinieren von Celluloseestern*. Man behandelt Cellulose-ester, wie Nitrocellulose, Celluloseacetat, auf der Knetmaschine mit W., bis sie mehr als 18% W. aufgenommen haben, dann gibt man ein unverdünntes Butyrin zu, das Prod. kann geknetet, gewalzt u. gepreßt werden. (E. P. 246 272 vom 4/12. 1924, ausg. 18/2. 1926.) FRANZ.

**Henry Dreyfus**, London, *Celluloseacetat*. Man behandelt Zellstoff wie Sulfit-, Natron- oder Sulfatzellstoff, mit verd. unter 3%ig. Alkalilsgg., wie Ätzalkalien, Alkali-carbonaten, Bariumhydroxyd, Natriumaluminat oder -zinkat, Ammoniak, Methyl-amin usw., in der Wärme; bei Anwendung stärkerer Konzentrationen muß die Be-handlung bei niedriger Temp. stattfinden, eine Mercerisation der Cellulose ist zu ver-meiden; durch diese Behandlung sollen die Lignocellulose, Pentosane, Harze usw. völlig entfernt werden. Hierauf wird mit verd. Essigsäure oder Eg. behandelt u. dann acetyliert. (E. P. 249 173 vom 25/9. 1924, ausg. 15/4. 1926.) FRANZ.

**British Celanese Ltd.**, London, und **American Cellulose & Chemical Mfg. Co., Ltd.**, New York, V. St. A., *Formbare Pulver aus plastischen Massen*. Fein pul-verisierte Cellulose-derivate werden mit einem Erweichungsmittel, einem die Cellulose-derivv. nicht lösenden Verdünnungsmittel u. W. vermischt u. hierauf das W. u. das Verdünnungsmittel verdampft; als Erweichungsmittel kann man hochsd. Lösungsmm. oder Plastizierungsmittel verwenden, während des Mischens können Füllmittel, Farb-stoffe, Harze usw. zugesetzt werden. Man vermischt z. B. 100 Teile fein gemahltes Celluloseacetat mit der gleichen Gewichtsmenge W. u. gibt hierzu eine Lsg. von 30 Teilen Triacetin in 100 Teilen Bzl., nach zweistd. Mischen wird das Lösungsm. u. das W. verdampft u. das Pulver getrocknet; das Pulver kann in der Wärme unter Druck geformt werden. (E. P. 249 600 vom 24/12. 1924, ausg. 22/4. 1926.) FRANZ.

**Casanin A.-G.**, Luzern, *Bindemittel aus Casein*. Casein wird mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u. in-differenten Pulvern gemischt. (70 g Casein, 15 g Kreide, 15 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) (Schwz. P. 114 287 vom 8/1. 1925, ausg. 16/3. 1926.) THIEL.

**Edward F. Higgins**, V. St. A., *Herstellung von künstlichem Perlmutter oder anderen glänzenden Stoffen*. In einer Mischvorr. wird eine Celluloidpaste mit einem Überschuß an Lösungsm. u. dem gewünschten Pigment, wie Fischschuppen, geknetet, nach dem Entfernen des Lösungsm. wird die Mischung unter Erwärmen einem Druck von 70 bis 140 kg auf 1 qcm ausgesetzt, der Druck wird allmählich auf 140—280 kg gesteigert, die Mischung wird dann durch eine erwärmte Metallöffnung, die eine große Länge u. sehr kleine Breite besitzt, gepreßt, beim Durchgang durch den Schlitz werden die dünnen

Blättchen poliert u. die Pigmentteilchen gleichgerichtet, die Blättchen werden dann zerschnitten, übereinander gelegt u. bei etwa 83—93° einem Druck von 50—84 kg auf 1 qcm ausgesetzt, der Block wird in Stücke von der gewünschten Größe zerschnitten. (F. P. 592 906 vom 2/1. 1925, ausg. 12/8. 1925. E. P. 247 717 vom 14/1. 1925, ausg. 18/3. 1926.)

FRANZ.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

**Schmolke**, *Die Bedeutung der Thermochemie für die Wärmetechnik*. Die thermochem. Theorien sind wichtige Hilfsmittel bei Festsetzung des Heizwertes der Brennstoffe, bei Berechnung der Arbeitsfähigkeit der Brennstoffe u. bei Erforschung der Vorgänge, die sich bei hohen Drucken u. Temp. im Verdampfer abspielen. (Die Wärme 49. 343—46. Berlin.)

NEIDHARDT.

**P. Pawlowitsch**, *Über das Verbrennen von feuchtem Heizmaterial*. Vf. bespricht die Bedingungen, bei denen feuchtes Heizmaterial, insonderheit ausgelaugte Gerbmittel der Extraktfabriken — mit Vorteil verbrannt werden kann. Es sind dazu besonders konstruierte Heizvorr. notwendig, von denen die vom Vf. konstruierte Feuerung näher beschrieben wird. (Faucerungstechnik 14. 165—69. 180—82. Taganrog.)

**A. G. Fieldner**, *Tieftemperaturverkokung von Kohle*. Kurze Beschreibung des GREENE-LAUCKS-Prozesses in feststehenden Horizontalretorten mit innerem schneckenartigen Rührwerk u. der deutschen Drehöfen von FISCHER u. THYSSEN. (Amer. Gas Journ. 124. 426—28.)

WOLFRAM.

**Arthur D. Little**, *Die Romantik der Kohle*. Sammelbericht über die Theorien der Entstehung von Kohle, Graphit u. Diamant, ihre Gewinnung u. Verarbeitung, sowie ihre Zusammenhänge mit Naturgas u. Petroleum. (Ind. and Engin. Chem. 18. 444—51. Cambridge [Mass.].)

GRIMME.

**Fritz Hofmann**, *Probleme der Kohlenforschung*. Vortrag. (Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinstit. d. Kaiser Wilhelm-Ges. 2. 218—34. 1925. Sep.)

**Franz Fischer** und **Albert Jaeger**, *Über die Reduktion des Kohlenoxyds mit Wasserstoff im kalt-warmen Rohr an einer erhitzten Eisenspirale*. In einem Eisenaufoklaven, der in kaltem W. stand u. in dem eine Spirale aus Fe-Draht elektr. zum Glühen erhitzt wurde, befand sich ein Gasgemisch von 15% CO<sub>2</sub>, 23% CO, 56% H<sub>2</sub> unter 120—150 Atm. Es entstand unter Verminderung des Druckes auf 70—80 Atm. ein Gas der Zus. ca. 9% CO<sub>2</sub>, ca. 40% CO, 22—29% H<sub>2</sub>, 15—19% C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>. Außerdem hatte sich W. mit starkem CH<sub>2</sub>O-Gehalt (Carbazol-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Rk.) gebildet u. etwas fester C an der Spirale abgeschieden. Wurde die Spirale vorsichtiger erhitzt (auf ca. 620°), so verschwand der H<sub>2</sub> fast vollständig, es entstanden größere Mengen gesätt. KW-stoffe, viel freier C u. eine sauer reagierende, wss. Fl., die CH<sub>2</sub>O enthielt. Der gleiche Versuch mit einer mit Alkali bestrichenen Eisenspirale hatte kein wesentlich anderes Ergebnis; die CH<sub>2</sub>O-B. schien geringer zu sein. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 68—74. 1925. Sep. Mülheim-Ruhr.)

