Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. Nr. 7. 18. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Edgar F. Smith, *Beiträge aus der Geschichte der Chemie in Amerika.* Fünf Mitteilungen aus älteren chemischen Schriften amerikanischer Forscher zeigen das schon am Ende des 18. Jahrhunderts vorhandene Interesse an der Verbreitung chem. Kenntnisse in weiteren Kreisen. Hervorzuheben ist die bereits im Boston Journal of Philosophy and the Arts, Bd. I, p. 390 erwähnte Methode des *Silicataufschlusses* mit *Borsäure*, die erst 75 Jahre später von JANNASCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2822 [1895]) ohne Kenntnis dieser Mitteilung, die im Prinzip bereits von HUMPHRY DAVY (DAVYS Collected Work, Bd. 2, p. 304) beschrieben wurde, neu entdeckt wurde. (Journ. Chem. Education **3**. 629—37.) GROSSMANN.

Wilhelm Westphal, *Demonstration der elektrolytischen Leitung erhitzten Glases.* Versieht man ein Glasrohr durch Umwickeln mit Cu-Draht in 1—2 cm Abstand mit 2 Elektroden u. schaltet diese unter Vorschaltung einer Glühlampe an das Ortsnetz, so treten beim Erwärmen des Rohres Funken auf, die Glühlampe leuchtet, u. ohne weiteres Erwärmen gerät das Rohr in Rotglut. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **39**. 168.) JUNG.

Friedrich Hofmann, *Eine Schülerübung über die Krystallisations- und Schmelzpunkte von Zinn und Blei.* Vf. empfiehlt Sn u. Pb zu Schülerübungen über Schmelzverss. in Reagensgläsern. Man kann an Hand des Konz.-Temp.-Diagramms von Pb u. Sn therm. Analysen von Gemischen ausführen lassen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **39**. 165—66. Altenburg (Thür.) JUNG.

Hans Schmalfuß, *Vorlesungsversuch: Herstellung von Grignards Reagens im Reagensglas bei Gegenwart von Wasser.* In ein lufttrockenes Reagenzglas gibt man 2 cm hoch feine Mg-Späne u. so viel Äthylbromid, daß das Mg gerade bedeckt ist. Dann überschichtet man mit gewöhnlichen Ä. 2 cm hoch. Wird ein derber J-Krystall auf das Mg geworfen, so entwickeln sich Blasen, doch nur dort, wo der J-Krystall liegt. In dem Maße, wie sich das J verteilt, nimmt die Gasentw. zu. Nach wenigen Minuten ist die Lsg. entfärbt u. der Inhalt des Reagensglases kocht lebhaft. Das Grignardsche Reagens kann mit W. oder A. unter Gasentw. u. Abscheidung von MgBrOH zers. werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 46—47. Hamburg, Univ.) KIND.

J. N. Brönsted, *Die saure-basische Funktion von Molekeln und ihre Abhängigkeit vom Typus der elektrischen Ladung.* Vf. definiert Säuren (A) u. Basen (B) durch das Schema $A \rightleftarrows B + H^{\cdot}$, wobei unter A u. B sowohl neutrale Molekeln als auch Ionen verstanden werden. Die Säurenatur komplexer Ionen, wie $[Al(H_2O)_6]^{\cdots}$, $\left[Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{\cdots}$ etc. hängt einerseits von der Gesamtladung des Komplexes, ferner von der Ladung des Zentralatoms u. der Art des Mediums ab. Mit abnehmender Gesamtladung sinkt die Acidität, z. B. ist die Acidität der Ionen $\left[Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{\cdots}$, $\left[Co\begin{matrix}(H_2O)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]^{\cdots}$ usw. von derselben Größenanordnung, die der Ionen $\left[Co\begin{matrix}Cl\\H_2O\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot}$ u. a. mit nur 2 Ladungen erheblich kleiner. Die Dissoziationskonstante $K = \left[Co\begin{matrix}OH^{\cdot\cdot}\\(NH_3)_5\end{matrix}\right][H^{\cdot}] / \left[Co\begin{matrix}H_2O^{\cdot\cdot\cdot}\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{\cdot}$ beträgt

in 0,01-mol. Lsg. ca. $1 \cdot 10^{-6}$. Vergleich komplexer *Co*- u. *Pt*-Ionen mit gleicher Gesamtladung zeigt, daß entsprechend der Kosselschen Theorie die Acidität mit der Ladung des Zentralatoms steigt. Werden in einem Koordinatensystem auf der Abscisse die natürlichen Ladungen der Ionen für die Elemente einer Periode, z. B. Na, Mg...Cl, auf der Ordinate die Zahl der $H^{\cdot}$ aufgetragen, die die hydratisierten Ionen in einer wss. Lsg. bestimmter $[H^{\cdot}]$ (z. B. 10^{-7}) abspalten, so entsteht eine gleichmäßige Kurve, d. h. die Acidität oder Basizität ändert sich kontinuierlich mit der natürlichen Ladung. Außer der Größe der Ladung des Zentralatoms spielt auch der Abstand zwischen dem Zentralatom u. den H-Atomen eine Rolle; die Acidität der hydratisierten Ionen steigt mit abnehmendem At.-Vol. des Zentralatoms. Das Lösungsm. verschiebt das Säure-Basegleichgewicht einerseits infolge seiner DE., andererseits infolge seiner eigenen sauren oder bas. Eigenschaften. Steigende DE. erhöht die Dissoziation, wenn A neutral ist, ist ohne Einfluß, wenn B neutral ist, u. verringert die Acidität in den Fällen $A^{\cdot\cdot} \rightleftarrows B^{\cdot} + H^{\cdot}$, $A^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows B^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$ usw. An Stelle des einfachen Schemas $A \rightleftarrows B + H^{\cdot}$ tritt streng genommen das Gleichgewicht $A + H_2O \rightleftarrows B + H_3O$, d. h. es muß ein Lösungsm. vorhanden sein, daß die von der Säure abgespaltenen, allein nicht existenzfähigen $H^{\cdot}$ aufnimmt, oder die für die Ionisation einer Base notwendigen $H^{\cdot}$ liefert. In reinen Stoffen kommt die (stets sehr geringe) Dissoziation dadurch zustande, daß ein Teil der Moll. als Base, ein Teil als Säure wirkt, z. B. ist die Ionisation von W. durch die Konstante $k = a_{H_3O} \times a_{OH}/a^2_{H_2O} = K_{H_2O\,(ac)} K_{H_2O\,(b)}$ bestimmt, wobei a die Aktivitäten, $K_{H_2O\,(ac)}$ u. $K_{H_2O\,(b)}$ die saure u. bas. Konstante des W. bedeuten. In der Reihe HCl, H_2O, NH_3 nimmt die saure Dissoziationskonstante ab, die bas. zu, so daß das Prod. annähernd gleich bleibt; in Gemischen z. B. von HCl u. W. wird dagegen das Dissoziationsvermögen der stärkeren Säure HCl durch die Ggw. der stärkeren Base H_2O erhöht, so daß das für die Ionisation maßgebende Prod. $K_{HCl\,(ac)} \times K_{H_2O\,(b)}$ steigt. Ein absoluter Vergleich der Stärke von Säuren u. Basen erfordert die Abwesenheit eines Lösungsm. (Journ. Physical Chem. **30**. 777—90. Kopenhagen.) Krüger.

Otto Heusler, *Zur Kenntnis des Gleichgewichts bei der Reduktion von Chromsesquioxyd und Urandioxyd mittels Kohlenstoffs, sowie bei der Einwirkung von Stickstoff auf Urancarbid.* Vf. zeigt, daß es möglich ist, im außen gekühlten, innen beheizten elektr. Vakuumofen chem. Gleichgewichte zwischen festen u. gasförmigen Phasen, bei Tempp. zu messen, deren Höhe die Verwendung eines abgeschlossenen, von außen beheizten Reaktionsraumes nicht mehr gestattet. Die Unters. derartiger Gleichgewichte beschränkt sich auf solche Systeme, deren gasförmige Reaktionsteilnehmer permanente Gase u deren feste Phasen bei den anzuwendenden Tempp. nicht merklich flüchtig sind. — Verss., die Reduktionsgleichgewichte von MnO u. SiO_2 mit C zu messen, fielen negativ aus. Zu Ergebnissen führten die Messungen mit Cr_2O_3 u. UO_2. Vf. mißt das Reduktionsgleichgewicht von Cr_2O_3 mit C bei 886—1096° u. einem CO-Gleichgewichtsdruck von 27—852 mm. Desgleichen UO_2 bei 1480—1801° u. 18 bis 760 mm. Die Gleichgewichte lassen sich nach der integrierten Gleichung der Reaktionsisochore für konstante Wärmetönung berechnen u. werden hiernach beim Cr_2O_3 gut, beim UO_2 weniger gut wiedergegeben. Der Energieverbrauch zur Entw. von 1 Mol. CO berechnet sich hieraus beim Cr_2O_3 zu 52 800 cal, beim UO_2 zu 87 300 cal bei einer mittleren absol. Temp. von 1260 bezw. 1940°. — Qualitative Unters. der Einw. von N_2 auf UC_2 ergab drei Gleichgewichtsstufen. Vf. hält folgende Reaktionsgleichungen für wahrscheinlich:

$$1.\ 5\,UC_2 + N_2 \rightleftharpoons U_5N_2 + 10\,C, \qquad 2.\ U_5N_2 + N_2 \rightleftharpoons U_5N_4,$$
$$3.\ 3\,U_5N_4 + 4\,N_2 \rightleftharpoons 5\,U_3N_4.$$

U_3N_4 ist ident. mit dem Nitrid von V. Kohlschütter (Liebigs Ann. **317**. 158; C. **1901**. II. 656). Für die beiden anderen Nitride ergab die Elementaranalyse die Zus. U_5N_4 u. U_5N_2. Sie sind durch ihre Löslichkeit in verd. Säuren charakterisiert,

wobei der gesamte N_2 als NH_3 in Lsg. geht. Die hierbei entwickelte Menge H_2 gestattet eine Unterscheidung beider Verbb. — Die von Lebeau (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 955. **156**. 1987; C. **1911**. I. 1680. **1913**. II. 661) für *Urancarbid* aufgestellte Formel UC_2 bestätigt Vf. In festem Zustande dargestellte Präparate werden von Laugen oder W. bedeutend leichter zers., nach 2—3-std. Kochen plötzlich unter heftiger Rk., als die von Lebeau aus dem Schmelzfluß erhaltenen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 353—74. Frankfurt a. M., Univ.) Ulmann.

R. C. Cantelo, *Die thermische Zersetzung von Methan.* II. (I. vgl. Journ. Physical Chemistry **28**. 1036; C. **1924**. II. 2729.) Vf. untersucht das Gleichgewicht $CH_4 \rightleftharpoons C + 2\,H_2$. Man erkennt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit stets proportional der anwesenden CH_4-Menge ist; der umgekehrte Prozeß dagegen verläuft proportional dem Quadrat der Konz. des anwesenden H_2. Für 1000° berechnet Vf. die Partialdrucke des H_2 u. des CH_4 u. prüft deren Richtigkeit an den Ergebnissen der Verss. von Bone u. Coward, ferner auch an eigenen früher ausgeführten Verss. (l. c.). Die Konstante K_p berechnete er bei 1000° zu 55,5, die Beststs. von Mayer u. Altmayer stimmten mit diesem Werte ebenfalls gut überein. (Journ. Physical Chem. **30**. 899—91. Cincinnati [O.], Univ.) Haase.

Hermann Senftleben und **Ilse Rehren**, *Über die Dissoziation des Wasserdampfmoleküls.* Da bei Unterss. des nach Cario-Franck erzeugten atomaren H sich Unregelmäßigkeiten ergeben hatten, wenn der untersuchte Wasserstoff merkliche Mengen Waserdampf enthielt (Ztschr. f. Physik **33**. 871; C. **1926**. I. 305), wurde das Verh. des Wasserdampfs unter der Wrkg. von Stößen zweiter Art nach der Methode der Messung der Wärmeleitfähigkeit (Ztschr. f. Physik **32**. 922; C. **1925**. II. 1342) untersucht. Infolge der bei Zimmertemp. kleinen Rk.-Geschwindigkeit zwischen den Dissoziationsprodd. war es möglich, diese vom Wasserdampf zu trennen. Es wurde eine Verschiebung des Gleichgewichts in dem Sinne festgestellt, daß der Dissoziationsgrad erhöht wird. Das neue Gleichgewicht wird von beiden Seiten erreicht. Nach Entfernung der in fl. Luft kondensierbaren Bestandteile bleibt nur Wasserstoff übrig. Die Abwesenheit von Sauerstoff scheint sich nur durch die Rk. $2H_2O \longrightarrow H_2 + H_2O_2$ erklären zu lassen. Auch thermochem. Betrachtungen zeigen, daß eine andere Primärrk. als $H_2O \longrightarrow H + OH$ nicht möglich ist. Die zur Verfügung stehende Resonanzenergie des Hg liegt nach Analogiebetrachtungen auf Grund des Grimmschen Verschiebungssatzes (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 474; C. **1926**. I. 294) in der Größenordnung, daß durch sie eine derartige Aufspaltung zu erwarten ist. (Ztschr. f. Physik **37**. 529—38.) Leszynski.

Hermann Senftleben, *Zur Frage der Elektronenaffinität des Sauerstoffs.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus der Best. der oberen Grenze für die Wärmetönung U in der Gleichung $H_2O + U = H + OH$ ergeben sich Grenzbeststs. für die Energien, die zur Spaltung der *Alkalihydroxyde* u. des *W.* sowohl in Atome wie auch in Ionen erforderlich sind. Vf. erhält so Bestätigungen des Grimmschen Verschiebungssatzes u. der Theorie von Hund(Ztschr. f. Physik **32**. 1; C. **1925**. II. 262). Mit Hilfe dieser Theorie ergibt sich die zur Abtrennung eines Elektrons des *Sauerstoffs* erforderliche Arbeit als negativ, die zur Abtrennung des zweiten erforderliche als positiv. Je nach der Größe der Dissoziationswärme ist die gesamte Elektronenaffinität Null oder schwach negativ. Für die H_2S-Molekel ergeben sich bei Anwendung des Verschiebungssatzes die gleichen Vorzeichen für die einzelnen Elektronenaffinitäten; die Gesamtaffinität ist hier jedoch positiv. (Ztschr. f. Physik **37**. 539—46. Marburg/Lahn, Physik. Inst. d. Univ.) Lesz.

F. C. Huber und **E. Emmet Reid**, *Einfluß der Stärke des Rührens auf die Reaktionsgeschwindigkeit.* Im Anschluß an frühere Unterss. wird der Einfluß der Rührgeschwindigkeit quantitativ gemessen. Er ist der Umsetzungsgeschwindigkeit nicht immer proportional, teilweise sogar ohne Einfluß auf diese, so bei der Verseifung von Äthylbenzoat bei 60° u. bei der Behandlung von Benzylchlorid mit verd. wss. Lsgg.

von Na-Acetat u. von NaOH bei 20°. Dagegen ist die Geschwindigkeit der Rk. eine lineare Funktion der Rührgeschwindigkeit im Falle der Äthylierung von Bzl. durch C_2H_4, bei der Sauerstoffoxydation von Na-Arsenit, bei der Oxydation von p-Nitrotoluol mittels Chromatlsg. u. bei der Red. von Nitrobenzol durch Fe u. verd. Säure. Bei einer dritten Gattung von Umsetzungen wird die Funktion erst nach Erreichung einer bestimmten Geschwindigkeit linear, nämlich bei der Hydrierung von *Cottonöl* u. von einem KW-stoff (wahrscheinlich Dipenten). Bei 12 500 Umdrehungen des Rührers in der Minute konnte Cottonöl innerhalb 4 Stdn. bis Jodzahl 4 gehärtet werden. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 535—38. Baltimore, John Hopkins University.) Heller.