Frhr. v. WANGENHEIM.

**Hans Tropsch**, **Albert Schellenberg** und **Alexander v. Philippovich**, *Versuche über die Beeinflussung der Reduktion des Kohlenoxyds*. Die CH<sub>4</sub>-B. aus 1 CO + 3 H<sub>2</sub> am Ni-Kontakt, die sonst bei 240—250° quantitativ erfolgt, wurde durch Beimengung von NH<sub>3</sub> zum Gas stark herabgesetzt. CH<sub>2</sub>O u. Hexamethylentetramin bildeten sich nicht. Nur 13% CH<sub>4</sub> sowie 15% CO, 64% H<sub>2</sub> u. 8% N<sub>2</sub> waren im Endgase vorhanden. An einem alkalisierten Ni-Kontakt wurden aus demselben Ausgangsgase bei 400° u. gewöhnlichem Druck 53% CH<sub>4</sub> u. 1,1% ungesätt. KW-stoffe gebildet. Fl. Reaktionsprodd. konnten außer H<sub>2</sub>O nicht festgestellt werden. Am nichtalkalisierten Ni-Kontakt fand die gleiche Rk. statt, nur entstanden keine ungesätt. KW-stoffe. Ein Gemisch von gleichen Mengen CO u. H<sub>2</sub> schied bei 400° am alkalisierten Ni viel C aus. Das Endgas enthielt bei schwacher Alkalität des Kontaktes 27% CO<sub>2</sub>, 2% CO, 26% H<sub>2</sub> u. 45% CH<sub>4</sub>, bei stärkerer Alkalität 11% CO<sub>2</sub>, 29% CO, 50% H<sub>2</sub>,

9% CH<sub>4</sub>. Bei Verbrennung des gebildeten CH<sub>4</sub> über CuO u. getrennter Wägung des resultierenden CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O ergab sich am alkal. u. am neutralen Kontakt ein Gehalt des CH<sub>4</sub> an 1,5% höhere Homologen, berechnet auf C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Aus CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> entstand bei 400° an neutralem Ni ein Gas von 10% CO<sub>2</sub>, 42% H<sub>2</sub>, 48% CH<sub>4</sub>, an alkalisiertem Ni von 7% CO<sub>2</sub>, 70% H<sub>2</sub>, 23% CH<sub>4</sub>. Die Prüfung auf CH<sub>3</sub>OH verlief bei allen Verss. negativ. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle 7. 63—67. 1925. Sep. Mülheim, Ruhr.) v. WAN.

**Georg Weißenberger**, *Studien über Gaswaschung*. Verwendung von Tetralin zur Auswaschung von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> aus dem Gase. Beschreibung der Versuchsanlage auf einer mitteldeutschen Kokerei u. ausführliche Mitteilung der mit Tetralin u. vergleichsweise mit Teerwaschöl erzielten Ergebnisse. (Gas- u. Wasserfach 69. 493—96. Wien.) WOLFRAM.

**Gwosdz**, *Über die Schachtausmauerung bei Gasgeneratoren*. An Hand von Abbildungen werden neuere Ausführungen von Schachtausmauerungen besprochen. (Feuerfest 2. 45—49.) NEIDHARDT.

**F. Muhlert**, *Neue Apparate für die Gasindustrie*. Der Ströder-Wäscher ist ein App., in welchem durch rasch umlaufende, in Waschfl. tauchende Scheiben feine Schleier der Waschfl. erzeugt werden, durch welche das zu reinigende Gas hindurchgehen muß. Die Allgemeine Vergasungsges. hat einen Gaskühler mit Wärmerückgewinnung gebaut. Beide App. werden durch Abbildungen erläutert. (Apparatebau 38. 106—07. Göttingen.) NEIDHARDT.

**E. Palkowsky und K. d'Huart**, *Die Wrasenrückführung bei der Feuergastrocknung von Rohbraunkohle*. Bei Trockentrommeln zum Trocknen von Rohbraunkohle wird ein Wärmegewinn erzielt dadurch, daß man einen Teil des Wrasen zurückführt u. zur Abkühlung der Feuergase verwendet, die bisher gewöhnlich mit Zusatzluft gekühlt wurden. (Die Wärme 49. 415—16. Berlin.) NEIDHARDT.

**E. Rammler**, *Kohlenstaubfeuerung und hygroskopische Eigenschaften der Braunkohle*. Vf. untersuchte verschiedene Kohlenstaubarten — verschieden nach Herkunft u. Feinheitsgrad — bei verschiedener Temp. u. verschiedenem Luftfeuchtigkeitsgehalt auf ihre Aufnahmefähigkeit von Feuchtigkeit aus der Luft u. findet, daß der sogenannte hygroskop. Punkt — d. h. der Zustand, in welchem Feuchtigkeit aus der Luft weder aufgenommen noch abgegeben wird — weniger von der Art der Kohle — Zus. u. Feinheitsgrad — als durch die Temperatur- u. Feuchtigkeitsverhältnisse der Luft beeinflusst wird. Er folgert daraus, daß Kohle, die unter dem hygroskop. Punkt getrocknet ist, bei entsprechenden Maßregeln gefördert, gemahlen u. gelagert werden kann, ohne daß erhebliche Mengen Feuchtigkeit aufgenommen werden können. (Arch. f. Wärme-wirtsch. 7. 159—66. Freiberg.) NEIDHARDT.

**A. Faber**, *Ein italienischer Großraumgaser für Torf und Braunkohle*. Beschreibung mit Abbildungen eines italienischen Großraumgasers für Torf- u. Braunkohle von 3—5 t. stündlicher Durchsatzfähigkeit. Die Ein- u. Ablassorgane werden durch Preßwasser betätigt. Zum Schluß werden Analysen, Gasausbeuten, Wärmebilanz u. Wirkungsgrade der Vergasung von Torf u. Braunkohle angegeben. (Feuerungstechnik 14. 189 bis 91. 202—04. Leipzig.) NEIDHARDT.