Joel H. Hildebrand, *Faktoren, die die chemische Stabilität bedingen.* Vf. zählt an Hand von Beispielen u. Tabellen die Faktoren auf, die man bei Stabilitätsbetrachtungen zu beachten hat. (Chem. Rev. **2**. 395—417. Californien, Univ.) Haase.

A. Makowjetzki, *Über den Bau der Moleküle von Elementen und Verbindungen.* Vf. bezeichnet als „Molekulardichte" δ das Verhältnis des von den Moll. wirklich eingenommenen Raums zum Vol. der Substanz u. postuliert, daß alle Körper bei Temperaturerhöhung um 1° um $^1/_{273}$ des augenblicklich von Moll. freien Vol. sich ausdehnen, d. h., daß $\delta = 1—273\ \alpha$ (I), wenn α den Ausdehnungskoeffizienten bezeichnet (offensichtlich verschieden vom gewöhnlichen Ausdehnungskoeffizienten), u. daß bei zwei verschiedenen Tempp. $\delta/\delta' = D/D'$, worin D die D. ist. Die daraus folgende Gleichung $(1—273\ \alpha)/(1—273\ \alpha') = D/D'$ wird in erster Annäherung bestätigt. Andererseits berechnet Vf. δ unter Voraussetzung der kub., der tetraedr. usw. Packung der Moll. u. vergleicht die gefundenen Größen mit den δ fester u. fl. Körper. Für verflüssigte Gase erhält man negative δ, für sie kann also die Formel I nicht stimmen. Sonst ist die Deutung von $(1—273\ \alpha)$ als „Molekulardichte" möglich. — Aus den vorliegenden Daten ergibt sich, daß das Verhältnis $\Delta\ Q/\Delta\ V$ ($\Delta\ Q$ die aufgenommene Wärmemenge, $\Delta\ V$ die Volumenzunahme) bei Erwärmung um einen (für verschiedene Stoffe gleichen) Bruchteil der krit. Temp. bei gleichen korrespondierenden Tempp. für verschiedene Stoffe gleich ist. — Vf. bezeichnet als „wahre Dichte" Δ das Verhältnis des von den Atomen wirklich eingenommenen Raumes zum Vol. der Substanz, setzt Δ proportional dem At.-Gew. u. zieht aus dem Vergleich der so gefundenen Δ mit δ Schlüsse betreffend den Bau der Moll. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 549—604. Uraler Polytechn. Inst.) Bikerman.

Rudolf Ruer und **Johann Kuschmann**, *Über die Reduktion des durch Wägung in Luft ermittelten Gewichtes pulverförmiger Substanzen auf den leeren Raum.* Vff. untersuchen unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßnahmen *CuO* u. Fe_2O_3 in bezug auf ihr Vakuumgewicht u. ihr Luftgewicht. Bei 850° geglühtes CuO vermag in Pulverform bei Zimmertemp. nur 0,00086% Luft zu adsorbieren. Durch Erhitzen auf 1000° geht das Adsorptionsvermögen weiter auf 0,00056% zurück. Auch das bei 1000° geglühte Fe_2O_3 adsorbiert in Pulverform bei Zimmertemp. nur 0,00055% Luft. Daher kann das Vakuumgewicht dieser Substanzen in üblicher Weise aus ihrem durch Wägung in Luft ermittelten Gewicht berechnet werden. Bei 700° geglühtes pulverförmiges Fe_2O_3 zeigt noch ein merkliches Adsorptionsvermögen, u. es adsorbiert bei Zimmertemp. 0,0025% Luft. Um sein Vakuumgewicht zu ermitteln, bedarf es der direkten Wägung im Vakuum, nachdem es während der Evakuierung auf höhere Temp. erhitzt wurde. Durch Evakuierung bei Zimmertemp. läßt sich die adhärierende Luftschicht nicht entfernen. Den gleichen Fehler ergibt die Berechnung des Vakuumgewichtes aus dem Luftgewicht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 69—78. Aachen, Techn. Hochsch.) Ulmann.

D. Balarew, *Über die Oberflächenspannung der Bariumsulfat- und Gipskrystalle.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151**. 68; C. **1926**. I. 2528.) Aus seinen früheren Verss. zur Löslichkeit u. Korngröße schließt Vf., daß die wirkliche Oberflächenspannung des $BaSO_4$ u. der *Gips*-Krystalle wahrscheinlich mehr als 10-mal kleiner ist, als die

von W. J. Jones (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 448; C. **1913**. I. 1383) berechnete (Jones: 1300 bezw. 1050 dyn/cm). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 170—72. Sofia, Univ.) Ul.

F. Sauerwald und **G. Drath**, *Die Oberflächenspannung geschmolzener Metalle und Legierungen. I. Die Meßmethode des maximalen Blasendruckes und die Oberflächenspannung von Quecksilber und Wismut.* (Vgl. Sauerwald u. Wecker, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **149**. 273; C. **1926**. I. 855.) Aus theoret. Überlegungen u. prakt. Verss. schließen Vff. auf die Brauchbarkeit der *Blasendruckmethode* zur Messung der *Oberflächenspannung* geschmolzener Metalle. Für die Beststs. erwiesen sich möglichst dünnwandige, mit HF abgeätzte Quarz- u. Glascapillaren als am geeignetsten. Ihre Eintauchtiefe soll immer einige mm betragen. Bei nicht benetzenden Fll. erfolgt die Blasenbildung am äußersten Capillarrand. Verunreinigungen u. Feuchtigkeit sind zu vermeiden. Ein Einfluß der verschiedenen zur Herstellung des Überdruckes verwendeten Gase (Luft, N_2, CO_2 u. H_2) auf die Oberflächenspannung konnte nicht festgestellt werden; ebenso nicht ein eindeutiger Einfluß der Zeitdauer im Sinne des Auftretens von Alterungserscheinungen. — Messungen an H_2O bei Raumtemp. ergaben Werte um 75 dyn/cm. Für *Hg* finden Vff. Werte von 469—479 dyn/cm. Resultate anderer Forscher werden tabellar. gebracht u. krit. gesichtet. Erneut ermitteln Vff. die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Hg u. *Bi*. Für Hg ergibt sich der Temperaturkoeffizient zu 0,000485. Bi $d\alpha/dt$ im Mittel 0,060. Einen Einfluß der Gasatmosphäre u. der Geschwindigkeit der Blasenbildung als solche auf das Resultat konnten Vff. nicht feststellen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 79—92. Breslau, Techn. Hochsch.) Ulmann.

W. Lode, *Versuche über den Einfluß der mittleren Hauptspannung auf das Fließen der Metalle Eisen, Kupfer und Nickel.* Es wurden an ausgeglühten dünnwandigen *Fe*-, *Cu*- u. *Ni*-Rohren Dehnungsverss. unter Längszug u. Innendruck mit langsamen Dehnungsgeschwindigkeiten bei Zimmertemp. durchgeführt. Bei Verlängerungen über 2% bis mindestens 12% gehorchen die quasiisotropen Körperelemente einer Plastizitätsbedingung, die auf etwa 3% genau mit der der konstanten Gestaltänderungsenergie übereinstimmt. Die untersuchten Metalle verhalten sich gegenüber derselben Belastungsart, unter der sie zuletzt bleibend verformt worden sind, bis nahe an die Fließgrenze heran elast.; gegenüber anderen Belastungsarten dagegen ist die Elastizitätsgrenze niedriger. (Ztschr. f. Physik **36**. 913—39. Göttingen, Univ.) K. Wolf.

J. Frenkel, *Zur Theorie der Elastizitätsgrenze und der Festigkeit krystallinischer Körper.* Vf. geht von der Analogie zwischen der Schubfestigkeit eines Krystalls u. der stat. Reibung zwischen verschiedenen festen Körpern aus. Die Betrachtung eines einfachen Modells, das aus zwei Sägen mit gleichen Zähnen, die im Normalzustand ineinandergreifen, besteht, führt zu dem wesentlichen Punkt der Theorie, daß eine Normalverschiebung Vorbedingung für den Gleitungsvorgang ist. Vf. berechnet für den absol. Nullpunkt auf Grund der elektr. Theorie der Kohäsionskräfte die potentielle Energie zweier Krystallhälften als Funktion ihrer relativen Verschiebung bei Fehlen einer Volumendeformation. Diese Energie wird durch eine „nicht Coulombsche" Energie ergänzt. Daraus lassen sich näherungsweise die Elastizitätsmoduln u. die entsprechenden n. u. tangentiellen Festigkeitsgrenzen berechnen. Als Beispiele werden die (100)- u. (110)-Ebenen des Steinsalzes betrachtet. Es scheint Übereinstimmung zwischen Theorie u. Erfahrung zu bestehen. Mathemat. (Ztschr. f. Physik **37**. 572 bis 609. Hamburg-Göttingen.) Leszynski.

Edmond Bauer, *Über die elektrische Struktur der Moleküle, insbesondere der mesomorphen Körper (anisotropen Flüssigkeiten).* Da die DEE. der nemat. (vgl. Friedel, Ann. de Physique [9] **18**. 273; C. **1924**. I. 2061) Körper in der Richtung eines magnet. Feldes geringer sind als ohne Feld (vgl. Jezewski, Journ. de Physique et le Radium [6] **5**. 59; C. **1924**. II. 439 u. Kast, Ann. der Physik [4] **73**. 145; C. **1924**. I. 403), während die opt. Achsen der Moll. in die Feldrichtung gedreht werden, so kann die

elektr. Achse mit der opt. nicht zusammenfallen u. steht auf dieselbe wahrscheinlich senkrecht. Damit wird erklärt die Orientierung der „Fäden" in nemat. Fadenstrukturen in der Richtung des elektr. Feldes u. die Abwesenheit einer elektr. Polarisation nemat. Körper im Magnetfeld. Bei einigen smekt. Körpern, deren DE. durch Magnetfeld erhöht wird, fällt die elektr. mit der opt. Achse zusammen. — Da auch in paramagnet. Körpern die elektr. Achse wahrscheinlich senkrecht auf der magnet. steht, so wird der Einwand Debyes (Ztschr. f. Physik **36**. 300) gegen die Langevinsche Theorie des Paramagnetismus erledigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1541—44.) Bk.

S. Kyropoulos, *Ein Verfahren zur Herstellung großer Krystalle.* Vf. beschreibt ein Verf. zur Herstellung großer, einheitlicher Krystalle aus der Schmelze. Es ist durch Konstanthaltung der Temp. der Schmelze u. einseitigen Wärmeabfluß durch einen Tauchkühler charakterisiert, durch dessen zweckmäßige Handhabung stets die B. von Einkrystallen erzwungen werden kann. Nach diesem Verf. stellt Vf. für opt., lichtelektr. u. dielektr. Unterss. Krystalle verschiedener Alkalihalogenide her. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 308—13. Göttingen, Univ.) Ulmann.

Friedrich Dreyer, *Über Volumänderung beim Lösen im Lichte der Binnendrucktheorie von G. Tammann.* Betrachtungen zu einer Folgerung aus der Binnendrucktheorie von G. Tammann, wonach die beim Lösungsvorgang zu beobachtende *Volumenänderung* sich ausdrücken läßt durch $\Delta v = \Delta v_1 + \Delta v_2 + \Delta \Sigma v$. Einwandfrei läßt sich Δv_1 berechnen, da für viele wss. Lsgg. die betreffenden ΔK-Werte bekannt sind. In den weitaus meisten Fällen ist ΔK positiv; nur für wss. Lsgg. einiger Alkohole sind in einem geringen Konzentrationsbereich negative ΔK-Werte bekannt, die —17 at nicht übersteigen. Das Glied Δv_2 ist für Salze positiv, da deren Binnendrucke den Binnendruck des W. bei weitem übersteigen; für wss. Lsgg. organ. Stoffe dürfte Δv_2 wohl meist negativ sein. An NaJ erläutert Vf. die Berechnung der Einzelwerte der Volumenänderungen. Hier wie für andere wss. Lsgg. ergibt sich $\Delta \Sigma v$ als konstant. Die Werte sind positiv, während beim Vorliegen von Elektrostriktion negative Werte zu erwarten wären. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 253—60. Reval, Polytechn.) Ulmann.

Raymond H. Lambert, *Das ternäre System: Silberbromid-Kaliumbromid-Wasser.* Die Unters. des ternären Systems AgBr-KBr-H_2O geschah nach den Angaben von Feigl. In einem Flüssigkeitsthermostaten, der durch Zusatz eines roten Farbstoffes die Einw. des Lichtes auf das AgBr verhinderte u. der durch Überschichten von Öl der Verdunstung entgegenwirkte, wurde in einem Kolben das Salzgemisch mit W. geschüttelt u. gerührt. Nach 24 Stdn. nahm der Vf. an, daß das Gleichgewicht sich eingestellt hat, u. er entnahm nach dieser Zeit dem Kolben eine Probe, die sofort gewogen u. analysiert wurde. Aus der graph. Darst. der ermittelten Punkte kann man ersehen, daß das Verhältnis KBr/AgBr mit Zunahme der Temp. abnimmt u. sich der Abscisse schließlich asymptot. nähert. Der eutekt. Punkt in dieser Richtung liegt bei 290°, während der entgegengesetzte Punkt auf dem Kurvenstück, das sich der Ordinate asymptot. nähert, bei —13° liegt. Auf einem Modell, daß diese Verhältnisse darstellt, kann man das tiefe Tal erkennen, das sich zwischen den reinen Stoffen hinzieht. — Es werden ferner im Anschluß an diese Verss. auch die ternären Systeme AgCl-KCl-H_2O für das zwar nur ein Punkt bestimmt worden war, diskutiert u. für AgBr mit gesätt. Lsgg. von LiCl u. NaCl, wofür noch keine Verss. vorliegen, Voraussagen gemacht in bezug auf die Löslichkeit. (Journ. Physical Chem. **30**. 973—79. Rochester, N. Y.) Haase.

I. M. Kolthoff, *Die Hydratation gelöster Saccharose und der Ausdruck der Konzentration bei Messungen der Aktivität von Ionen.* Arbeitet man mit verd. Lsgg., so ist es ziemlich gleichgültig, welche Ausdrucksform für die Konz. bevorzugt wird. Arbeitet man hingegen mit Fll., in denen die Anzahl Mole der gel. Substanz gegenüber der Anzahl Mole des Lösungsm. von Bedeutung ist, so macht es sehr viel aus,

wie man die Konz. ausdrückt. Um festzustellen, welche Ausdrucksform die rationellste ist, wurde der Einfluß von Nichtelektrolyten insbesondere von *Saccharose* auf die $[H^{\cdot}]$ von 0,01 Mol HCl pro Liter untersucht. Es zeigt sich, daß Zucker die $[H^{\cdot}]$ einer HCl-Lsg. erhöht. Dieser Effekt wird durch die Annahme erklärt, daß die Konz. der gel. Stoffe bei der Messung der Ionenaktivität nicht auszudrücken ist in Mole pro Liter, sondern nach Bjerrum in Mole gel. Stoff n pro Mole Lösungsm. $(n + N)$, also $x = n/(n + N)$. Drückt man die Konz. wie vorstehend aus, so ergibt sich noch eine geringe Erhöhung der H-Ionenaktivität durch die Ggw. von Saccharose. Diese ist der Hydratation des gel. Zuckers zuzuschreiben. Die Hydratation von 1 Mol Zucker pro 1 Liter Lsg. wird auf verschiedene Arten berechnet. Es ergibt sich eine Übereinstimmung in der Größenordnung u. zwar von 8 ± 2 Mole W. pro Mol Saccharose. Die Hydratation ist nicht aufzufassen als eine stöchiometr. Bindung von W. durch Zucker. Es ist wahrscheinlich, daß die W.-Moll. durch Saccharose derart gerichtet werden, daß die freie Energie abnimmt. Der Wert, den wir als Hydratation berechnen, ist also tatsächlich ein Maß für die Herabsetzung der Aktivität von W. durch den gel. Zucker. Vf. gelangt zusammenfassend zu der Folgerung, daß es unzweckmäßig ist, die Hydratation genau aus physikal. Größen von Zuckerlsgg. zu berechnen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 281 bis 295, Utrecht, Univ.) K. Wolf.