**Robert E. Wilson und H. G. Schnetzler**, *Einwirkung von Druck und Temperatur auf das Totalvolumen von teilweise verdampftem, mittelkontinentalem Rohöl*. Mittelkontinentales Rohöl enthält stets gewisse Mengen von W. Den Gehalt an letzterem kann man prakt. durch Messen des Druckes feststellen, welcher beim Erhitzen auftritt. So zeigte ein vollständig wasserfreies Rohöl bei 300° F. u. 40 Pfund Druck eine Expansion von ca. 15%, während ein Rohöl mit 1,75% W. unter gleichen Bedingungen eine Expansion von 1100% aufwies. Einzelheiten im Original. (Ind. and Engin. Chem. 18. 523—25. Whiting [Ind.]) GRIMME.

**St. Reiner**, *Über die Angreifbarkeit von Metallen durch Isolieröl-Harzmasse*. Einleitend gibt Vf. einen kurzen Überblick über die Frage des Veraltens der Isolier- u.

*Schalteröle.* Um die Angreifbarkeit von Metallen durch Isolieröl-Harzmasse, welche in der Kabelindustrie in größeren Mengen angewandt wird, bezw. eine Verschlechterung durch dieselbe festzustellen, wurden drei Versuchsreihen durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurden Isolieröl-Harzmassen verschiedener Konz. ohne Metallberührung 560 Stdn. bei 100° Temp. in geschlossenen Gefäßen geschüttelt. Bei allen Proben verminderte sich der Wassergehalt der M. Die SZZ. blieben unverändert. In der zweiten Versuchsreihe hat Vf. M. von verschiedenen Konz. mit Pb u. Cu u. in der dritten Versuchsreihe Fe-Streifen 560 Stdn. bei 100° Temp. geschüttelt. Die Ergebnisse zeigten, daß bei den sämtlichen Proben die SZZ. stiegen, die Wassergehalte sich verminderten u. beim Pb bis 0,97, beim Cu 0,38 u. beim Fe 2,06% in die Lsg. gegangen ist. Ein Kontrollvers. mit Fe über 700 Stdn. bestätigte die obigen Fe-Verluste. Es schien ein Gleichgewicht entstanden zu sein. Der Wassergehalt der M. ist als ein Oxydationsmittel anzusehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 588—91. Duisburg.) REINER.

**W. C. Wilharm**, *Die Rolle der Schlüpfrigkeit bei technischen Schmierungen.* Das Wesen der Schmierung, der Einfluß u. die Natur der Schlüpfrigkeit werden näher besprochen. Zur Best. der Schlüpfrigkeit benutzt Verf. einen prakt. App., der in der Hauptsache aus einer Bronzeplatte mit aufgeschliffenem Stahlschlitten besteht. Man mißt damit die Reibung bei aufgetragenem Schmiermittel. In mehreren Tabellen die erhaltenen Werte für die verschiedenen Rohöle. (Ind. and Engin. Chem. 18. 463—67. East Pittsburgh [PA.]) GRIMME.

**M. V. Dover**, *Vergleich der Schmierkraft von Ölen mit einigen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften.* Von 3 verschiedenen Mineralölen u. von Olivenöl wurden Jodzahl, SZ., Flammpunkt, D., Viscosität, Oberflächenspannung, Zwischenflächenspannung (Öl + W.) u. Wirksamkeit als Schmiermittel bestimmt. Olivenöl ist ein besseres Schmiermittel als Mineralöle, was auf der höheren Jodzahl u. SZ., sowie niedrigeren Zwischenflächenspannung beruht. Höhere Jodzahl bewirkt besseres Haften auf den Schmierflächen. Bei Mineralölen konnte kein Zusammenhang zwischen Jodzahlhöhe u. Schmiereffekt festgestellt werden, weil die Unterschiede in der Jodzahl zu gering sind. (Ind. and Engin. Chem. 18. 499—501. Columbia [Mo.]) GR.

**L. W. Parsons** und **G. R. Taylor**, *Schmierungswert als Beziehung zu gewissen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Öle.* Zur Best. des Schmierungswertes muß man die Oxydationszahl u. die Emulgierungskraft des betreffenden Öles kennen. Es soll möglichst schlüpfrig sein, soll bei niedrigen Temp. noch genügende Fl. zeigen. Automobilöle werden am besten plastometr. geprüft. Prakt. App. im Original. (Ind. and Engin. Chem. 18. 493—96. Bayonne [N. J.]) GRIMME.

**F. L. Koethen**, *Die Rolle des Graphits bei der Schmierung.* Exakte Unters. ergaben, daß Graphit ein längeres Zusammenhalten des Ölfilms bewirkt u. in gerissenen Filmen die Reibung verringert u. somit das Schleifen von Metall an Metall auf ein Minimum reduziert. (Ind. and Engin. Chem. 18. 497—99. Niagara Falls [N. Y.]) GR.

**A. E. Becker**, *Oberflächenwirkung und Schmierung mit flüssigem Überzug. Einige Überzugsdickenmessungen.* Angaben zur Berechnung der Schmierwrkg. aus der Dicke der Schmierschicht, der Belastung, der Umdrehungszahl u. der Viscosität des Schmiermittels. (Ind. and Engin. Chem. 18. 471—77. Elizabeth [N. J.]) GRIMME.

**E. G. Gilson**, *Einige kleine Erfahrungsfaktoren, welche die Schmierung beeinflussen.* Veränderungen in der Reibung können nicht durch Änderung der Viscosität des Schmiermittels ausgeglichen werden. Von großem Einfluß ist, daß durch das Schmiermittel in dem Lager eine nicht oxydierende Atmosphäre gebildet wird, wodurch chem. Rkk. u. ungewollte Erwärmungen vermieden werden. Sehr wichtig ist auch der völlige Ausschluß von W. (Ind. and Engin. Chem. 18. 467—70. Schenectady [N. Y.]) GR.

**S. W. Sparrow** und **J. O. Eisinger**, *Schmierungsdaten aus gemeinschaftlichen Schmieröluntersuchungen.* Bericht über den Ausfall von an mehreren Vers.-Stationen

angestellten Unterss. von Schmierölen. Zahlreiche Tabellen im Original. (Ind. and Engin. Chem. 18. 482—85. Washington [D. C.]) GRIMME.

**Fred Norton und Ralph R. Matthews**, *Ein Problem der Dieselmotorschmierung*. Der geringe Verbrauch an Schmiermitteln beim Dieselmotor erlaubt eine besondere Auswahl des Öles. Sehr gut bewährt hat sich ein Öl vom Flammpunkt 405° F., Brennpunkt 460° F., Viscosität nach SAYBOLT 375 (100° F.) bzw. 56 (210° F.). Es ist nicht nötig, die Viscosität zu hoch zu treiben, da hierdurch der Schmiereffekt beeinträchtigt werden kann. (Ind. and Engin. Chem. 18. 480—81. St. Louis [Mo.]) GR.

**P. L. Scott**, *Dieselmotorschmierung*. Die einwandfreie Schmierung von Dieselmotoren muß folgendes berücksichtigen: wirksame Ergänzung des Schmiermittels, mäßige Belastung der Lager, angemessene Reinigung des Öles u. dauernde Beobachtung. An mehreren Figg. werden App. zur mechanischen Schmierung beschrieben. (Ind. and Engin. Chem. 18. 477—80. Chicago [Ill.]) GRIMME.

**Robert E. Wilson und Robert E. Wilkin**, *Grundlagen für den Gebrauch von Gleichgewichtsölen für Automobilmaschinen*. Automobilschmieröle sollen prakt. den gleichen Wirkungswert beim schnellen Lauf wie bei kalter Schmierung haben. Man erreicht dies durch Verdünnen eines geeigneten Öles mit einer Viscosität von etwa 425—525 (37,8°) mit 10—12% eines Destillats mit einem Kp. in der Höhe, wie die Arbeitstemp. im Schmierkasten ist. Man kommt hierdurch zu Ölen mit einer Anfangsviscosität von ca. 200, welche in der Ruhe wie beim Lauf den gleichen Schmiereffekt aufweisen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 486—90. Whiting [Ind.]) GRIMME.

**C. J. Livingstone, S. P. Marley und W. A. Gruse**, *Motorkohlenablagerungen, unter kontrollierten Bedingungen abgelagert von typischen Automobilölen*. Beschreibung eines schnellaufenden Kontrollapp. zur prakt. Ausprobierung von Automobilschmierölen auf Anbrennung (Absatz von Kohlepartikelchen auf den Reibflächen). Fig. u. zahlreiche Tabellen im Original. (Ind. and Engin. Chem. 18. 502—04. Pittsburgh [PA.]) GRIMME.

**George L. Clark und Walter C. Thee**, *Ultravioletspektroskopie von Flammen von Motorölen*. Vff. haben die Ultravioletspektren von Detonations-, Explosions- u. Verbrennungsflammen von Bzn., Bzn. + Butylnitrit, Bzn. + Tetraäthylblei, von Rohölen u. Crackprodd. photographiert u. in Vergleich mit dem Standardspektrum des Hg-Bogens in Vakuum gestellt. Die beigegebene Abbildung erlaubt interessante Einblicke in den Mechanismus der Verbrennung (B. von CH, CH<sub>2</sub>, CO, CN usw.), typ. Linien für Pb aus Tetraäthylblei, für Cu, Al usw. aus dem Elektrodenmaterial. Die Auswertung der Erkenntnisse soll in einer späteren Mitteilung erfolgen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 528—31. Cambridge [Mass.]) GRIMME.

**Sedlaczek**, *Die Entwicklung der Motortreibmittel*. Aufzählung verschiedener Patente, welche die Mischbarkeit u. Wrkg., die Zündfähigkeit der Erdölprodd., Gasolin, Bzn., Petroleum, Gasöl usw. erhöhen u. ferner solche Zusätze, welche explosiver Natur sind u. dgl. Aufzählung von Patenten, die die Zusätze der Teerölprodd., Bzl., Homologe u. dgl. behandeln. Im weiteren wird der A. als *Treibmittel* behandelt, seine verschiedene Herst. Einige wirkungserhöhende Mittel. (Auto-Technik 15. Nr. 4. 13—15. Nr. 10. 8—10.) REINER.

**E. Humboldt**, *Fabrikation eines Alkohol-Äther-Gemisches als Motortriebstoff in Kuba*. Beschreibung einer Anlage zur Gewinnung von A. u. Ä. durch Vergärung von Abfallmelasse. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 333—36. West Everett, Mass.) JUNG.

**A. B. Helbig**, *Fragen der Wärmerechnung*. Vf. tritt dafür ein, daß in Wärmerechnungen der untere Heizwert des Brennstoffes verwendet wird. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 30. 189—92.) NEIDHARDT.

**Niederstrasser**, *Heizwertverminderung von Brennstoffen infolge Asche und Wassergehalt*. Entgegen der weitverbreiteten Ansicht, daß ein Mehrgehalt an W. den Heiz-

wert einer Kohle stärker vermindert als ein Mehrgehalt an Asche, beweist Vf., daß beide Bestandteile den Heizwert etwa im gleichen Maße herabsetzen. (Feuerungstechnik 14. 177—78. Breslau.) NEIDHARDT.

**F. E. Hobson**, Bellingham, V. St. A., *Brennstoffbriketts*. Insbesondere Kohlenstaub oder Rückstände von der Steinkohlendest. werden mit einem Bindemittel (z. B. Asphalt) gemischt, u. h. gepreßt. (E. P. 233 463 vom 22/2. 1924, ausg. 4/6. 1925.) TH.

**R. A. Burrows**, Atherton, **F. S. Sinnatt**, Higher Broughton, **L. Slater**, Sheffield, und **N. Simpkin**, Whitefield, *Waschen von Kohlen*. Dem zum Waschen benutzten W. wird ein Koagulationsmittel zugesetzt, z. B. Leim, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Casein, o. dgl., wodurch das Absetzen des im W. suspendierten Kohlenstaubes gefördert wird. (E. P. 233 842 vom 1/4. 1924, ausg. 11/6. 1925.) THIEL.

**M. F. Waters**, Tulsa, V. St. A., *Entfernung von Öl aus Gasen*. Ein Gaswascher ist mit schräg angeordneten Prallplatten ausgerüstet, von denen die untere gelocht ist u. sich bis zur Wand des Waschers erstreckt; während die obere massiv ist u. einen Zwischenraum zwischen der Wascherwand läßt; sie wird von der unteren Platte getragen. (E. P. 234 436 vom 17/11. 1924, Auszug veröff. 15/7. 1925, Prior. 23/5. 1924.) THIEL.

**Gas Accumulator Co.**, Brentford, übert. von: **Autogen Gasaccumulator A.-G.**, Berlin, *Speichermittel für Acetylen in Gasflaschen*. Es wird Silicagel für sich allein oder in Mischung mit anderen Stoffen verwendet. (E. P. 234 462 vom 20/4. 1925, Auszug veröff. 15/7. 1925. Prior. 22/5. 1924.) THIEL.

**N. V. Bataafsche Petroleum Maatschappij**, Gravenhage, **Eric Stanley Hillman**, Hurghada, und **Donald Ernest Chase**, London, *Zerlegen von Emulsionen in ihre Bestandteile*. Die Emulsionen werden oscillierenden Entladungen von Hochfrequenzströmen ausgesetzt. (Holl. P. 14 502 vom 27/4. 1923, ausg. 15/4. 1926.) THIEL.

**E. Wecker**, Heilbronn a. Neckar, *Trennung flüchtiger Stoffe*, z. B. Fettsäuren, Harzöle, Destillationsprodd. des Steinkohlenteers, Rohpetroleum. Die Fll. werden mit fein verteilten durch Gase oder Dämpfe zerstäubten Fll. im Gegenstrom behandelt. (E. P. 235 792 vom 19/3. 1924, ausg. 16/7. 1925. Zus. zu E. P. 213267; C. 1924. II. 1414.) THIEL.