Kingo Sano, *Über die Löslichkeit des Glykokolls in wässeriger und in alkoholisch-wässeriger Lösung bei variierter Wasserstoffzahl.* Während sich die früheren Unterss. auf die schwerlösl. Aminosäuren beschränkten, wie z. B. Leucin (vgl. Biochem. Ztschr. **168**. 14; C. **1926**. I. 2528) wurde hier in dieser Arbeit *Glykokoll* in wss. u. in A.-W.-Gemischen benutzt. In rein wss. Lsgg. zeigte sich, daß die Löslichkeit in der Nähe des isoelektr. Punktes, der hier bei $p_H = 6{,}05$ liegt, sich nicht sehr wesentlich ändert, erst in größerer Entfernung, d. h. $p_H = 3{,}32$, nimmt sie langsam zu. Die alkal. Seite verhält sich annähernd gleichartig. Zusatz von NaCl bewirkt nichts. A. wirkt allgemein löslichkeitsvermindernd, doch bleibt die Tendenz auf der sauren, wie auf der alkal. Seite stärker l. zu sein bestehen. Eine graph. Darst. der berechneten u. gefundenen Werte zeigt deren gute Übereinstimmung. (Biochem. Ztschr. **171**. 277—86. Nagoya, Japan, Aichi-Medizin. Univ.) Haase.

V. Caglioti, *Ein neues Beispiel von unregelmäßigen Mischkrystallen.* Frisch gefälltes $Ce(OH)_3$ wurde in verd. HCl gel. Es zeigt sich zunächst die charakterist. rotorange Farbe von $(CeCl_6)^{\cdot\cdot}$, nach einigen Minuten schlägt die Farbe in Hellgelb um unter Entw. von Cl. Zugeben der berechneten Menge NH_4Cl zur B. von $(NH_4)_2CeCl_6$ u. 1 g $(NH_4)_2SnCl_6$. Im Vakuum über H_2SO_4 krystallisieren lassen. Es scheiden sich drei verschiedene krystallin. Verbb. aus: ein weißes Salz, Krystallkuben, $(NH_4)_2SnCl_6$, weiße Nadeln, $(NH_4)_2SnCl_6$, scheinbar verunreinigt, u. gelbe Krystalle, sehr einheitlich mit 0,98% Ce, 65,80% Cl u. 33,10% NH_4, $D._{15}$ 1,536. Die Krystalle sind ein Komplex aus 2,71% $(NH_4)_2CeCl_6$ + 97,29% NH_4Cl. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 332—35. Neapel.) Grimme.

E. Kordes, *Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen.* Vf. zeigt an einem großen tabellar. zusammengestellten Tatsachenmaterial, daß innerhalb bestimmter Gruppen von binären Mischungen die *eutekt. Gefrierpunktserniedrigung* u. die Zus. des *Eutektikums* durch das Verhältnis der FF. der beiden reinen Komponenten zueinander bestimmt werden. Dieser Zusammenhang läßt sich durch Gleichungen wiedergeben. Die größte eutekt. Gefrierpunktserniedrigung geben, bei gleichbleibendem Quotienten aus den beiden FF. die Systeme zweier binärer Elektrolyte, eine etwas kleinere die der ternären u. die geringste die der Nichtelektrolyte. In derselben Reihenfolge verschiebt sich auch der Prozentgehalt des Eutektikums. Das eutekt. Schmelzen läßt sich als eine Zerstörung des Krystallgefüges infolge von Hineindiffundieren der anderen Komponenten deuten. Wie Vf. weiter findet, wird

die eutekt. Gefrierpunktserniedrigung vom Charakter der beiden Komponenten in einer anderen Weise beeinflußt als die Gefrierpunktserniedrigung bis zum Krystallisationsbeginn. — Es besteht Übereinstimmung zwischen den Gesetzmäßigkeiten bei der eutekt. Gefrierpunktserniedrigung u. den röntgenograph. Forschungsergebnissen über den inneren Bau der Krystalle. Die eutekt. Gefrierpunktserniedrigung wird durch den krystallisierten Zustand (Ionengitter u. Molekülgitter) der Stoffe bestimmt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 93—125. Königsberg i. Pr., Univ.) Ulmann.

Charles Frederick Fryling, *Adsorptionswärmen und das Problem der Wirkung von Beschleunigern.* Vf. bestimmt die Adsorptionswärme von H_2 u. CO_2 durch *Ni*-Katalysatoren verschiedener Herst. nach der Methode von Beebe u. Taylor (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 43; C. **1924**. I. 1488). Ein Teil der Katalysatoren enthielt *Th* oder *Ce* als Beschleuniger. Vf. schließt sich der Theorie der Oberflächenkatalyse von Taylor an (Proc. Royal Soc. London Serie A **108**. 105; C. **1925**. II. 880), macht aber die weitere Annahme, daß akt. Ni-Atome H_2 in Atome dissoziieren. Die gesamte Adsorption ist kein absol. Maß für die katalyt. Aktivität; sie braucht durch Ggw. eines Beschleunigers nicht merklich verändert zu werden. Höchstens 0,2% der Ni-Atome sind adsorptionsfähig für H_2; die Angabe von Kubota u. Yoshikawa (Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research **3**. 223; C. **1926**. I. 822), daß 62% der Ni-Atome in der Oberfläche liegen, ist unwahrscheinlich. Erhitzen der Katalysatoren erniedrigt die Adsorptionskapazität u. die totale integrale Adsorptionswärme, letztere jedoch bei beschleunigten Katalysatoren nur sehr wenig. Werden die integralen Adsorptionswärmen Q_v gegen die adsorbierten H_2-Mengen aufgetragen, so haben die Kurven bei den beschleunigten Katalysatoren Maxima; Vf. nimmt an, daß auch bei den einfachen Katalysatoren Maxima auftreten würden, wenn die Messung kleiner Mengen von adsorbiertem H_2 hinreichend genau wäre, die Wrkg. des Beschleunigers besteht darin, das Maximum nach größeren adsorbierten Mengen zu verschieben, indem er die Zahl der ungesätt., zur Dissoziation von H_2-Moll. fähigen Ni-Atome vergrößert. Bei Vergiftung des Katalysators — Zutritt von Luft — verschwindet das Maximum. Wird für einen beschleunigten Katalysator die differentiale Adsorptionswärme q gegen die adsorbierten H_2-Voll. aufgetragen, so steigt die Kurve erst zu einem steilen Maximum u. wird dann parallel zu Vol.-Achse, lange bevor totale Adsorption erreicht ist; der Kurvenast mit negativem Anstieg schneidet rückwärts verlängert die q-Achse bei ca. 40—58 Cal., d. h. bei etwa $^5/_6$ der Energie, die wahrscheinlich zur Vergasung von metall. Ni erforderlich ist. Die ungesätt. Ni-Atome des Katalysators werden also möglicherweise nur durch eine Krystallstrukturverbindung in der Oberfläche gehalten. (Journ. Physical Chem. **30**. 818—29. Princeton [N. J.], Univ.) Krüger.

W. M. Hoskins und **William C. Bray**, *Die katalytische Oxydation von Kohlenmonoxyd.* II. *Die Adsorption von Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Sauerstoff durch die Katalysatoren Mangandioxyd, Cuprioxyd und Gemische dieser Oxyde.* (I. vgl. Almquist u. Bray, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2305; C. **1924**. I. 281; vgl. auch Benton, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 887. 900; C. **1924**. I. 531.) Vff. bestimmen die Adsorptionsisothermen von CO, O_2 u. CO_2 bei 20° an MnO_2, CuO u. an Gemischen beider. Bei keinem dieser Gase wurde an der Gesamtadsorption der sogenannte „Mischeffekt" beobachtet, bei welchem alle Gemische der Katalysatoren wirksamer sind als jede der Komponenten. Bei hohen Drucken wird CO_2 am stärksten an MnO_2 adsorbiert. Ggw. l. Salze verringert die Adsorptionskraft. Die Adsorption von CO_2 u. O_2 ist reversibel. Die Ergebnisse bei O_2 sind mit denen bei CO_2 in Parallele zu setzen, wenn auch die Adsorption von O_2 viel geringer ist als die von CO_2. Das Verhältnis der Adsorption von CO_2 zu O_2 wächst in der Reihenfolge MnO_2, Gemische, CuO. CO wird von allen Katalysatoren stark adsorbiert, hier ist die Adsorption nicht vollkommen reversibel, besonders von CuO wird eine beträchtliche Menge des adsorbierten CO sehr fest gehalten. In diesem Fall wurde auch keine Übereinstimmung mit der ex-

ponentiellen Adsorptionsformel gefunden, die in den anderen Fällen besteht. — Messungen der Adsorptionsgeschwindigkeit von CO_2 ergaben in der 1. Minute einen Zuwachs von MnO_2 zu CuO, wahrscheinlich gilt dasselbe auch für O_2. Bei CO unterschieden sich hinsichtlich der Geschwindigkeit die Gemische von den einzelnen Oxyden bei 20°, darum wurden mit CO auch bei 76° Geschwindigkeitsmessungen ausgeführt. Bei 20° ist die Adsorptionsgeschwindigkeit bei den einzelnen Oxyden ziemlich gering, bei den Gemischen viel größer. Bei 76° ist die Adsorptionsgeschwindigkeit des CO für die einzelnen Oxyde größer, die des CuO erreicht sogar die der Gemische bei 20°. Die Adsorptionsgeschwindigkeit der Gemische ist indessen bei 76° etwas geringer als bei 20°. In allen Fällen ist die Geschwindigkeit in den ersten Minuten am größten u. wird dann bald konstant. Das Verh. der Gemische bei 20° steht im Einklang mit ihrer katalyt. Wirksamkeit. Auch die CO_2-B. ist bei den Gemischen größer als bei den einzelnen Oxyden. Bei MnO_2 wird CO_2 zur selben Zeit abgegeben, wie CO aufgenommen wird, während beim CuO deutlich 2 Stufen auftreten, 1. die Adsorption des CO u. dann erst die B. von CO_2, die zweite ist langsamer als die erste. — Werden die Katalysatoren erst mit CO u. danach mit O_2 behandelt, so findet zwischen beiden nur langsam Rk. statt. Bei 20° ist das Verhältnis zwischen festgehaltenem CO u. dem im ersten Stadium gebildeten CO_2 für CuO 7,0, für Gemische 1,1 u. für MnO_2 nur 0,3. Die Gemische werden schneller oxydiert als die einzelnen Oxyde. Vff. deuten die Ergebnisse durch Elektronenverschiebungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1454—74. Berkeley [Cal.], Univ.) Josephy.

Shigeru Toda, *Über die Wirkung von Blausäureäthylester (Äthylcarbylamin) auf Schwermetallkatalysen.* Außer *Äthylcarbylamin*, $C_2H_5N:C$, wurde auch *Propionitril* u. *Isovaleronitril*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CN$ benutzt. Die Reinigung der Ausgangsstoffe wird beschrieben. Als qualitatives Kennzeichen der Oxydationshemmung wurde das Verschwinden der Blaufärbung einer mit NH_3 neutralisierten, eisenhaltigen Cysteinchlorhydratlsg. angesehen. Es zeigte sich, daß Carbylamin in der gleichen Weise wie HCN hemmend wirkte; quantitativ wurde die Geschwindigkeit der Oxydation manometr. verfolgt. Carbylamin hemmte in Konz. von 10^{-3}-n. vollständig in Abwesenheit von Eisen. War Fe in Konzz. von $0,4\cdot 10^{-5}$-n. vorhanden, so war Carbylamin in einer Konz. von 10^{-4} nicht imstande, die Wrkg. des Fe aufzuheben. Die Kupferkatalyse wurde in viel schwächerer Weise durch das Carbylamin gehemmt. Stoffe, wie das Isovaleronitril, die keine komplexen Fe-Verbb. zu bilden imstande sind, haben keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Oxydation. Die Unters. der Wrkg. von Äthylcarbylamin auf die Fructoseoxydation in Phosphat führte fast zu dem gleichen Ergebnis, die Oxydation wurde gehemmt, u. zwar gleichmäßig durch 10^{-3} wie 10^{-4}-n. Lsgg. Die Wrkg. des Äthylcarbylamins auf die Oxydation des Leucins an Häminkohle war ebenfalls die gleiche. Die Nitrile wirken auch hier viel schwächer, was beweist, daß das Carbylamin eine spezif. Oberflächenwrkg. ausübt. — Anders als die bisher beschriebenen Verss. verlief die Unters. an Leberkatalase, wo Carbylamin nicht die peroxydspaltende Wrkg. der Leber aufhebt. Kurz sind auch einige Absorptionsverss. der genannten Stoffe an *Kohle* beschrieben. (Biochem. Ztschr. **172**. 17—30. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Biologie.) Haase.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

C. C. Bidwell, *Bemerkung über den krystallinischen und amorphen Zustand der Alkalimetalle.* Von einem metall. *Li*-Draht werden bei 20°, 80° u. 110° Röntgenstrahlen-Beugungsbilder aufgenommen. Die Bilder weisen mit steigender Temp. eine Veränderung auf; es handelt sich dabei nicht um den Übergang von einem Krystallgitter zu einem anderen, sondern um eine allmähliche Auflösung des Gitters mit steigender Temp. Das Resultat ist in Übereinstimmung mit ähnlichen Versuchen von Hull (Physical Review [2] **10**. 661 [1917]) u. Mc Keehan (Proc. National Acad. Sc. Wa-

shington **8.** 8. [1922]) an Na u. K. Vf. bringt diese Beobachtungen in Zusammenhang mit den früher untersuchten Änderungen im Verlauf der Widerstands- u. thermoelektrischen Kurven der Alkalimetalle bei bestimmten Tempp. (Physical Review [2] **27.** 381—82.) Steiner.

Cyril S. Smith, *X-Strahlenuntersuchung von elektrolytisch niedergeschlagenem Chrom.* E. A. Ollards Feststellungen (Metal Ind. [London] **27.** 235; C. **1926.** I. 485), daß elektrolyt. Cr hexagonale Struktur im Gegensatz zu gewöhnlichem Cr, das kub. raumzentriert ist, habe, wird von Vf. als den bisherigen Erfahrungen widersprechend bezeichnet; beide wurden bisher immer kub. raumzentriert gefunden. (Metal Ind. [London] **28.** 456. Cambridge [Pa.], Massachusetts Institut of Technologie.) Wilke.

H. E. Farnsworth, *Sekundäre Elektronenemission von Eisen.* (Vgl. Physical Review [2] **25.** 41; C. **1925.** I. 1678.) Fe-Folien werden mit Elektronen, deren Geschwindigkeit von 0 bis 300 Volt variiert wird, bombardiert. Das Verhältnis des sekundären Elektronenstroms zum primären in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Primärelektronen wird gemessen u. in Kurven aufgetragen. Die Kurven haben scharfe Maxima bei 1,2; 7,0 u. 10 Volt, die Voltwerte an den Stellen der Maxima werden als kritische Potentiale gedeutet. Von 12 Volt ab zeigen die Kurven einen gleichmäßigen Anstieg, den Vf. Ionisationselektronen zuschreibt. Derartig scharfe Maxima treten außer beim Fe nur noch beim Cu auf. Untersucht wurden grobkrystallines elektrolytisches Fe, chemisch reines Fe von Kahlbaum, beide durch Ausglühen bei Rotglut vorbehandelt u. durch Verdampfen niedergeschlagenes Fe. Bei allen drei Fe-Sorten ist die Lage der Maxima die gleiche, worin Vf. einen Beweis für die Gültigkeit der Kurven sieht. Bei dem durch Verdampfen niedergeschlagenen Fe ist das gemessene Verhältnis kleiner. Die durch Verdampfen niedergeschlagene Fe-Schicht ist krystallinisch. (Physical Review [2] **27.** 413—22.) Steiner.