**Marcel Bondriaux** und **Fernand Bondriaux**, Belgien, *Verwertung der Petroleumdestillationsrückstände*. Die sauren Dest.-Rückstände werden mit Alkalien, Alkali- oder Erdalkalisalzen neutralisiert. Die Neutralisationswärme reicht zur Entfernung aller Feuchtigkeit aus u. es entsteht ein trockenes, für Heizzwecke verwendbares Pulver. (F. P. 603 645 vom 24/9. 1925, ausg. 20/4. 1926. Blg. Prior. 27/9. 1924.) THIEL.

**Robert Breining**, Stuttgart-Berg, *Teerkochkessel*, dad. gek., daß eine Absperrung u. Umleitung der Heizgase in der Weise erfolgt, daß durch Umlegen eines Gewichtshebels (durch Handbetätigung oder durch Einw. eines Schwimmers) eine Klappe den Abzugskanal für die Heizgase verschließt, zur Abkühlung frische Luft einströmen läßt u. eine gegenüberliegende Klappe für den Abzug der Heizgase öffnet. (D. R. P. 428 723 Kl. 22h vom 20/9. 1925, ausg. 12/5. 1926.) RÖHMER.

**James W. Weir**, Fillmore, *Herstellung von Schmieröl*. Das Mineralöl wird unter Einblasen von Luft mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, neutralisiert, erneut mit Säure behandelt; abgeschiedener Schlamm o. dgl. wird abgezogen. Dann wird unter Rühren ein fester Koagulator zugesetzt, um die letzten Schlammreste zu entfernen. (A. P. 1 581 370 vom 9/11. 1925, ausg. 20/4. 1926.) THIEL.

**W. B. Clifford**, Framingham, V. St. A., *Ölraffination*. Das Schmieresystem eines Motors wird ausgestattet mit einer Nebenleitung, die einen Reiniger enthält, der durch die Auspuffgase erhitzt wird u. sich nach der Ölzuführung hin selbsttätig öffnet u. schließt, wenn die Temp. steigt oder fällt über bezw. unter den vorher bestimmten Punkt. Die verdampften Verunreinigungen, wie W. u. Gasolin, entweichen in die

Atmosphäre, einen Kondensator oder den Carburator. (E. P. 234 082 vom 5/5. 1925. Auszug veröff. 15/7. 1925. Prior. 16/5. 1924.) THIEL.

**Ferruccio Trincherio**, Italien, *Schmiermittel für Pressen*. Man stellt eine Mischung aus Pb-Pulver, Bleiweiß, Mennige u. Graphit her, die trocken oder mit W. oder Öl verrieben angewendet wird. (F. P. 603 516 vom 24/9. 1925, ausg. 17/4. 1926.) THIEL.

**M. Melamid**, Zehlendorf b. Berlin, *Herstellung von flüssigen Motortreibmitteln aus Kohlen o. dgl.* Die Kohlen werden unter Atmosphären- oder höherem Druck bei Luftabschluß mit Metallkatalysatoren erhitzt, deren F. niedriger liegt als die Rk-Temp. W., Mineralöl, Teeröl oder andere Öle können zugesetzt werden u. die Mischung mit Hilfe von H, CH<sub>4</sub>, Dampf oder anderer H-haltiger Gase in ein verzinntes Gefäß verstäubt, das Sn oder Sn-Verbb. enthält. Man arbeitet bei einer Temp. von 300—600°. Die Rk. kann auch in einem Druckgefäß durchgeführt werden. (E. P. 235 828 vom 5/9. 1924, Auszug veröff. 12/8. 1925. Prior. 17/6. 1924.) THIEL.

**Eugène Albert Prudhomme**, Frankreich, *Motortreibmittel*. Man vermischt Rohsprit mit Petroleum. Die nach dem Absetzen der beiden sich nicht mischenden Fl. erhaltenen Schichten stellen Präparate dar, von denen man das spezif. leichtere unmittelbar als Motortreibmittel, das spezif. schwerere nach Zusatz von hydrierten Naphthalinen als Treibmittel verwenden kann. (F. P. 603 640 vom 19/12. 1924, ausg. 20/4. 1926.) THIEL.

**Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft**, Berlin (Erfinder: **Theodor Stein**, Friedenau), *Fortlaufende Prüfung von Rauchgas*, 1. dad. gek., daß das Rauchgas, nachdem in bekannter Weise die verbrannten oder gegebenenfalls die verbrannten u. verbrennbaren Bestandteile z. B. durch Absorption aus diesem beseitigt sind, durch eine Meßvorr. geleitet wird, mittels welcher das Verhältnis von N<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> im verbleibenden Gase festgestellt wird. — 2. Einrichtung zur Durchführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß der Absorptionsvorr., welche aus einem oder mehreren mit verschiedenen Mitteln arbeitenden Absorptionsgefäßen bestehen kann, ein Gasdichtemesser zur Feststellung des Verhältnisses von O<sub>2</sub> u. Luft nachgeschaltet ist. — Die Beeinflussung der Ergebnisse durch nicht an der Verbrennung beteiligte Vorgänge ist ausgeschlossen. (D. R. P. 429 491 Kl. 421 vom 20/7. 1924, ausg. 28/5. 1926.) KÜHLING.

**G. Sokolow-Wichnevsky**, Leningrad, *Analyse von Schornsteingasen*. Die Gase werden durch einen Kühler hindurch einem Filter u. von diesem aus einer Kammer zugeführt, in dem ein als Zweig einer Wheatstoneschen Brücke geschalteter Draht angeordnet ist. Ein zweiter, ebenfalls mit der Brücke verbundener Draht befindet sich in einer benachbarten, von Luft durchflossenen Kammer. Der Unterschied in den Widerständen beider Drähte bei gleicher Temp. bildet das Maß für den zu bestimmenden Teil des zu untersuchenden Gases. (E. P. 250 478 vom 12/10. 1925, ausg. 6/5. 1926.) KÜHLING.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**G. Powarnin**, *Ein Beitrag zur Theorie der Gerbung*. Krit. Bemerkungen zu den Unterss. von THOMAS u. KELLY (Ind. and Engin. Chem. 16. 31; C. 1924. I. 2488) über die Stabilität von Proteingerbstoffverbb. u. zu denen von THOMAS u. F. L. SEYMOUR-JONES (Ind. and Engin. Chem. 16. 157; C. 1924. II. 786) über die Einw. von *Trypsin* auf Leder. (Collegium 1926. 130—31. Moskau.) LOEWE.

**Arthur W. Thomas** und **Stuart B. Foster**, *Das Verhalten desamidierten Kollagens. Ein weiterer Beweis von der chemischen Natur der Gerbung*. Durch HNO<sub>2</sub> — Einlegen von Hautpulver in 6,6%ig. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. u. Zusatz von CH<sub>3</sub>-COOH — wird eine Desamidierung bewirkt. Das kanariengelb gewordene Hautpulver enthält statt 17,81% nur 17,32% N. Durch Färbeverss. (THOMAS u. KELLY, Amer. Chem. Journ. 44. 195; C. 1923. III. 494), ferner Best. des Quellungsminimums u. Gerbungsminimums mit vegetabil. Gerbstoffen wird gezeigt, daß sein isoelekt. Punkt von p<sub>H</sub> ca. 5 auf p<sub>H</sub>

3,7—4,2 ins Saure verschoben ist. Auffallend ist der im Vergleich zum gewöhnlichen Hautpulver enorm steile u. starke Anstieg der Quellung nach Überwindung der isoelekt. Zone im alkal. Gebiet. Die Fähigkeit des desamidierten Hautpulvers, Gerbstoff aufzunehmen, ist vermindert, desgl. auch, sich mit *Chinon* zu verbinden. In Übereinstimmung mit Verss., die HITCHCOCK (Journ. Gen. Physiol. 6. 95. C. 1924. I. 1044) an desamidierter Gelatine vorgenommen, werden diese Ergebnisse als ein sicherer Beweis dafür aufgefaßt, daß die Gerbstoffe sich chem. — u. nicht nur mit NH-Gruppen, sondern vor allem mit offenbar vorhandenen freien NH<sub>2</sub>-Gruppen — zu unl. *Kollagentannaten* bei der vegetab. Gerbung verbinden. In den p<sub>H</sub>-Quellungs- u. Gerbungskurven wird ein 2. isoelekt. Punkt des Kollagens (WILSON u. KERN, Amer. Chem. Journ. 44. 2633; C. 1923. I. 457) bei p<sub>H</sub> 7—8 bestätigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 489—501. New York, Columbia Univ.) GERNGROSS.

**K. H. Gustavson** und **P. J. Widen**, *Der Konzentrationsfaktor bei der Fixierung von Bestandteilen von Chromchloriden durch Hautsubstanz. Ein Beitrag zur Theorie der Chromgerbung und der Technik von Chromlederuntersuchungen.* Vf. behandelte Hautpulver mit Cr-Chloridbrühen von den Basizitätszahlen 54,6%, 33% u. 12,8%, in 3 Versuchsserien mit Brühen von steigender Konz. Bestimmt wurden Cr u. Cl im Hautpulver sowie auch in den Restbrühen, ferner p<sub>H</sub>-Werte der Brühen vor u. nach dem Gerbvers. Eine vergleichende Betrachtung der direkt im Hautpulver gefundenen Cr- u. Cl-Gehalte mit den Resultaten, die indirekt aus der Analyse der Restbrühen erhalten wurden, ergab solche Differenzen, daß letztere nach Ansicht des Vf. bei gerbereichem. Unterss. unter Verwendung von Hautpulver stets zu falschen Ergebnissen führen u. folglich unbedingt ausgeschaltet werden müssen. Während das Hautpulver aus den Brühen mit steigender Konz. immer mehr Cr u. Cl aufgenommen hat, zeigt die Adsorptionsisotherme, berechnet aus den Analysen der Restbrühen, einen steil absteigenden Verlauf, somit eine typ. negative Adsorption. (Vgl. z. B. KUBELKA, KÖHLER u. BERKA (Collegium 1924. 307; C. 1925. I. 925.) Die Restbrühen zeigen eine starke Abnahme der Acidität, besonders bei niedrigen Konz., die dadurch erklärt werden kann, daß die Neigung von Cr-Chloridlgg. zur Komplexbildung weniger ausgeprägt ist, als bei Cr-Sulfatlgg. Es ist anzunehmen, daß die Hydroxogruppen in bas. Cr-Chloriden weniger fest an das Cr-Kation gebunden sind. — Die [H<sup>+</sup>] bestimmt die Ladung des Cr-Kations, das mit dem Hautprotein als Cr-Komplex-Kollagenat oder aber als inneres Metallkomplexsalz reagiert. Die Unterss. von WINTGEN (Collegium 1923. 457 u. 1925. I. 1; C. 1925. II. 253) über die Fällungen von Cr(OH)<sub>3</sub> mit Gelatine lassen sich gleichfalls mit Hilfe der chem. Ionenlehre erklären. Die [H<sup>+</sup>] spielt beim Einbadprozeß nicht eine so entscheidende Rolle, wie man es im allgemeinen annimmt. Wichtigster ist die Konstitution der Cr-Komplexe u. der elektrochem. Zustand des Kations. (Collegium 1926. 153—65.) MEZEY.

**Elena Ageno-Valla** und **Giorgina Bornate**, *Alkalische Hydrolyse des Haares.* Haare wurden mit verschiedenen Alkalien 12 Stdn. behandelt u. darauf mit Na<sub>2</sub>S, andererseits mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, darauf mit Na<sub>2</sub>S. Es ergab sich generell, daß die Alkalien die Hydrolyse durch Na<sub>2</sub>S verzögern, während H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sie vergrößert. OH<sup>-</sup> wirkte somit schützend auf die Zers. des Keratins. Die Tatsache, daß Haare von tier. Haut durch Ca(OH)<sub>2</sub> abgel. werden, ist darauf zurückzuführen, daß die Haarwurzel aus anderen Verbb. besteht wie das Haar selber. Die erhöhende Wrkg. eines Zusatzes von elementarem S beruht nicht auf der B. von CaS, sondern ist katalyt. aufzufassen. (Bollet. Industria delle Pelli 4. 83—89. Genua.) GRIMME.

**John Arthur Wilson**, *Verteilung der Zerreißfestigkeit und Dehnbarkeit über die Oberfläche von Kalbleder.* (Ind. and Engin. Chem. 17. 829—30. 1925.) RIESS.

**A. Deforge**, *Über Veredelung des vegetabilischen und chromgaren Sohlladers.* Vergleichende Betrachtung von vegetabil. u. Cr-garem Sohllader in bezug auf Haltbarkeit, W.-Undurchlässigkeit usw. — Einfluß des Fettgehaltes auf die Haltbarkeit von vege-

tabil. Sohlleder, nach R. C. BOWKER (Hide and Leather, vom 31. 10. 1925), nach WILSON u. LINES (Ind. and Engin. Chem. 17. 570; C. 1926. I. 1345), ferner Einfluß von Sulfitcelluloseablauge auf die Haltbarkeit nach R. C. BOWKER (Hide and Leather vom 22. 4. 1922). Cr-gares Sohlleder kann durch vegetabil. Nachgerbung bedeutend verbessert werden. (Halle aux Cuirs 1926. 73—77.) MEZEY.