C. Zwikker, *Thermische Elektronenemission der Metalle Wolfram, Molybdän, Thorium, Zirkon und Hafnium.* (Vgl. Archives néerland. sc. exact. et nat. **9.** 207; C. **1926.** I. 1701.) Vf. hat Emissionsmessungen an *W, Mo, Th, Zr* u. *Hf* durchgeführt, zwecks Feststellung der Konstante *A*. Das Ergebnis der Arbeiten von Dushman, Rowe, Ewald u. Kidner (Physical Review [2] **25.** 338; C. **1925.** I. 2529) war, daß sich experimentell nicht beweisen läßt, daß der Wert 60,2 falsch ist. Vf. gelangt auf Grund seiner Messungen zu dem Ergebnis, daß die Metalle W, Mo, Th u. nach Dushmann etc. auch Ta einen Wert für *A* ergeben, der mit dem theoret. Wert übereinstimmt u. vielleicht noch etwas durch den Thomsoneffekt modifiziert wird. Die von Zr u. Hf herrührenden Werte weichen hiervon stark ab. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35.** 336—46.) K. Wolf.

K. T. Compton und **C. C. van Voorhis**, *Wahrscheinlichkeit der Ionisation von Gasmolekeln durch Elektronenstöße.* II. *Kritik.* (I. vgl. Physical Review **26.** 436; C. **1926.** I. 583.) Es ist nicht erlaubt, mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit der Primärelektronen zu rechnen, wie dies in der ersten Arbeit der Vff. u. in der Arbeit von Hughes u. Klein (Physical Review [2] **23.** 450; C. **1924.** II. 149) geschehen ist. Nach Anbringung von Korrekturen hierfür u. für zwei weitere Fehlerquellen, die in der letztgenannten Arbeit nachgewiesen werden können, ergeben sich hinreichend übereinstimmende Resultate der beiden Versuchsreihen. Vff. zeigen in Kurven die korrigierten Werte der Abhängigkeit der Zahl der ionisierenden Stöße sowie der Ionisationswahrscheinlichkeiten von der Elektronengeschwindigkeit für *He*, H_2, *Ne*, *A*, N_2, *HCl* u. *Hg*. (Physical Review [2] **27.** 724—31. Princeton, N. J., Palmer Physic. Lab.) Leszynski.

T. R. Hogness und **E. G. Lunn**, *Die Darstellung der Ionisation von Sauerstoff durch Elektronenstoß durch die Analyse der positiven Strahlen.* In der früher (Physical Review [2] **26.** 786; C. **1925.** II. 1412) beschriebenen Anordnung finden Vff. bei

Drucken von 10^{-5} bis 10^{-2} mm in reinem O_2 u. innerhalb eines weiten Partialdruckbereichs in Mischungen mit He u. Ar das Verhältnis O_2^+/O_1^+ der durch Elektronenstoß gebildeten Ionen prakt. konstant. Für die Rkk. $O_2 \longrightarrow O_2^+ + \varepsilon$ u. $O_2 \longrightarrow O_1^+ + O + \varepsilon$ werden die Ionisationspotentiale bezw. 13 u. 20 Volt gefunden. Aus dem letztgenannten Wert in Verb. mit dem Ionisationspotential für O-Atome ergibt sich die Dissoziationswärme zu 6,5 Volt, das sind 150 Cal. pro Mol. Vff. diskutieren die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Struktur der O_2-Molekel u. der Theorie von Franck (S. 341). (Physical Review [2] **27**. 732—38. Departm. of Chemistry, Univ. of Calif.) Lesz.

Walter M. Nielsen, *Die Bildung negativer Ionen in Quecksilberdampf.* Vf. kann in einer ähnlichen Anordnung, wie sie von Mohler (Physical Review **26**. 614; C. **1926**. I. 1504) beschrieben, die B. von negativen Ionen durch Elektronenströme in *Hg*-Dampf nachweisen. Das Verhältnis zwischen negativem Ionenstrom u. Gesamtstrom fällt im allgemeinen bei niedrigen beschleunigenden Spannungen mit steigender Spannung, zeigt jedoch plötzliche Anstiege bei 2,7, 4,7, 5,5 u. 8,8 Volt. Das Verh. ist ähnlich wie bei den von Mohler untersuchten Gasen. Die Anstiege lassen sich, bis auf den noch ungeklärten, bei 2,7 Volt durch die metastabilen Zustände des Hg-Atoms deuten. Der Gesamtstrom steigt stark mit steigender Spannung bis auf Abfälle bei 4,9 u. 6,7 Volt entsprechend den Resonanzpotentialen des Hg. (Physical Review [2] **27**. 716—23. Minnesota, Univ., Physic. Lab.) Leszynski.

Wm. W. Merrymon, *Druckabhängigkeit der permanenten Ionisation in Gasen.* Vf. mißt die permanente Ionisation in H_2, *He*, *A*, O_2, N_2, CO_2, CH_4 u. C_2H_4 bei Drucken zwischen 0 u. 180 cm Hg. Die Ionisationskurven zeigen bei niedrigen Drucken steilen Anstieg, der durch α-Strahlen verursacht ist. Diese sind bei Drucken zwischen 15 u. 65 cm absorbiert. Von da ab ergeben sich gerade Linien, aus denen der Zuwachs der pro ccm u. sec. gebildeten Ionen pro at berechnet wird. Dieser Wert, geteilt durch die Zahl der Elektronen in den untersuchten Molekeln erweist sich als nahezu konstant. Die Übereinstimmung mit den Befunden Kleemans (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **79**. 231; C. **1907**. II. 127) weist auf den β-Strahlencharakter der Erscheinung hin. (Physical Review [2] **27**. 659—71. Chicago, Univ., Ryerson Physic. Lab.) Lesz.

Henry A. Barton, **Gaylord P. Harnwell** und **C. H. Kunsman**, *Analyse der von einer neuen Quelle emittierten positiven Ionen.* (Vgl. Kunsman, Science **62**. 269; C. **1926**. I. 1103.) Vff. untersuchen im Massenspektroskop die positiven Ionen, die von den für die Ammoniaksynthese brauchbaren, aus $Fe_2O_3 + 1\%$ eines Alkali- oder Erdalkalioxyds bestehenden Katalysatoren emittiert werden. Es treten nur einfach geladene Ionen der Alkali- bezw. Erdalkaliatome auf, die ersteren bei niedrigeren Tempp. als die letzteren. Bei den Erdalkalien steigt der Effekt durch vorangehende Red. in H_2. *Pt* emittiert Na- u. K-Ionen. Hier handelt es sich um einen Oberflächeneffekt, der mit der Zeit stark abfällt, während sich die vorher geschilderten Quellen als sehr konstant erwiesen. (Physical Review [2] **27**. 739—46. Princeton Univ., N. J., Palmer Physic. Lab.) Leszynski.

David A. Keys und **M. S. Home**, *Spektrographische Prüfung der geschichteten Entladung in Gasmischungen.* (Vgl. Keys, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada **19**. 143; C. **1926**. I. 2290.) Vff. untersuchen spektrograph. das vom negativen Glimmlicht u. von einer der Schichtungen emittierte Licht in Mischungen von N_2 u. H_2 u. von *He* u. H_2. In der N_2-H_2-Mischung werden im Glimmlicht die Balmerlinien H_α u. H_β u. die Stickstoffbanden bei 4708, 4278 u. 4236 gefunden, während sie in der Schichtung fehlen. Ebenso zeigt sich das He-Linienspektrum bei der He-H_2-Mischung ausgeprägt im Glimmlicht, ist dagegen in der Schichtung nur schwach oder überhaupt nicht vorhanden. Die Diskussion ergibt, daß, während die Spannung an der Röhre 1100 Volt betrug, in den Schichtungen der N_2-H_2-Mischung nur wenige 15,5 Volt-Elektronen vorhanden sind, in den Schichtungen der He-H_2-Mischung nur wenige 25,3 Volt-,

aber zahlreiche 10,4- u. 15,5 Volt-Elektronen. (Physical Review [2] **27**. 709—15. The Mac Donald Physics Building, Mc Gill-Univ.) Leszynski.

H. Jedrzejowski, *Über eine Darstellungsmethode von Ra B + Ra C-Quellen.* Man läßt *RaEm* sich in einem im Original abgebildeten App., wo sie nur mit Glas u. Hg in Berührung kommt, zerfallen u. spült dann die abgebrochenen Glasteile mit HNO_3-haltiger HCl ab. *RaB* wird aus dem Nd. rascher weggel. als *RaC*. Die erste Abspülung entfernt bereits ca. 81% des Nd. im Gegensatz zu Ramstedt (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. **2**. Nr. 31; C. **1913**. II. 127), der eine geringere Löslichkeit beobachtete. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1536—39.) Bikerman.

L. F. Curtiss, *Mitteilung über den Zerfall des RaE.* 45-tägige Beobachtung eines von RaD freien *RaE*-Präparats ergibt eine Halbwertszeit von 5,07 Tagen, womit der Wert von Thaller (Wien. Ber. **121**. 1611 [1912]) wohl endgültig widerlegt ist. (Physical Review [2] **27**. 672—74. Washington, D. C., Bureau of Standards.) Lesz.

W. Bothe, *Über die Kopplung zwischen elementaren Strahlungsvorgängen.* (Vgl. Naturwissenschaften **14**. 321; C. **1926**. I. 3384). Durch Beobachtung der zeitlichen Koinzidenzen an zwei nahe gegenüberstehenden Spitzenzählern, zwischen denen sich eine durch Mo Kα-Strahlung zur Fluorescenz angeregte Cu- oder Fe-Folie befindet, kann Vf. zeigen, daß auch für die Emissionsvorgänge die Statistik von Bohr, Kramers u. Slater versagt, daß also auch diese Vorgänge mit Lichtquanten zu beschreiben sind. (Ztschr. f. Physik **37**. 547—67. Charlottenburg.) Leszynski.

W. Mund, *Ionisation durch Strahlung in kugeligen Gefäßen.* Vf. nimmt das Geigersche Gesetz zum Ausgangspunkt seiner Unterss. über die Ionisation durch Strahlung, u. zwar α-Strahlung der Radiumpräparate, in kugelförmigen Gefäßen. Er berechnet eine Anzahl Formeln u. Werte, die er in Zahlentabellen zusammenstellt, aus denen sich eine gute Übereinstimmung ergibt zwischen den theoret. u. empir. ermittelten Werten. Die Rechnungen sind ausgeführt worden unter der Voraussetzung, daß die Menge des Strahlung abgebenden Stoffes, hier ist es RaA u. RaC, vollständig u. gleichmäßig auf der inneren Wand des Gefäßes verteilt sei. (Journ. Physical Chem. **30**. 890—94. Louvain.) Haase.

S. C. Lind, D. C. Bardwell und **J. H. Perry**, *Die chemische Wirkung von durch α-Teilchen erzeugten Gasionen.* VII. *Ungesättigte Kohlenstoffverbindungen.* (VI. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2675; C. **1926**. I. 1365; vgl. auch Science **62**. 422; C. **1926**. I. 1131). Vff. untersuchen u. berechnen nach der in Teil VI beschriebenen Methode den Einfluß von *RaEm* auf die *Polymerisation* von *Acetylen, Cyan, Cyanwasserstoff, Äthylen*, die *Hydrierung* von C_2H_4, C_2H_2, $(CN)_2$, die *Oxydation* von $(CN)_2$ u. C_2H_2. Bei der Polymerisation von C_2H_2 bei gewöhnlicher Temp. u. gewöhnlichem Druck unter dem Einfluß von α-Strahlen aus RaEm scheidet sich ein hellgelbes (zuerst fast weißes) Pulver ab, das *Cupren*. Als Mittelwert für $-M_{C_2H_2}/N_{C_2H_2}{}^+$ wird 19,8 in guter Übereinstimmung mit dem Wert 20,2 von Mund u. Koch (Journ. Physical Chem. **30**. 293; C. **1926**. I. 831) gefunden. Der Wert $-M/N = 20$ für Acetylen ist der höchste bisher gefundene (außer dem für das System $H_2 + Cl_2$), u. Vff. deuten diesen Wert durch folgenden einfachen Mechanismus:

$$C_2H_2^+ + 19\,C_2H_2 \longrightarrow (C_2H_2)_{20}^+ + (-) \longrightarrow (C_2H_2)_{20}.$$

Da sich kein Lösungsm. für das Polymerisationsprod. finden ließ, konnte dessen Mol.-Gew. nicht bestimmt werden. Beim Abkühlen des Rk.-Gefäßes auf die Temp. der fl. Luft wird im linearen Verhältnis zum Zerfall der RaEm H_2 frei. Die Gesamtmenge des frei gemachten H_2 beträgt nur 2% des polymerisierten Acetylens, demnach ist die von Sabatier u. Senderens (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 250 [1900]) für Cupren vorgeschlagene Formel C_7H_6 auf das Prod der Vff. nicht anwendbar. CH_4 wurde bei dieser Red. nicht gefunden. — Bei der Polymerisation von C_2N_2 wird ein schwarzes, dem Paracyan ähnliches Prod. abgeschieden u. N_2 frei gemacht. Am Ende der Rk. beträgt die N_2-Menge 5% des Ausgangs-C_2N_2. Für das Verhältnis

$-M_{C_2N_2}/N_{(C_2N_2 + N_2)}$ wurde im Mittel 7,4 gefunden, die Geschwindigkeitskonstante ist halb so groß wie beim C_2H_2. — Die Polymerisation des HCN stellt eine genaue Parallele zu der von C_2N_2 dar. Es bildet sich ein dunkles Prod. mit rötlichem Schein. Für $-M/N$ ergibt sich 11,1, aber gegen Ende der Rk. sinkt der Wert. 7,8% N_2 u. 2,7% H_2 werden frei. — Bei C_2H_4 werden 16% H_2 frei, es kondensiert sich zu einer farblosen Fl., daneben entstehen CH_4 u. C_2H_6. Die Rk. muß in diesem Fall besser als Kondensation als als „Polymerisation" bezeichnet werden. $-M/N = 5,1$. — Die Verss. zur Hydrierung von C_2H_4 in Ggw. von α-Teilchen führten nicht zum Ziel. Der H_2-Druck nimmt wie bei reinem C_2H_4 zu, nur 1% der theoret. C_2H_6-Menge wird gebildet, die H_2-Menge beträgt 16%. — In einem Gemisch 1 C_2H_2: 1 H_2 ist die Polymerisation die Hauptrk., aber daneben findet auch proportional der Ionisation des H_2 Hydrierung statt. H_2 wirkt als Katalysator bei der Polymerisation. Bei der Analyse wurde nur $^1/_4$ des der Rk. entgangenen H_2 wiedergefunden. — Bei der Hydrierung von C_2N_2 entstand ein Prod., das Ähnlichkeit mit den Polymerisationsprodd. von C_2N_2 u. HCN hatte, es hatte die empir. Zus. $C_6H_6N_4$. Die Rk. findet demnach ungeachtet der vorhandenen Konzz. im Verhältnis 3 C_2N_2: 2 H_2 statt. Für diese Rk. müßte $-M/N = 5$ sein, gefunden wurde 6,1. — Bei der Oxydation von C_2N_2 im Verhältnis 1 C_2N_2: 1 O_2 wurde ein gelbes festes Prod. mit der empir. Formel $(CNO)_X$ gebildet. Die Gesamtrk. wird folgendermaßen dargestellt: a) $C_2N_2 + O_2 = 2\,CO_2 + N_2$ u. b) $C_2N_2 + O_2 = (CNO)_X$. Das Verhältnis $-M/N = 7,2$ zeigt, daß die Ionenkomplexe die gleiche Anzahl O_2- u. C_2N_2-Moll. enthalten wie die beim reinen C_2N_2. — In Gemischen von 1 O_2: 1 C_2H_2 u. 2 O_2: 1 C_2H_2 wird der O_2 fast ganz zur B. von CO_2 u. CO (im Verhältnis 5:2) verbraucht, ein kleiner Prozentsatz W.-Dampf hielt das Gleichgewicht in der Gasphase. Die farblose fl. Phase mit einem Dampfdruck kleiner als 1 mm hatte die empir. Zus. $(C_2H_3)_X$, was beweist, daß das Verhältnis H:C durch Entfernung des C aus den Komplexen zur B. von CO_2 u. CO vergrößert ist. — $M_{(C_2H_2 + O_2)}/N_{(C_2H_2 + O_2)} \sim 27$, also beträchtlich höher als für reines C_2H_2. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1556 bis 1575.) Josephy.

S. C. Lind und **D. C. Bardwell**, *Die chemische Wirkung von durch α-Teilchen erzeugten Gasionen.* VIII. *Der katalytische Einfluß von Ionen von inerten Gasen.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Die folgenden 7 Rkk. wurden durch die Ionen inerter Gase katalysiert: 1. die Polymerisation von C_2H_2, 2. von C_2N_2, 3. von *HCN*, 4. die Oxydation von *CO*, 5. von H_2, 6. die Zers. von CO u. 7. die von NH_3. Als inerte Gase dienten He, Ne, Ar, Kr, Xe, N_2, CO_2 u. H_2. Die Ionisation wurde durch α-Strahlen hervorgerufen. Kinet. verfolgt wurde die Rk. 1. mit N_2, He, Ne, Ar, CO_2, Xe, Kr, 2. mit N_2, Xe, Kr, 3. mit N_2, He, 4. mit Ar, 5. mit Ne, Ar, N_2, 6. mit Ne, 7. mit Ne (vgl. Science **62**. 593; C. **1926**. I. 1627). Es wird für den Verlauf dieser Rkk. eine kinet. Gleichung abgeleitet, in welcher zu dem Druck der reagierenden Gase noch der Druck der reagierenden Gase hinzuaddiert werden muß, welcher dem des ionisierten inerten Gases entspricht. An der durch Ar katalysierten W.-Synthese wird gezeigt, daß das Prod. prozentuale Wirksamkeit × prozentuale Ionisation des Katalysators bis zu 95% Ionisation konstant ist, u. zwar ~ 5000. Daraus kann man schließen, daß, wenn die Ionisation des Katalysators unter 50% beträgt, seine katalyt. Wirksamkeit 100% beträgt, dieses wurde an der Rk. bestätigt. Die Abnahme des Wertes von $-M/N$, wenn die Ionisation des Katalysators zwischen 50 u. 100% beträgt, deuten Vff. durch einen Entladungseffekt der reagierenden Gase (vgl. S. 163). (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1575—84. Washington [D. C.], Fixed Nitrogen Res. Lab.) Josephy.

P. Debye und **W. Hardmeier**, *Anomale Zerstreuung von α-Strahlen.* Bieler (Proc. Royal Soc. London Serie A. **105**. 434; C. **1924**. II. 428) u. Rutherford u. Chadwick (Philos. Magazine [6] **50**. 889; C. **1926**. I. 2168) haben bei Verss. über die Streuung von α-Strahlen beim Durchgang durch dünne Mg- u. Al-Folien festgestellt, daß für diese leichten Elemente die Zahl der bei einem bestimmten Ab-

lenkungswinkel gezählten α-Teilchen beträchtlich kleiner ist als die aus der Theorie der Streuung berechnete. Im Gegensatz zu BIELER bezw. RUTHERFORD u. CHADWICK versuchen Vff., für die beobachteten Abweichungen vom Coulombschen Gesetz eine Erklärung zu finden, die, ohne das Elementargesetz zu verletzen, in den Rahmen unserer bisherigen Erfahrungen einzupassen ist. Vff. gehen dabei von der Annahme aus, daß der Kern, der ja nach unseren Anschauungen eine komplizierte Struktur besitzt, sich in den Fällen, in denen er starken elektr. Feldern ausgesetzt wird, als deformierbar erweisen wird, so daß man ihm eine Polarisationsfähigkeit α zuschreiben kann, die ein Maß für die Beweglichkeit der Kernstruktur darstellt, u. die als das elektr. Moment definiert wird, das der Kern in einem Felde von der Feldstärke 1 annimmt. Die durch die Deformierbarkeit des Kernes bedingten zusätzlichen Anziehungskräfte würden mit der 5. Potenz der Entfernung abnehmen. Vff. können nun zeigen, daß, wenn man für Al $\alpha = 1{,}30 \cdot 10^{-36}$ u. für Mg $\alpha = 0{,}96 \cdot 10^{-36}$ wählt, die von ihnen berechneten Zerstreuungskurven mit den experimentell gefundenen genügend gut übereinstimmen, so daß auch das von ihnen aufgestellte Anziehungsgesetz mit der 5. Potenz als möglich erwiesen ist. Die Werte für α sind gerade von der Größenordnung des Kernvolumens (10^{-36} ccm), was man auch erwarten muß, wenn man die Vorstellungen u. Gründe für die Polarisierbarkeit des Atoms völlig analog auf den Atomkern überträgt, den Kern also auch als dynamisches System auffaßt, in dem die Kräfte dem Coulombschen Gesetz gehorchen. Bei den Atomen berechnet man nämlich unter dieser Annahme, daß die Polarisierbarkeit α (die stets die Dimension eines Vol. hat) von der Größenordnung des At.-Vol. (10^{-24} ccm) ist. — Zum Schlusse ihrer Arbeit diskutieren Vff. die Bedingungen, unter denen die durch die Polarisation bewirkte Anziehung so groß werden kann, daß das α-Teilchen von dem getroffenen Atomkern eingefangen wird. (Physikal. Ztschr. **27.** 196—99. Zürich.) PHILIPP.

H. S. Read, *Die Wirkung der Temperatur auf die X-Strahlenabsorption.* Die Absorption der Gesamtstrahlung eines W-Röntgenrohres, das mit 50 Kilowatt betrieben wurde, durch Bleche von Al, Cu, Fe, Ni, Ag u. Pb wird bei verschiedenen Tempp. bestimmt; die Temp. wurde von 20° bis fast zum Schmelzpunkt der betreffenden Metalle verändert. Nach Berücksichtigung aller durch die Versuchsanordnung bedingten Korrektionen bleibt doch ein Anstieg der Absorption mit steigender Temp. übrig, den Vf. als reell anspricht. Es steigt die Absorption nahezu linear mit der Temp. an; die Änderung beträgt für 100° nahezu 0,2%. (Physical Review [2] **27.** 373—80.) STEINER.

C. M. Slack, *Die Refraktion von Röntgenstrahlen in Prismen einiger Stoffe.* Vf. mißt nach der Methode des „doppelten Röntgenspektrometers" (DAVIS u. SLACK, Physical. Review [2] **27.** 18; C. **1926.** I. 2879) die Refraktionen in Prismen aus *Ag, Cu, S, Al, C, Celluloid* u. *Paraffin.* Die erhaltenen Werte stehen in Übereinstimmung mit der Lorentzschen Theorie. Bei den *C*-Prismen wurde eine durch die körnige Struktur bedingte innere Refraktion nachgewiesen. (Physical Review [2] **27.** 691—95. Columbia, Univ., Phoenix Physic. Lab.) LESZYNSKI.

O. K. de Foe, *Das Verhältnis des veränderten zum gesamten Streukoeffizient der X-Strahlen.* (Vgl. JAUNCEY u. DE FOE, Philos. Magazine [7] **1.** 711; C. **1926.** I. 3450.) Messungen an *C, Al* u. *Cu* bestätigen die Theorie von JAUNCEY. (Physical Review [2] **27.** 675—86. Washington Univ., St. Louis, Mo.) LESZYNSKI.

G. E. M. Jauncey, *Mitteilung über die Quantentheorie der unveränderten Linie im Comptoneffekt.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. berechnet den Winkel, für den die unveränderte Linie verschwindet u. kommt zu einer Formel, die von der Erfahrung für *Li* u. *B* bestätigt wird. Für die Streuung von MoKα-Strahlen darf die Linie bei *C* u. schwereren Elementen für keinen Winkel verschwinden. — Vf. gibt eine Formel für das Verhältnis der Energie der veränderten zu der der unveränderten Linien. (Physical Review [2] **27.** 687—90. Washington Univ., St. Louis, Mo.) LESZYNSKI.

R. J. Havighurst, *Der Einfluß der Krystallgröße auf die Intensität der X-Strahlenreflexion.* Vf. vergleicht Messungen an *NaCl*-, CaF_2- u. $CaCO_3$-Krystallpulvern nach der Methode von Brentano (Proc. Royal Soc. London. **37**. 184; C. **1925**. II. 486) mit den Einkrystallmessungen an NaCl von W. L. Bragg, James u. Bosanquet (Philos. Magazine [6] **42**. 1; C. **1921**. III. 1264). Vf. stellt fest, daß bei Dicken $< 10^{-3}$ cm die primäre Extinktion fehlt (vgl. Darwin, Philos. Magazine [6] **43**. 800; C. **1922**. III. 468), daß hier daher Reflexionsmessungen an Pulvern zur Best. der Elektronenverteilung brauchbar sind. Auch Einkrystallmessungen, wie die angeführten, genügen, wenn die Korrektion für die sekundäre Extinktion angebracht wird. (Proc. Nationa, Acad. Sc. Washington **12**. 375—80.) Leszynski.

R. J. Havighurst, *Die Intensität der Reflexion von X-Strahlen durch Lithium-, Natrium- und Calciumfluorid.* (Vgl. vorst. Ref.) Messungen an *LiF*, *NaF* u. CaF_2 nach der Methode von Brentano (l. c.) ergeben nach Darwin (l. c.) relative Werte für das atomare Streuvermögen. Die Kurve für die Winkelabhängigkeit dieses Wertes für *Na* läßt sich nicht mit der an NaCl gewonnenen, absol. Kurve von Bragg, James u. Bosanquet (l. c.) zur Koinzidenz bringen. Dies deutet auf eine verschiedene Elektronenverteilung für Na in *NaCl* u. *NaF*. Vf. bringt absol. Werte für die atomaren Streuvermögen des *Na*, *Li*, *Ca* u. *F* in den Fluoriden, die unter der Annahme berechnet sind, daß die beiden betrachteten Kurven für $\sin \Theta = 0{,}20$ übereinstimmen u. daß das Streuvermögen des F für alle Winkel in den drei Fluoriden nahezu gleich ist. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 380—85. Harvard Univ., Cruft Lab.) Lesz.

Mark Balderston, *Der Ursprung der K-Strahlung von der Antikathode einer Röntgenröhre.* Vf. bestimmt den Transformationskoeffizienten, das ist das Verhältnis der Zahl der als K-Strahlung emittierten zur Zahl der als Röntgenstrahlung absorbierten Quanten, für *Fe*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Mo* u. *Ag*. Dieser Koeffizient scheint für ein gegebenes Metall konstant zu sein u. steigt mit steigender Atomnummer an. Vf. vergleicht die nach den gefundenen Werten zu erwartende Fluorescenz-K-Strahlung mit Messungen der gesamten K-Strahlung. Für *Ag* u. wahrscheinlich auch für die anderen schwereren Elemente, ist prakt. die gesamte K-Strahlung Fluorescenzstrahlung, während für *Cu* u. wahrscheinlich auch für die anderen leichteren Elemente, ein Teil der K-Strahlung direkt von Elektronenstößen herrührt. (Physical Review [2] **27**. 696—708. Columbia, Univ., Phoenix Physic. Lab.) Leszynski.

Lucy Mensing, *Die Rotations-Schwingungsbanden nach der Quantenmechanik.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **34**. 611; C. **1926**. I. 1106.) Es wird das dem klass. Modell des zweiatomigen Mol. ohne Elektronenimpuls analoge Modell nach der neuen Quantenmechanik durchgerechnet. Für die Intensitäten der einzelnen Bandenlinien ergeben sich die von Fowler (Philos. Magazine [6] **49**. 1272; C. **1925**. II. 1009) aufgestellten Formeln. (Ztschr. f. Physik **36**. 814—23. Göttingen.) K. Wolf.

Louis A. Turner, *Die Bogenspektren von Jod, Brom und Chlor im Schumanngebiet.* Die Bogenspektren von Cl, Br u. J werden im Gebiet von 1230—2050 Å untersucht u. die aufgefundenen Linien in Tabellen zusammengestellt. Der Grundzustand der Halogenatome ist ein verkehrtes P-Dublett. Als Resonanzlinien werden angegeben die Linien: 1379,6 Å (Cl), 1540,8 Å (Br) u. 1782,9 Å (J). Ihnen entsprechen die Anregungspotentiale von 8,95, 8,01 u. 6,92 Volt. Die früher (vgl. Füchtbauer u. Holm, Physikal. Ztschr. **26**. 345; C. **1925**. II. 887) als Resonanzlinie des J angegebene Linie 2062,1 Å führt in den oberen Term des Dubletts, in den metastabilen $^2P_1$-Zustand. Ein Bandenspektrum von HCl konnte trotz günstiger Bedingungen nicht aufgefunden werden. (Physical Review [2] **27**. 397—406.) Steiner.

H. B. Dorgelo und **W. de Groot**, *Die Intensitätsverhältnisse der (2 s—2 p)-Kombinationen des Neonspektrums unter verschiedenen Anregungsbedingungen.* Die früher (vgl. Dorgelo, Ztschr. f. Physik **34**. 766; C. **1926**. I. 1100) an einer Säulenentladung gemessenen Intensitätsverhältnisse der (2 *s*—2 *p*)-Kombinationen des *Ne*

werden besprochen. Dieselben Kombinationen wurden unter verschiedenen Anregungsbedingungen (Säule, Glimmlicht, Elektronenstoß 23,5 V, Resonanzlicht) gemessen. 4 Tabellen im Original bringen das Zahlenmaterial. (Ztschr. f. Physik **36**. 897—901. Eindhoven, Philips' Glühlampenfabriken.) K. Wolf.

T. L. de Bruin, *Eine grüngelbe Entladung in Kaliumdampf.* (Vgl. nachst. Ref.) Es zeigte sich bei der Unters. des Funkenspektrums von *K* mittels elektrodenloser Entladung, daß es auch möglich ist, eine andere als die blauviolette Entladung zu erhalten. Nach längerem Erwärmen u. nachfolgender Verkleinerung der Funkenstrecke schlägt die blauviolette Ringentladung um in eine diffuse, mit fahlgrüngelber Farbe. Das „grüne" Spektrum ist im Gegensatz zum „blauen" sehr einfach u. besteht aus Nebenserien des Bogenspektrums. Die beobachteten Linien sind im Original tabellar. geordnet. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 309 bis 310.) K. Wolf.

T. L. de Bruin, *Über das Spektrum von ionisiertem Kalium.* I. Vf. hat das Funkenspektrum von ionisiertem *K* unter Anwendung eines Gitters, mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,03 Å im Spektralgebiet λ 8000 bis λ 2200 ausgemessen. Ein Teil der Messung ist in vorliegender Arbeit mitgeteilt; 8 Tabellen im Original. Eine große Anzahl von Linien, ca. 150, ließ sich in ein Termschema ordnen, das mit dem Termschema für das Ne-Spektrum Analogie aufweist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 311—28.) K. Wolf.

Hermann Schüler, *Über das erste Li-Funkenspektrum.* (Vgl. Naturwissenschaften **12**. 579; C. **1924**. II. 1558.) Nach Messungen im Gebiet von 2000—8000 Å.-E. gibt Vf. Serien- u. Termwerte des *Parlithium*-Funkensystems. Starke, als Funkenlinien nicht einzuordnende Linien werden als Bogenlinien gedeutet. (Ztschr. f. Physik **37**. 568—71. Potsdam.) Leszynski.

M. A. Catalán, *Über spektrale Gesetzmäßigkeiten bei den Atomen der Eisenreihe.* (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. **1925**. 15—22. — C. **1926**. I. 1766.) Leszynski.

K. Bechert und **L. A. Sommer**, *Über das Bogenspektrum des Nickels.* (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. **1925**. 9—13. — C. **1925**. II. 2129.) Leszynski.