**G. Baldracco**, *Die Herstellung von Quebrachoeextrakten*. Von Quebrachoholz enthält das Kernholz 20%, der Splint 2,2% u. die Rinde 4,5% Tannin. Das Extrakt wird meistens schon in Argentinien hergestellt. Sein Gehalt an W. soll 22% nicht übersteigen. Bericht aus dem Schrifttum über Gewinnung, Unters. u. Handel. (Bollet. Industria delle Pelli 4. 187—90.) GRIMME.

**Roberto Lepetit**, *Catechu oder japanische Erde vom chemischen Standpunkte und in bezug auf seine Anwendung*. Sammelbericht über Herkunft, Gewinnung, chem. Bestandteile u. Verwendung von Catechu in der Gerberei. (Bollet. Industria delle Pelli 4. 59—68. Mailand.) GRIMME.

**Edward Wolesensky**, *Herstellung synthetischer Gerbmateriale*. Herst. von sulfierten aromat. KW-stoffen, einwertigen Phenolen u. deren Kondensationsprodd., ferner von nicht sulfierten Kondensationsprodd. mehrwertiger Phenole in An- bzw. Abwesenheit von Aldehyden (in Anlehnung an die Patentliteratur) u. ihre Unters. auf gerber. Fähigkeit. Einfache sulfierte KW-stoffe u. Phenole zeigen keine Kondensationsprodd. der ersteren, welche durch Erhitzen allein oder mit Formaldehyd gewonnen werden, nur geringe gerbende Wrkg. Kondensationsprodd. von Phenolsulfosäuren mit CH<sub>2</sub>O bzw. sulfierte Kondensationsprodd. von Phenol mit CH<sub>2</sub>O oder Acetaldehyd liefern ein festes Leder; dieses ist von fast weißer oder rötlicher Farbe, je nachdem die Kondensation bei höheren Temp. in verd. Lsg., bei Zimmertemp. oder Kühlung u. in konz. Lsg. ausgeführt wurde. Ähnlich gute Resultate liefern Kondensationsprodd. von Kresol-,  $\alpha$ -Naphthol- u.  $\beta$ -Naphtholsulfosäure mit CH<sub>2</sub>O. Kondensationsprodd. von Resorcin bzw. Pyrogallol mit CH<sub>2</sub>O, Acetaldehyd oder Furfurol sind den vorhergehenden Prodd. insofern überlegen, als sie keine Sulfogruppen enthalten, dadurch milder wirken u. ein volleres Leder geben. (Department of Commerce. Technologic Papers of the Bureau of Standards. 1925. No. 302. 44 Seiten.) SÁNDOR.

**E. Remy**, *Chemisch-technische Methode der Verwertung von Abfallrückständen der Lederindustrie*. Bericht über günstige Ergebnisse der Verss., Fellrückstände durch ein neues Aufschließverf. nach Art des Säurehydrolyseverf. ohne Verluste an Material, N-Substanzen, Fetten u. Mineralstoffen in landwirtschaftlich u. industriell verwertbare Präparate zu überführen. (Gesundheitsingenieur 49. 289—92. Freiburg i. Br., Hyg. Univ.-Inst.) SPLITTGERBER.

**John Arthur Wilson und Henry B. Merrill**, *Aktivitätswerte von Pankreasenzymen gegenüber verschiedenen Enzymen*. Vff. haben 9 käufliche Pankreaspräparate nach bekannten Methoden (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 21. 2; C. 1926. I. 3204) auf Aktivität geprüft. Die verschiedenen Pankreatine haben eine verschiedene Zus. (Tabelle), es ist notwendig, die Aktivitätsbest. in bezug auf alle Bestandteile der geäscherten Haut (Kollagen, Elastin, Keratose, Fett) zu ermitteln. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 21. 50—53. Milwaukee, A. F. GALLUN u. Sons.) LOEWE.

**Luigi Careggio und Giuseppe Bussino**, *Über die Bestimmung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Chromleder*. Die Best. von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Chromleder wird in der Regel so ausgeführt, daß man in einem Pt-Tiegel zunächst verascht u. die Asche mit Soda + Salpeter oder mit Soda + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + KClO<sub>3</sub> aufschließt, nach dem Erkalten in sd. W. + HCl löst u. in der Lsg. Cr jodometr. bestimmt. Arbeitet man mit Porzellantiegeln, so erhält man beim Schmelzen Verunreinigungen mit l. Silicaten, welche die Titration stören. Zu ihrer Entfernung wird die Schmelze mit verd. HCl aufgenommen, die Lsg. auf dem Wasserbade bis zur Staubrockne abgedampft. Hierbei gehen die Silicate in unl.

Polykieselsäuren über, welche bei erneuter Lsg. unl. bleiben u. abfiltriert werden. Im Filtrat wird die jodometr. Cr-Best. ausgeführt. (Bollet. Industria dello Pelli 4. 123 bis 24. Turin.) GRIMME.

G. Hugonin, Bericht über die letzten Arbeiten der französ. Sektion der Internat. Kommission für quantitative Gerbstoffanalyse der S. I. C. I. C. Tabellar. Übersicht der von 4 Mitgliedern obiger Kommission ausgeführten Vergleichsanalysen, über Best. von Gesamtrückstand, Nichtgerbstoffen, Unlöslichem u. pH-Werten in handelsüblichen Gerbstoffextrakten. Krit. Betrachtung der erhaltenen Resultate u. provisor. Vorschläge zwecks Vereinheitlichung u. Vereinfachung der bestehenden Analysenmethode. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 10. 89—100.) MEZEY.

Willy Knoll, Stuttgart, Deutschland, *Mustern von Leder*. Das gefärbte oder ungefärbte Leder wird mit Schablonen bedeckt u. die Farbe dann durch Aufbürsten oder Aufspritzen auf die nicht bedeckten Stellen aufgetragen, die Farbe enthält einen Lack, Firnis oder eine Nitrocellulose; die hiermit erzeugten Muster sind wasserecht. (A. P. 1 573 251 vom 6/10. 1925, ausg. 16/2. 1926.) FRANZ.

Willy Knoll, Stuttgart, Deutschland, *Mustern von Leder*. Man bringt auf das gefärbte oder ungefärbte Leder Schablonen usw. auf u. spritzt die Farbe, die als Bindemittel Lacke oder Nitrocellulose enthält, über die Kanten der aufgelegten Schablone, man erhält allmählich verlaufende Färbungen, die wasserecht sind. (A. P. 1 573 252 vom 12/10. 1925, ausg. 16/2. 1926.) FRANZ.

J. Mayer & Sohn, Lederfabrik, Offenbach a. M., *Wiedergewinnen von Chrom als Chromat aus chromhaltigen Abfällen*. (D. R. P. 425 181 Kl. 28a vom 17/6. 1924, ausg. 26/5. 1926. — C. 1925. II. 2119.) SCHOTTLÄNDER.

### XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

G. K. A. Nonhebel, *Untersuchung von Maschinenschrift*. Für das genauere Aussehen der Maschinenschrift sind Marke, Alter, Abnutzung, Farbband der Maschine, Übung des Schreibers u. a. von deutlichem Einfluß. (Pharm. Weekblad 63. 626—30. Middelburg.) GROSZFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Daimler, Höchst a. M.), *Herstellung von wasserabstoßenden, dichtenden oder zur Abwehr von Witterungseinflüssen, Bakterien, Schädlingen usw. dienenden Überzugsmassen oder Überzügen*, gekennzeichnet durch die Verwendung der bei der Natronzellstoffabrikation abfallenden Fettharzsäuren. — Z. B. werden insbesondere Zeltplanen auf folgende Weise wasserdicht imprägniert: Die zu imprägnierende Ware wird bei 45° mit einer 7° Bé. spindelnden Lsg. von essigsaurer Tonerde geklotzt, bei 40° mindestens 12 Stdn. getrocknet, hierauf bei 60° geklotzt in einer 5°/jg. wss. Lsg. des Natronsalzes des — zweckmäßig mit Hydrosulfit Pulver conc. Höchst entfärbten — harzhaltigen Abfallprod. der Natroncellulosefabrikation (harzfattsaures Natron) u. gut getrocknet. (D. R. P. 429 875 Kl. 22g vom 25/9. 1924, ausg. 3/6. 1926.) SCHALL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Daimler, Höchst a. M.), *Herstellung von wasserabstoßenden, dichtenden oder zur Abwehr von Witterungseinflüssen, Bakterien, Schädlingen usw. dienenden Überzugsmassen oder Überzügen*, gekennzeichnet durch die Verwendung von Petrolsäureharz. — Z. B. werden 10 Teile Petrolsäureharz (viermal mit W. ausgekocht), 10 Teile Petrolpech, 2 Teile Kolophonium, 33 Gewichtsteile Rohmontanwachs, 10 Teile Paraffin fest, 7 Gewichtsteile Pottasche u. 10 Gewichtsteile W. werden 15 Minuten im Kochen gehalten. Hierzu kommen 2 Teile Savonetteöl (das ist fl. Harzfattsäure, herrührend von dem Natronzellstoffverf.), 9,5 Teile Nigrosin CA Höchst in Gestalt einer 20°/jg. wss. Lsg., 2 Gewichtsteile Rückstände der Terpentindestillation (Öl vom Siedepunkt über 300°). Nach

dem Einengen auf 88 Teile gießt man auf Blech. Das erhaltene harte Prod. dient als Trockenwiche. Zur Herst. von Creme erhitzt man mit soviel W., daß 320 Teile gießfertige Creme entstehen. Durch Variation oder Weglassung des Farbstoffes kann man in ähnlicher Weise Bohnerwachs, Möbelwachs, buntfarbige Schuhereme usw. erzeugen. (D. R. P. 430 051 Kl. 22 g vom 25/9. 1924, ausg. 8/6. 1926.) SCHALL.

**Paul Neuwöhner**, Hannover, *Herstellung von Farbbohnerwachs* aus Wachslösungsmitteln, wie Terpentinöl, Benzin o. dgl., sowie l. Farbstoffen, dad. gek., daß die Wachs lsg. in der Hitze mit öllöslichen Anilinfarbstoffen sowie Erd- u. Metallfarbkörpern versetzt wird, worauf die fl. M. bis zu einem E. von etwa 20—35° in Bewegung gehalten u. darauf abgefüllt wird. (D. R. P. 429 792 Kl. 22 g vom 8/5. 1925, ausg. 3/6. 1926.) SCHALL.

**Lightning Products Corporation**, Illinois, übert. von: **Brice L. Clutier**, Chicago, *Mittel zum Reinigen und Polieren von Metall*, bestehend aus 25 Gewichtsteilen harter SiO<sub>2</sub>, 30 Gewichtsteilen Petrolatum u. 15 Gewichtsteilen Stearinsäure. (A. P. 1 579 435 vom 26/7. 1922, ausg. 6/4. 1926.) KAUSCH.

**Jakob Schwarzkopf**, Elmshorn, *Glanzmittel aus Wachs und wachsartigen Stoffen für Leder, Linoleum, Holz u. dgl.* (D. R. P. 414 812 Kl. 22 g vom 9/7. 1924, ausg. 8/6. 1925. — C. 1925. II. 1408.) MAI.

**Jakob Schwarzkopf**, Elmshorn, *Glanzmittel aus Wachs und wachsartigen Stoffen für Leder, Linoleum, Holz u. dgl.* nach Pat. 414812, dad. gek., daß Kaffeewachs im beliebigen Mengenverhältnis durch Rosenwachs ersetzt wird. (D. R. P. 421 238 Kl. 22 g vom 22/1. 1925, ausg. 9/11. 1925. Zus. zu D. R. P. 414812; vorst. Ref. F. P. 301 38 vom 16/2. 1925, ausg. 27/3. 1926. Zus. zu F. P. 587 583; C. 1925. II. 1408.) SCHALL.

**Heinrich Fuchs**, Bad Sulza i. Thür., *Herstellung einer bronzierbaren flexiblen Siegel-, Flaschen-, Isolier- und Imprägnierwachsmasse*. (D. R. P. 428 722 Kl. 22h vom 26/7. 1924, ausg. 12/5. 1926. — C. 1926. I. 1255.) RÖHMER.

**Joseph Josselson**, Beava Dam, Wisconsin, *Fleckenentfernungsmittel*. Man mischt NH<sub>3</sub>-Wasser mit Salpeter, Seife, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. Oxalsäure. (A. P. 1 583 469 vom 6/4. 1925, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

**Anton Cyrczak**, Green Bay, Wisconsin, *Reinigungsmittel*, bestehend aus einer Mischung von W., Oxalsäure, Terpentin, MgO-Pulver, raffiniertem Weinessig u. NH<sub>3</sub>. (Can. P. 255 250 vom 18/4. 1925, ausg. 10/11. 1925.) KAUSCH.

**Henri Courmont**, Frankreich, *Lithographischer Druck*. Lithograph., nicht geleimtes wird auf einer Seite mit einem Gummi überzogenes Papier mit den gewöhnlichen, mit 15% eines Gemisches von 900 Kopalfirnis, 75 Leinöl u. 25 Kautschuk vermischten Tinten bedruckt, getrocknet u. lackiert mit dem genannten Gemisch. (F. P. 600 749 vom 14/10. 1924, ausg. 13/2. 1926.) KAUSCH.

**Louis Bonnet**, Aube, Frankreich, *Mittel zum Entfernen von Rostflecken aus Geweben*. Man verwendet eine Mischung von SnCl<sub>2</sub>, Salzsäure, Ameisensäure u. gegebenenfalls Formaldehyd. (F. P. 602 474 vom 25/8. 1925, ausg. 19/3. 1926.) FRANZ.