A. Petrikaln, *Über die Explosionsspektra des Quecksilberfulminats und einiger Azide.* Das Explosionsspektrum des *Quecksilberfulminats* zeigt die Cyanbanden, keine Bandenspektren des CO u. N_2 u. von Hg-Linien außer der Resonanzlinie nur die 1. u. 2. Nebenserie des Triplettsystems. Die Rk.-Energie (116 kal.) reicht nur für die Anregung des Hg-Atoms aus. Es kann noch nicht entschieden werden, ob hier mehrfache Stöße anzunehmen sind oder eine lose gebundenes Valenzelektron des Hg, analog zu der Annahme bei der Diskussion der Zers. des Jodids der Millonschen Base (Ztschr. f. Physik **32**. 569; C. **1925**. II. 795). Die Explosionsspektra von *Ca-*, *Sr-* u. *Ba-Azid* zeigen außer den Oxydbanden Triplett- u. Singulettserien. Bei *Zn-Azid* wurden nur die ersten Glieder der beiden Nebenserien des Triplettsystems festgestellt. Auch hier kann über das Zustandekommen der Emission noch nichts Endgültiges gesagt werden. (Ztschr. f. Physik **37**. 610—18. Riga, Photoch. Lab. d. Univ.) Leszynski.

Alpheus W. Smith und **Cecil E. Boord**, *Infrarote Absorption in Äthern, Estern und damit verwandten Substanzen.* Vff. untersuchen das infrarote Absorptionsspektrum zwischen 1 u. 2,5 μ von *Ä.*, *Methyl-n-propyläther* (Kp. 39°), *Methylisopropyläther* (Kp. 32—33°), *Methyl-n-butyläther* (Kp. 30°), *Methylisobutyläther* (Kp. 59°), *Methyl-sek-butyläther* (Kp. 61 bis 63°), *Methyl-tert.-butyläther* (Kp. 59—62°), *Methyl-n-amyläther* (Kp. 97—101°), *Methylisoamyläther* (Kp. 90—91°), *Methyl-tert.-amyläther* (Kp. 84—86°), *Methyldiäthylcarbinyläther* (Kp. 88—91°), *Amylformiat* (Kp. 120°), *Methylacetat*, *n-Propylacetat* (Kp. 100,5°), *Amylacetat* (Kp. 136—140°), *Äthylpropionat* (Kp. 94—98°), *Äthyl-n-butyrat* (Kp. 116 bis 121°), *Diäthylcarbonat* (Kp. 124—125,5°), *Äthyllactat* (Kp. 148—155°), *Methylbenzoat* (Kp. 198—199,5°), *Diäthylphthalat* (Kp. 291—292°), *Äthylsalicylat* (Kp. 231 bis 233°), *A.*, *n-Butylalkohol* (Kp. 116—118°), *Methyldiäthylcarbinol* (Kp. 122°), *Äthylen-*

chlorid (Kp. 82,5°), *Tetrachloräthan* (Kp. 142—145°), *Trichloräthylen* (Kp. 85—87°), *Dichloräthylen* (Kp. 54—56°). Die Absorptionsmaxima sind tabellar. angegeben, u. für sämtliche Verbb. sind die Absorptionskurven gezeichnet. Für alle Äther (von **Arthur J. Yamey** nach der Williamsonmethode dargest.) haben die Kurven im wesentlichen denselben Charakter. Die Lage der Absorptionsbanden ändert sich mit der Molekülstruktur nicht mehr, als die Beobachtungsfehler ausmachen. Für eine gegebene Wellenlänge ist der Prozentsatz des durchgelassenen Lichts bei allen Äthern sehr nahe der gleiche. Die Absorption der Ester verläuft ähnlich der der Äther, am deutlichsten tritt die Ähnlichkeit beim Methylacetat auf. — Die Substitution des Cl für H beim Übergang von Äthylenchlorid zu Tetrachloräthan bewirkt eine Abnahme der Absorption für jede charakterist. Absorptionsbande, ohne deren Lage zu verschieben. Ähnlich sind auch die Absorptionsbanden beim Dichloräthylen ausgeprägter als beim Trichloräthylen. Diese Intensitätsabnahme beruht wahrscheinlich auf der Anzahl der Wasserstoff-Kohlenstoff-Bindungen im Mol. — Diese Absorptionsbanden der Äther u. verwandten Verbb. sind charakterist. für die H-C-Bindung (vgl. Ellis, Physical Review [2] **23.** 48; C. **1924.** I. 1635) u. lassen sich in einer harmon. Reihe darstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 1512—20. Columbus [O.], Univ.) Jos.

San-ichiro Mizushima, *Über die anormale Dispersion und Adsorption elektrischer Wellen.* II. (I. vgl. Bull. Chem. Soc. Japan **1.** 47; C. **1926.** I. 3387.) Die anomale Dispersion u. Absorption von *Ä.*, *Aceton* u. *Glycerin* wird bei verschiedenen Tempp. u. der Wellenlänge 9,5 m untersucht. Ä. u. Aceton absorbieren nicht; die DE. (ε) stimmt mit den von Isnardi (Physikal. Ztschr. **22.** 230; C. **1921.** III. 923) u. Graffunder (Ann. der Physik [4] **70.** 225; C. **1923.** III. 201) bei langen Wellen gemessenen überein. Das anomale Verh. von Glycerin ist dem bei der Wellenlänge 6,1 m analog. Bei niedrigen Tempp. findet fast keine Absorption statt, u. ε ist nahezu gleich dem Quadrat des Brechungsindex für sichtbares Licht. Mit steigender Temp. nimmt die Absorption, K (der anomalen Absorption äquivalente elektr. Leitfähigkeit) u. ε zu. K hat ein Maximum da, wo der Temperaturkoeffizient von ε ein Maximum hat (bei 0—5°), u. fällt dann. ε steigt bis auf 43 bei 23° u. nimmt dann in n. Weise ab; bei höheren Tempp. stimmt ε trotz geringer Absorption mit den bei längeren Wellen gemessenen Werten überein. (Bull. Chem. Soc. Japan **1.** 83—89. Tokyo Imperial Univ.) Krüger.

R. de Mallemann, *Dispersion der elektrischen Doppelbrechung des Camphers.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180.** 1483; C. **1925.** II. 1657 u. frühere Arbeiten.) Die elektr. Doppelbrechung des *akt.* u. des *opt.-inakt. Camphers* wurde in einer Lg.-Lsg. gemessen. Nach Abzug der Doppelbrechung des Lösungsm. bleibt für die spezif. Doppelbrechung (Kerrsche Konstante dividiert durch die Konz.) des akt. Camphers (wenn die von CS_2 gleich 100 ist) 153,7, für die des inakt. Camphers 158,6 (Wellenlänge 546 $\mu\mu$), d. h. prakt. dieselbe Größe. Die Dispersion der elektr. Doppelbrechung zwischen 436 u. 578 $\mu\mu$ ist in beiden Fällen n. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182.** 1534—36.) Bikerman.

Pierre Achalme und **Jacques Achalme**, *Einfluß der Viscosität auf das spezifische Drehungsvermögen einiger aktiver Körper.* Es wurde untersucht das Drehungsvermögen der *Weinsäure* in Gemischen von W. mit Citronensäure. In einer Versuchsreihe war die Volumenkonz. der Weinsäure konstant, aber das Verhältnis W.: Citronensäure im Lösungsm. verschieden; es ergab sich, daß die spezif. Drehung mit steigender Konz. der Citronensäure (also auch mit steigender *Viscosität* der Lsg.) abnahm. In einer anderen Versuchsreihe wurde die konzentrierteste (4-n.) Lsg. der Weinsäure in W. allmählich mit einer Citronensäurelsg. verdünnt, deren Viscosität mit der der Ausgangslsg. übereinstimmte, so daß die Viscosität bei Verdünnung unverändert blieb; in diesem Falle erwies sich auch die spezif. Drehung von der Verdünnung unabhängig. Beim Verdünnen der Weinsäure mit W. nimmt die spezif. Drehung zu, die Viscosität ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182.** 1539—41.) Bikerman.

L. J. Desha, R. E. Sherrill und **L. M. Harrison**, *Fluorometric.* II. *Die Beziehung zwischen Fluorescenz und Wasserstoffionenkonzentration.* (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **42.** 1350; C. **1920.** IV. 658.) Vff. untersuchen den Einfluß der Änderung der [H˙] auf die Intensität der *Fluorescenz* von *1-naphthol-4-sulfonsaurem Na* (p_H = 1,0 bis 13,0), von *2-Naphthol-3,6-disulfonsäure* (p_H = 1,0—13,0), von *1-naphthol-2-sulfonsaurem Na* (p_H = 5,8—13,0), von den K-Salzen von *Resorcin-* u. *Hydrochinondisulfonsäure,* die nach Hantzsch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 1214 [1908]) dargestellt wurden, u. von *Chinin*lsgg. (p_H = 0,45—5,6). Für jede der untersuchten Substanzen gibt es ein charakterist. Gebiet von 0,2 Sörensoneinheiten, in dem etwa 70% der Gesamtänderung der Intensität der Fluorescenz eintritt (vgl. Zahlen im Original). Die Kurven, welche die Abhängigkeit der Intensität der Fluorescenz vom p_H darstellen, gleichen den theoret. Dissoziationskurven schwacher Elektrolyte u. weisen auf einen kausalen Zusammenhang zwischen *Dissoziation* u. Fluorescenz hin. — Bei gleichbleibender [H˙] wird die Stärke der Fluorescenz durch den Gesamtsalzgehalt der Lsg. beeinflußt. Chloridionen stören die Fluorescenz der untersuchten Sulfonsäuren u. die des Chinins. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 1493—1500. Lexington [Va.], Lee-Univ.) Josephy.

Abraham Lincoln Marshall, *Mechanismus der photochemischen Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor.* III. *Die mittlere Lebensdauer der Aktivität in belichtetem Chlor.* (II. vgl. Journ. Physical Chem. **29.** 1453; C. **1926.** I. 1110.) Sorgfältig gereinigtes Cl_2 wird $3 \cdot 10^{-4}$ sec. nach intensiver Belichtung durch Quarzquecksilberlicht mit H_2 zusammengebracht u. keine B. von HCl gefunden, während unter Annahme des Nernstschen Mechanismus eine beträchtliche Rk. zu erwarten wäre. Vf. schließt, daß entweder die Nernstsche Theorie nicht zutrifft u. angeregte Cl_2-Molekeln angenommen werden müssen, oder daß die Glaswände der Capillare, durch die das belichtete Cl_2 strömt, die Wiedervereinigung der Cl-Atome katalyt. beschleunigt. (Journ. Physical Chem. **30.** 757—62. Princeton [N. J.], Univ.) Krüger.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Hermann F. Vieweg, *Reibungselektrizität.* Da die bisherigen Verss. u. Beobachtungen über die Reibungselektrizität zu keinen quantitativen Ergebnissen geführt haben u. vieles noch zu ungenau definiert ist, hat es Vf. unternommen, eine der Spannungsreihe ähnliche Reihe aufzustellen u. die Bedingungen, unter denen Reibungselektrizität auftritt, festzulegen. Er benutzte nur reine krystallisierte Stoffe, die er an Glasstäben mit Siegelwachs so befestigte, daß er mit einer Krystalloberfläche reiben konnte. Die dabei auftretenden Spannungen wurden mit einem empfindlichen Quadrantenelektrometer bestimmt. In einer Tabelle stellt Vf. die benutzten Stoffe in der Weise zusammen, daß der nächstfolgende bei dem Reiben mit dem vorhergehenden, den letzteren positiv auflädt. Ferner finden sich darin die Krystallgruppe u. die Bezeichnung der geriebenen Krystalloberfläche. Die Reihe fängt am positiven Ende mit dem Serpentin an u. hört mit Gummi am negativen Ende auf. Vf. diskutiert die Entstehung der Reibungselektrizität an Krystalloberflächen u. zwar besonders unter Berücksichtigung der Tatsache, daß nicht alle Krystalloberflächen ein u. desselben Stoffes die gleiche Reibungselektrizität aufweisen. Dementsprechend stimmt auch Coehns Regel, die besagt, daß die DE. von den positiven zu den negativen Stoffen der Reihe abnimmt, nicht immer exakt, aber sie stimmt doch fast stets. Weiter wird der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Reibungselektrizität untersucht. In Exsiccatoren, die W. u. H_2SO_4, sowie verschiedene Gemische beider enthielten, wurden die zu untersuchenden Proben 24 Stdn. aufbewahrt, um zu einem Gleichgewicht zu gelangen. Es ergab sich, daß die Wrkg. des W. stets die gleiche war, es kam stets eine positive Aufladung hinzu, so daß die Probe entweder weniger negativ, neutral oder positiv wurde, die andere wurde stets positiv. Wurden Elektrolyte dem W. in einer Konz. von mehr als 0,1-n. zugesetzt, so kehrte sich die Wrkg. um, d. h., es wurde negative

Ladung hinzugebracht. Die letztere Erscheinung wird mit dem von LENARD beobachteten Phänomen der „Wasserfallelektrizität" in Beziehung gebracht. Das letztere Phänomen wird eingehender untersucht u. dabei festgestellt, daß es sich stets um die Reibungselektrizität handelt, die bei der Berührung von gasförmiger u. fester Phase auftritt. Die Unters. wird in einfacher Weise durch Hindurchblasen von Luft durch Lsgg. verschiedenen Elektrolytgehalts vorgenommen. Es zeigte sich, daß stets in geringen Konzz. die Ladung eine negative war, dann neutral wurde u. schließlich bei noch höheren Konzz. positiv wurde. Erklärt wird es dadurch, daß reines W. stark negativ aufladend wirkt, u. daß anfangs diese Wrkg. noch überwiegt. Die verschiedene Kraft der einzelnen Elektrolyte, mit der sie sich dieser Wrkg. entgegensetzen, wird mit verschiedenem Absorptionsvermögen der Ionen erklärt. Kurz werden einige Anwendungsmöglichkeiten dieser Verff. beschrieben. (Journ. Physical Chem. **30.** 865—89. Cornell Univ.) HAASE.

Hermann Rohmann, *Über den elektrischen Kontakt von glühendem Platin im Vakuum.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **31.** 311; C. **1925.** I. 2613.) Vf. untersucht den Stromübergang, der zwischen zwei längere Zeit im Vakuum ausgeglühten Platindrähten auftritt, wenn die zwischen ihnen angelegte Feldstärke krit. Werte überschreitet. Es zeigt sich, daß der Stromübergang bei einem derartigen elektr. Kontakt willkürlich unipolar gemacht werden kann, wenn die Elektrodendrähte glühend unter Spannungen von einigen 100 V bei einigen Megohm Vorschaltwiderstand zur Berührung gebracht u. langsam auseinander gezogen werden. Die Art des Stromübergangs ist charakterist. unterschieden von derjenigen zwischen einer ausgeglühten u. einer kalten, gasbeladenen Elektrode. Für den Stromübergang in der letzten Anordnung sowie für denjenigen zwischen kalten ausgeglühten Elektroden spielt der Gasgehalt der Metalle eine wesentliche Rolle. Bei den Verss. benutzte Vf. als Glühdraht meist einen Pt-Draht von 0,04 mm Durchmesser, zum Teil auch Draht von etwa gleicher Dicke aus einer Legierung von Pt mit 10% Ir (Haardraht von HARTMANN u. BRAUN). Eine bei der Erzeugung u. der Kontrolle des Vakuums benutzte Ausführungsform des Knudsenschen Goldblattmanometers für großen Meßbereich wird beschrieben. (Ztschr. f. Physik **36.** 803—13. Hann. München, Forstl. Hochschule.) K. WOLF.

S. Wosnessensky, *Über die thermodynamischen Potentialunterschiede an der Grenze zweier flüssiger Phasen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57.** 475—86. — C. **1925.** II. 522.) BIKERMAN.

J. Slepian, *Theorie der Stromübertragung an der Kathode eines Bogens.* Vf. zeigt am Beispiel des Cu-Bogens, daß zum Stromtransport an der Kathode eines Bogens eine Emission von Thermoionen aus einer heißen Kathode nicht unbedingt erforderlich ist. Es genügen vielmehr zur Aufrechterhaltung des Stromes die durch thermische Ionisation entstehenden Ionen, deren Zahl nach der SAHAschen Gleichung abgeleitet wird, falls die Temp. des Gases in der Nachbarschaft der Kathode hoch genug ist. Sie berechnet sich bei Ca zu 4000° absol. u. für Cu zu 6000° absol. Während also zur Aufrechterhaltung des Bogens die Kathode selbst nicht heiß zu sein braucht, müssen aber die Gase in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft eine genügend hohe Temp. besitzen. (Physical Review [2] **27.** 407—12.) STEINER.

Claude Fromageot, *Oxydations-Reduktionspotential umkehrbarer oxydierender Systeme und Oxydation organischer Moleküle durch diese Systeme.* In Oxydations-Reduktionssystemen mit Metallionen, wie Ce^{++++}/Ce^{+++} werden die untersuchten organ. Stoffe außer Brenzweinsäure (A., Acetaldehyd) nicht merklich oxydiert, wohl aber in solchen mit Peroxyden. In oxydierenden Medien von verschiedenem Wirkungsmechanismus hängt die Geschwindigkeit der Oxydation der gleichen organ. Verb. nicht von dem Oxydationspotential ab, während sie bei gleichem Wirkungsmechanismus mit dem Oxydationspotential wächst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182.** 1240—42.) SP.

W. H. Hampton, *Das Potential der Eisenelektrode.* Vf. untersucht das Potential der Fe-Elektrode in der Kette Fe, $FeSO_4$, KCl, HgCl/Hg. Als Eisen benutzt er *Eisenamalgam* u. fein *verteiltes Eisen*, sowie gewöhnliches *geschmolzenes Eisen.* Ob Vf. die Konz. in den Zellen variierte oder ob sie konstant blieb, stets zeigte sich die Tendenz, nämlich Verkleinerung des Potentials, u. zwar bei mehrtägigem, bezw. mehrwöchigem Stehenlassen der Elektrode. Das Eisenamalgam, das durch Elektrolyse hergestellt worden war, gab in ein $^1/_{10}$-mol. $FeCl_3$-Lsg. den Wert von 0,8090. Das fein verteilte Eisen, das durch Red. von Fe_2O_3 hergestellt wurde, ergab in der gleichen Lsg. den Wert 0,8088 Volt. Die Potentiale des gewöhnlichen geschmolzenen Fe waren zumeist geringer u. je nach der Herkunft etwas verschieden. Für das n. Elektrodenpotential des Fe wird aus den vorher beschriebenen Messungen der Wert 0,4413 Volt berechnet. Im Anschluß an diese Verss. werden auch Gleichgewichtsunterss. zwischen Fe u. Tl, das mit dem ersteren nahe verwandt ist, gemacht. (Journ. Physical Chem. **30**. 980 bis 91. California-Univ.) Haase.

F. L. Usher, *Elektrokinetisches Verhalten und Elektrodenpotential.* Mit Hilfe der bekannten Quecksilbertropfelektrode hat der Vf. das elektrokinet. Verh. gegenüber dem Elektrodenpotential untersucht, u. zwar in verschieden konz. Lsgg. einwertiger Salze, wie LiCl, KCl, NH_4Cl, HCl, KOH u. Na-Citrat. Die angewandten Konzz. waren $^1/_{1000}$-n. bis $^1/_1$-n. Die Potentialmessungen erfolgten mit der üblichen Brückenschaltung. Die gleichen Messungen wurden auch unter Zusatz 0,038-n. Lsg. von Hydrazinhydrat ausgeführt. Ein Vergleich der Quecksilberpotentiale, die mit u. ohne Zusatz von Hydrazinhydrat erhalten wurden, zeigt, daß sobald das Metall mit einer solchen Lsg. in Berührung kommt eine chem. Rk. stattfindet. Es werden etwa soviel Hg-Ionen gebildet wie vorhanden wären, wenn die Lsg. vorher mit Calomel gesättigt worden wäre. Aus den Messungen geht ferner hervor, daß keine direkte Beziehung zwischen dem Elektrodenpotential u. dem elektrokinet. Verh. des Hg besteht. — Die Elektrocapillarkurven wurden in der üblichen Weise vorgenommen. In einer Tabelle sind die natürlichen Potentiale in Volt angegeben, ferner die maximale Oberflächenspannung in Dyn, die Kapazität, die Ladungsdichte an der Oberfläche u. die Dicke der Doppelschicht. Es zeigte sich, daß sich nur das KCl n. verhielt, während alle anderen Stoffe bei den verschiedenen Konzz. auch ganz verschiedene Ionenabsorptionen aufweisen konnten. In bezug auf die elektrokinet. Ladung verhält sich das KCl in der Weise, daß es die elektr. Ladung in kleinen Konzz. vergrößert, später aber verringert, so daß sogar positive Ladungen auftreten können. Einige elektroosmot. Verss. an Alundumdiaphragmen ergaben, daß das Diaphragma zunächst die Ladung des ersten zugesetzten Ions annimmt, aber auch leicht durch ein anderes stärker absorbierbares zu verdrängen sei. Bei Erhöhung der Konz. tritt infolge Zurückgehens der Dissoziation auch eine Abnahme der Ladung auf. (Journ. Physical Chem. **30**. 954—63. Bangalore, Univ. of Mysore, Dept. of Chemistry.) Haase.

Meinhard Hasselblatt, *Der Wasserdampfdruck und die elektrische Leitfähigkeit des Holzes in Abhängigkeit von seinem Wassergehalt.* Vf. bestimmt das Gleichgewicht von Luftfeuchtigkeit u. Holzfeuchtigkeit bei *Birkenholz.* Die aufgenommene Kurve ist weniger steil als die von J. R. Katz (Kolloidchem. Beihefte **9**. 1; C. **1917**. I. 723) für Cellulose gefundene. Zum Vergleich wird auch die Kurve der Ausdehnung beim Quellen (aufgenommen von **F. v. Plato**) gebracht. Bei der Dampfspannungskurve, wie auch bei der Ausdehnungskurve fällt auf, daß beide bei hohem W.-Gehalt der Abszisse parallel laufen; die Aufnahme oder Abgabe von W. vollzieht sich ohne Veränderung des Vol. oder der Dampfspannung. Dieses läßt sich aus der Struktur des Holzes erklären u. das aufgenommene W. wäre einzuteilen in von den Zellen selber aufgenommenes eigentliches Quellwasser u. in tracheidenfüllendes W. Die *Quellung* kann als ein rein capillarer oder als ein mehr chem. bedingter Vorgang aufgefaßt werden. Für eine starke chem. Bedingtheit sprechen die ganz verschiedenen Werte

der maximalen linearen Quellung von vorher getrocknetem Fournier in verschiedenen Fll., wie Firnis, Petroleum, Bzl., CS_2, Chlf., A., W. usw.

Elektr. Leitfähigkeitsmessungen an verschieden feuchten Hölzern unternimmt Vf. zum Zweck, eine Methode zu finden, den Wassergehalt von Fournieren möglichst schnell bestimmen zu können. Die Messungen wurden mit Gleichstrom von 110 V ausgeführt. Bei vollständig gequollenem Holz ist die Leitfähigkeit vom Wassergehalt unabhängig. Gleichzeitig mit dem Schrumpfen u. dem Abfall der Dampfspannung beginnt die Leitfähigkeit zuerst langsam, dann schneller zu sinken. Es treten zahlreiche Komplikationen auf. Aus seinen Verss. schließt Vf., daß, solange die Kanäle des Holzes (z. B. Tracheiden u. Markstrahlen) noch W. enthalten, diese hauptsächlich die Stromleitung besorgen. Die Elektrolyte sind dabei so weit verd., daß sie prakt. als vollständig dissoziiert erscheinen. Wenn ein Teil des W. verdampft, nimmt zwar der Gesamtquerschnitt der stromleitenden Adern ab, aber die proportional erhöhte Konz. gleicht den Verlust gerade wieder aus. Deswegen ändert sich die Leitfähigkeit in diesem Gebiet noch nicht. In dem Maße aber, wie das Schrumpfen einsetzt, müssen die Zellen selber die Leitung übernehmen u. nun treten drei hemmende Umstände hervor, die Behinderung der Ionen am Passieren der Zellwand, ihre erhöhte Reibung im ausgedörrten Zellplasma u. die B. von isolierenden Lufträumen zwischen den Zellen. Hieraus läßt sich die schließliche starke Abnahme der Leitfähigkeit erklären. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 375—85. Reval, A.-G. f. mech. Holzbearbeitung A. M. LUTHER.) ULMANN.

Walter W. Lucasse und **John Mc Arthur Harris, jr.**, *Die Umwandlungspunkte von Salzhydraten in nicht wäßrigen Lösungsmitteln.* Die Messung der Umwandlungspunkte erfolgte mit Hilfe der Messung der elektr. Leitfähigkeit. In einem U-förmigen Rohre wurden die Unterss. vorgenommen. Der eine Schenkel dieses Rohres enthielt die Elektroden, sowie ein genaues Thermometer. Das Ganze konnte geschüttelt werden, ohne daß man befürchten mußte, daß die Zellkonstante sich änderte. Es wurden die Umwandlungspunkte in absol. u. in verd. A. von $CaCl_2$, $LiNO_3$, $Ba(C_2H_3O_2)_2$ u. $Sr(NO_3)_2$, wie auch $CaBr_2$, untersucht. Die bei den verschiedenen Tempp. ermittelten Widerstände sind in Kurven zusammengestellt worden, aus denen man ersehen kann, wo der Umwandlungspunkt des betreffenden Salzes liegt. (Journ. Physical Chem. **30**. 930—38. Philadelphia, Penn.) HAASE.

Ralph W. Gelbach und **Walter F. Huppke**, *Die Aktivitätskoeffizienten und Überführungszahlen von Bariumbromid.* Bei 25 ± 0,01° wurden die EKK. von Ketten vom Typus

(A) $Hg_xBa \mid BaBr_2, m_1, AgBr \mid Ag\text{-}Ag \mid AgBr, BaBr_2, m_2 \mid BaHg_x$
(B) $Hg_xBa \mid BaBr_2, m_1 \mid BaBr_2, m_2 \mid BaHg_x$
(C) $Ag \mid AgBr, BaBr_2, m_1 \mid BaBr_2, m_2, AgBr \mid Ag$
(D) $Ag \mid AgBr, BaBr_2, 0{,}03$ mol. $\mid BaHg_x, 0{,}0424\%$

gemessen. Die Darst. der Amalgame erfolgte nach einer früher beschriebenen Methode (vgl. PEARCE u. GELBACH, Journ. Physical. Chem. **29**. 1023; C. **1925**. II. 1838). Die EK. der Kette (D) wurde zu 1,84807 V bestimmt. In den andern Ketten wurde m_1 zwischen 0,003 u. 0,100 u. m_2 zwischen 0,030 u. 1,000-mol. variiert. Aus den EKK. wurden die *Aktivitätskoeffizienten* für 0,003-mol. $BaBr_2$ zu 0,802, für 0,030-mol. zu 0,598 für 0,300-mol. zu 0,428 u. für 1,000-mol. zu 0,417 berechnet. Dise Werte stimmen gut mit den von LEWIS u. LINHART (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1952; C. **1920**. I. 722) aus Gefrierpunktsdaten für $BaCl_2$ berechneten Werten überein. Nach einer Methode von MAC INNES u. BEATTIE (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1117; C. **1920**. III. 661) wurden die Überführungszahlen des Ba-Ions in $BaBr_2$ obiger Konzz. zu 0,462; 0,429; 0,397 bezw. 0,378 berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1504—06. Pullman [Wash.], Washington State Coll.) JOSEPHY.

George Mc Phail Smith, *Ionenaktivität statt Konzentration bei der Deutung der Gleichgewichte zwischen Amalgamen und wäßrigen Gemischen von Natrium- und Kaliumhalogenid.* Vf. wendet sich gegen die Art der Deutung der Ergebnisse von WELLS u. SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 185; C. **1920**. III. 3) durch BJERRUM u. EBERT (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser **6**. Nr. 9. 3; C. **1926**. I. 2542). Der Quotient $C = [K_{Hg}][NaX]/[Na_{Hg}][KX]$ ($[K_{Hg}]$ u. $[Na_{Hg}]$ = mol. Konzz. des K u. Na in dem Amalgam, [KX] u. [NaX] = mol. Konzz. des Alkalihalogenids in der wss. Lsg.) ist keine Gleichgewichtskonstante, sondern der Ausdruck $k = (K_{Hg})(Na^{\cdot})/(Na_{Hg})(K^{\cdot})$, wobei (Me_{Hg}) Molbrüche u. $(Me^{\cdot})$ Ionenbrüche bedeuten. $C = n \cdot k$, C u. n wechseln mit den experimentellen Bedingungen, z. B. mit der gesamten Salzkonz. Die Einführung des Verhältnisses der unbekannten Aktivitätskoeffizienten statt n ist ohne prakt. Wert. Die Annahmen von BJERRUM u. EBERT, daß $f_{Na} = f_K$ (f = Abnahme der Aktivität des Ions infolge elektr. Kräfte) u. daß NaX u. KX vollständig dissoziiert sind, sowie die von ihnen berechnete Konstanz der Differenz $m_{Na} - m_K$ (m = Hydratationszahlen der Ionen) für ein bestimmtes Salzpaar, erklären nicht die Abnahme von C mit steigender Gesamtkonz., sondern lassen Konstanz von C erwarten. Die Diskussion der spezif. Wrkgg. der Anionen auf die Aktivitäten der Kationen, durch die BJERRUM u. EBERT die Unterschiede von $m_{Na} - m_K$ bei verschiedenen Salzpaaren zu erklären versuchen, sind rein hypothet. — Setzt man für k einen wahrscheinlichen Wert ein, z. B. in 0,2-n. Konz. $k = C$, so lassen sich Richtung u. relativer Grad der Änderung der Ionenbrüche bei Änderung der Salzkonz. für die Paare *NaCl-KCl*, NaCl-*KBr*, NaCl-*KJ*, *NaBr*-KBr, NaBr-KJ, *NaJ*-KJ berechnen. Es zeigt sich, daß mit steigender gesamter Salzkonz. ($K^{\cdot}$) abnimmt u. ($Na^{\cdot}$) entsprechend zunimmt u. zwar um so schneller, je höher das mittlere At.-Gew. der Halogene in dem Salzpaar ist. Vf. hält an seiner Deutung fest, daß diese Änderungen auf der B. hydratisierter u. komplexer Ionen beruhen, wobei die Neigung zur Komplexbildung in der Reihenfolge $Na^{\cdot} < K^{\cdot}$ u. $Cl' < Br' < J'$ steigt. Das scheinbare Versagen des Massenwirkungsgesetzes beruht hier wie häufig nur auf der Unkenntnis der tatsächlich vorhandenen Molekelarten; die Erklärung der Abweichungen durch Einführung der Aktivitäten ist in solchen Fällen wertlos. (Journ. Physical Chem. **30**. 849—57. Seattle [Washington].) KRÜGER.

C. W. Heaps, *Das Emissionsvermögen von Wismut in einem magnetischen Feld.* Vf. prüft die von der elektromagnet. Theorie geforderte Beziehung $\partial E/E = \partial \sigma/2\sigma$ zwischen der Änderung des Emissionsvermögens E u. der Änderung des elektr. Leitvermögens σ. Vf. untersucht polierte, geätzte u. im Vakuum gegossene Bi-Platten. σ wird durch ein magnet. Feld von 4900° geändert. Obwohl $^1/_{10}$ des von der Theorie geforderten Wertes für die Änderung von E noch nachweisbar gewesen wäre, wird keine Änderung gefunden. Der Grund scheint ein Fehlen des magnet. Widerstandes in den Oberflächenschichten des Bi zu sein. (Physical Review [2] **27**. 764—68. Houston, Texas, The Rice Inst.) LESZYNSKI.

Palmer H. Craig, *Der Halleffekt an Wismut bei niedrigen magnetischen Feldern.* Vf. mißt den Halleffekt an *Bi*-Häutchen unter Anwendung von Feldern zwischen 0,07 u. 0,30 Gauss. Es ergeben sich in diesem Bereich enorm hohe Werte für die Hallkoeffizienten, z. B. bei 0,07 Gauss der Wert —171, gegenüber dem Wert —11 bei 15 Gauss. (Physical Review [2] **27**. 772—778. Univ. of Cincinnaty, Physics Lab.) LESZ.

H. B. Peacock, *Halleffekt an durch Verdampfung niedergeschlagenen Folien von Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium und Platin.* (Vgl. J. C. STEINBERG, Physical Review [2] **21**. 22.) Der Halleffekt von Folien (6—270 $\mu\mu$ Dicke) verschiedener Metalle (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) wird mit dem Effekt an kompakten Stücken desselben Metalls verglichen. Die Folien werden durch Verdampfen des betreffenden Metalls auf einer Oberfläche niedergeschlagen. Das Verhältnis der Hallkoeffizienten der Folien zu denen der kompakten Stücke beträgt für die ferromagnet. Metalle Fe: 1,4, Co: 4,9, Ni: 7,8

u. für die paramagnet. Metalle mit negativem Halleffekt Pd: 0,66, Pt: 0,64. Das Verhältnis der spezif. Widerstände ist 3,1 (Fe), 23,0 (Co), 25,0 (Ni), 4,4 (Pd) u. 14 (Pt). Der Sättigungswert der EK. des Halleffekts tritt bei den Folien von Fe, Co u. Ni bereits bei kleineren Feldstärken ein, bei Ni geht der Wert von 6000 Gauss für das feste Stück auf 2500—3000 Gauss für die Folie zurück. Ein Erhitzen der Folien auf 300° während ihrer Herst. bewirkt bei den ferromagnet. Körpern eine Annäherung aller oben erwähnten Größen an die Werte für die kompakten Stücke. An paramagnet. Körpern wurde diese Wrkg. nicht beobachtet. Da die Metallniederschläge sich von den festen Stücken durch die Gestalt der Krystallkörner u. die Anordnung des Zwischenmediums unterscheiden, schließt Vf. aus seinen Beobachtungen, daß diese Eigenschaften für den Halleffekt von wichtiger Bedeutung sind. (Physical Review [2] **27**. 474 bis 483.) STEINER.

A. Glaser, *Über die beim Magnetismus der Gase beobachtete Anomalie.* (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. **1925**. 123—31. — C. **1926**. I. 1945.) LESZYNSKI.

W. J. de Haas, *Eine Bemerkung zu dem Versuch von P. Debye und A. Huber.* Theoret. Betrachtungen zu den Verss. von DEBYE u. HUBER (Physica **5**. 317 [1925]) über die magnet. Eigenschaften der *NO-Molekel.* (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 221—24.) K. WOLF.

E. H. Williams, *Notiz über die magnetischen Eigenschaften von Oxyden der seltenen Erden.* (Vgl. Physical Review [2] **12**. 158. **14**. 348.) Es wird die magnet. Susceptibilität einer Reihe von Oxyden der seltenen Erden von besonders hohem Reinheitsgrad (99,5%) bestimmt. Die gemessenen Werte ergeben sich in 10^{-6} dyn-cm pro Gramm für die Oxyde der nachstehenden seltenen Erden bei 20° zu: La 0,4; Y 0,53; Ce 0,14; Sa 6,0; Pr 13,4; Nd 29,6; Gd 130,1; Er 189,0; Dy 234,0; Ho 229,0. (Physical Review [2] **27**. 484—86.) STEINER.

A. Schtschukarew, *Zu meinen Abhandlungen über den magnetochemischen Effekt.* Vf. macht auf seine Arbeit in Ztschr. f. physik. Ch. **114**. 500 (C. **1925**. I. 2616) aufmerksam, in der frühere Erklärungen widerrufen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 426—27.) BIKERMAN.

W. H. Keesom, F. P. G. A. J. van Agt und **A. F. J. Jansen**, *Die thermische Ausdehnung von Kupfer zwischen +101° und —253° C.* (Vgl. VAN AGT u. KAMERLINGH ONNES, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 618; C. **1926**. I. 4.) Die therm. Ausdehnung von *Cu* bis zur Temp. von unter atmosphär. Druck kochendem H_2 wurde untersucht. Einzelheiten der App. im Original. Es ergeben sich folgende Längenänderungen: von 0—100,94° Längenzunahme = 1,546 mm; von 0° bis —102,87° Längenabnahme (= L_a) 1,497 mm; von —102,87° bis —185,47° L_a = 0,944 mm; von —185,47° bis —252,84° L_a = 0,314 mm. Für vorstehende Temperaturintervalle berechnet sich der mittlere Ausdehnungskoeffizient (in entsprechender Reihenfolge) zu: 16,16 k, 15,35 k, 12,10 k, 4,92 k ($k = 10^{-6}$). Vergleichsweise stellen Vff. ihre Ergebnisse u. die für obige Temperaturintervalle aus den Messungen von DORSEY, HENNING, BORELIUS u. JOHANNSON berechneten in einer Tabelle zusammen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 262—67.) K. WOLF.

E. D. Eastman, *Thermodynamik nichtisothermer Systeme.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 552; C. **1926**. I. 2885.) Der 1. u. der 2. Hauptsatz der Thermodynamik werden auf die Herleitung von Gleichgewichtsbedingungen bei einer Reihe von nichtisothermen Systemen angewandt. Dabei zeigt sich, daß die Gleichgewichtsdrucke in Systemen, welche eine *therm. Endosmose* darstellen, von der Lösungswärme der Substanz in der Membran abhängen. Der Begriff der „osmot. Temp." hat keine Bedeutung, weil er sowohl von den Eigenschaften der Membran als auch von denen der Lsg. abhängt. Der *Soreteffekt* oder die *therm. Diffusion* in idealen Lsgg. wird als Ergebnis eines irreversiblen Prozesses angesehen u. stellt kein thermodynam. Gleich-

gewicht dar. In nicht idealen Lsgg. besteht er zum Teil aus einem reversiblen Effekt, für diesen sind vom Vf. Gleichungen abgeleitet. — Die Zus. von Lsgg. bei verschiedenen Tempp., die miteinander durch eine Dampfphase verbunden sind, werden als Beispiele heterogener nichtisothermer Gleichgewichte diskutiert. — Ferner werden Gleichungen für das Thermoelement abgeleitet u. die genaue Bedeutung der Größen in den thermoelektr. Gleichungen festgesetzt. Es wird auch der Einfluß, den der irreversible u. reversible Soreteffekt auf die Thermoelektrizität ausüben kann, berücksichtigt. Nichtelektr. Thermoelemente, bestehend aus 2 Lsgg. mit gemeinsamem gel. Stoff, die in unmischbaren Lösungsmm. dispergiert sind, stehen in weitgehender Analogie zu den elektr. Thermoelementen, sind aber thermodynam. einfacher zu behandeln, weil der Einfluß der Elektronen (vgl. l. c.) fortfällt. Zum Schluß behandelt Vf. noch Thermoketten thermodynamisch. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1482—93. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

Germaine Marchal, *Zersetzung der Metallsulfate durch Wärme und Einfluß einiger Körper auf diese Reaktionen.* Gedrängte Zusammenfassung früherer Mitteilungen (vgl. Journ. de Chim. physique **23**. 38; C. **1926**. I. 2176). (Rev. de Métallurgie **23**. 353—60.) BIKERMAN.

Hervey C. Hicks und **Allan C. G. Mitchell**, *Die spezifische Wärme und Entropie von Chlorwasserstoff abgeleitet aus infraroten Bandenspektren.* Aus den infraroten Bandenspektren von *HCl* von IMES (Astrophys. Journ. **50**. 251 [1919]) u. COLBY, MEYER u. BRONK (Astrophys. Journ. **57**. 7 [1923]) berechnen Vff. direkt die Energieniveaus für die verschiedenen Rotations- u. Oscillationszustände des HCl-Mol. Dann wird die spezif. Rotationsoscillationswärme von HCl bei verschiedenen Tempp. berechnet, indem für die *a priori*-Wahrscheinlichkeiten der aufeinanderfolgenden Rotationszustände 2, 4, 6 etc. gesetzt wird. Die Gesamt-*spezif. Wärme* wird dann durch Addition der Translationswärme erhalten. — Bei der Berechnung der *Entropie* von HCl bei verschiedenen Tempp. wird ebenfalls die aus der Sackurschen Gleichung erhaltene Translationsentropie zu der der andern Energieformen addiert. Die Rechnung ist im Original durchgeführt, u. die Ergebnisse sind tabellar. angegeben. Bei 600° *K.* beträgt die spezif. Rotationswärme C_R 2,040 u. die spezif. Wärme C_v 7,011, bei 298,1° *K.* C_R 1,905, C_v 6,876, bei 120° *K.* C_R 1,832, C_v 6,803, bei 3° *K.* C_R 0,018 C_v 4,989 u. bei 1° *K.* C_R 0,0000 C_v 4,9712. Die Entropie ergibt sich, wenn mit der Konstanten —2,30 von TETRODE (Ann. der Physik **38**. 434 [1912]) gerechnet wird, zu 43,40, wenn mit der Konstanten —2,63 von LEWIS (vgl. LEWIS u. RANDALL „Thermodynamics", MC GRAW-HILL Book Co. **1923**. 457) gerechnet wird, zu 43,17. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Werten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1520—27. Pasadena [Cal.], Inst. of Technol.) JOSEPHY.

George S. Parks und **C. Travis Anderson**, *Thermische Daten von organischen Verbindungen.* III. *Die spezifischen Wärmen, Entropien und freien Energien von tertiärem Butylalkohol, Mannit, Erythrit und n-Buttersäure.* (II. vgl. PARKS u. KELLEY, Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2094; C. **1926**. I. 2780.) Wie in den ersten Mitteilungen beschrieben, bestimmen Vff. die *spezif. Wärmen* c_p von festem *tert. Butylalkohol* bei 87,1° *K.* zu 0,178, bei 106,1° *K.* zu 0,207, bei 160,7° *K.* zu 0,290, bei 203,5° *K.* zu 0,362, u. bei 275,0° *K.* zu 0,563; von fl. tert. Butylalkohol bei 300,0° *K.* zu 0,725; von krystallisiertem *Mannit* bei 88,5° *K.* zu 0,107, bei 107,3° *K.* zu 0,127, bei 160,3° *K.* zu 0,178 u. bei 294,1° *K.* zu 0,310; von krystallisiertem *Erythrit* (Messungen teilweise von **Hugh M. Huffman**) bei 87,0° *K.* zu 0,110, bei 106,0° *K.* zu 0,131, bei 200,5° *K.* zu 0,227 u. bei 291,7° *K.* zu 0,317; von 99,1%ig. *n-Buttersäure* (Krystalle) bei 89,2° *K.* zu 0,172, bei 107,9° *K.* zu 0,195, bei 200,0° *K.* zu 0,358 u. bei 231,5° *K.* zu 0,368; von fl. Buttersäure bei 275,1° *K.* zu 0,464 u. bei 290,7° *K.* zu 0,478 (im Original ausführlicheres Zahlenmaterial). Der *F.* wurde von tert. Butylalkohol bei 298,5° *K.*, von n-Buttersäure bei 267,4° *K.* gefunden. Die entsprechenden *Schmelzwärmen* betragen

21,88 bezw. 30,04 kcal/g. Prakt. weisen alle organ. Verbb., die oberhalb 250° *K.* schmelzen, eine im wesentlichen ähnliche spezif. Wärme-Temp.-Kurve auf, die zwischen 100 u. 200° *K.* ein fast geradliniges Stück hat. Von den untersuchten Verbb. bildet nur die Buttersäure eine Ausnahme von dieser Regel. Die Kurve beginnt bei 150° anormal zu steigen, erreicht bei 221° *K.* ein Maximum, nimmt dann innerhalb weniger Grade um 25% ab. In der krystallinen Säure scheint eine allmähliche Umwandlung vor sich zu gehen. Aus den spezif. Wärmen u. Schmelzwärmen werden die *Entropien* pro Mol bei 298,1° *K.* für fl. tert. Butylalkohol zu 47,2, fl. n-Buttersäure zu 61,0, für krystallin. Mannit zu 60,5 u. Erythrit zu 42,5 berechnet. Aus den Entropiewerten wurden mit Hilfe der aus den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommenen Verbrennungswärme die *freien Energien* ΔF_{298} der Verbb. (in derselben Reihenfolge wie oben) zu —499000, —92500, —226200, —152900 kcal berechnet. — Andererseits sagen Vff. die Entropien u. freien Energien aus der *Konst.* voraus (vgl. l. c.). Die gemessenen u. theoret. Werte liefern gute Übereinstimmung, bei den Entropien beträgt die mittlere Abweichung nur 2,0 Einheiten oder 3,9%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 1506—12. Stanford-Univ. [Cal.].) JOSEPHY.

Angie G. Stiles und **W. A. Felsing**, *Die Lösungswärme von Schwefeldioxyd.* Vff. bestimmen direkt die Gesamtlösungswärme von SO_2 in W. bei verschiedenen Konzz. der gebildeten schwefligen Säure bei 25°. Das Calorimeter u. die Meßmethode sind eingehend beschrieben. Die Konz. der schwefligen Säure wurde zwischen 2140,9 Mol W./Mol SO_2 u. 75,29 Mol W./Mol SO_2 variiert. Die Gesamtlösungswärme hängt von der Konz. in folgender Weise ab: $-\Delta H$ (cal/Mol) $= 4911{,}6 + 1105{,}2 \log_{10} N$, worin N = Anzahl Mole W./Mole SO_2 bedeutet. Als *Verdünnungswärme* der schwefligen Säure werden 873,5 cal berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 1543—47. Austin [Tex.], Univ.) JOSEPHY.

E. Fermi, *Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases.* (Ztschr. f. Physik **36.** 902—12. — C. **1926.** I. 2780.) K. WOLF.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

E. Sterkers und **R. Bredeau**, *Beitrag zur Kenntnis der Reaktionen zwischen festen, in kolloiden Zustand versetzten Körpern.* Man läßt durch eine Kolloidmühle gleichzeitig eine Lsg. der Säure u. die darin unl. Base durch; beim Austritt aus dem App. wird das Salz erhalten. Beispiele: eine Lsg. des *Kolophoniums* in Bzn. (white spirit) gibt mit gelöschtem Kalk kolloides *Ca-Resinat*; eine Lsg. der Olein- bezw. Stearinsäure in Cyclohexanol liefert mit ZnO bezw. MgO *Zn-Oleat* bezw. *Mg-Stearat.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **182.** 1549—50.) BIKERMAN.

Henry Bowen Oakley, *Der Ursprung der Ladung kolloidaler Teilchen.* Die auffällige Erscheinung, daß alle Kolloide eine mehr oder weniger starke positive oder negative elektr. Ladung tragen, versucht Vf. als eine Wrkg. der Oberfläche zu erklären. An der Oberfläche sollen die Salze, Säuren oder Basen einwirken; etwa im Falle des *Kieselsäuresols*, das ziemliche Mengen von Alkali vertragen kann, ja sogar zu seiner Stabilisierung benötigt, soll sich nach Ansicht des Vf. eine Schicht von Alkalisilicat bilden. Auf diese Schicht läßt sich dann das Donnansche Ionengleichgewicht anwenden, u. es müssen dann notgedrungen Ladungen auftreten, die von der verschiedenen Verteilung der Elektrolyten diesseits u. jenseits der Membran herrühren. Vf. untersucht diese Anwendung des Donnangleichgewichtes in folgenden Fällen: 1. es ist kein Elektrolyt zugegen, 2. als einziger wird HCl zugefügt, 3. es wird nur NaOH zugesetzt, 4. es ist sowohl NaOH als auch NaCl zugegen. Als Kolloid diente in allen Fällen Kieselsäuresol. Auch Tonsuspensionen verhielten sich in Übereinstimmung mit den für die Kieselsäuresole bestimmten Erscheinungen ganz wie erwartet, d. h. sie wanderten nach dem Zusatz von etwas NaOH wesentlich schneller im elektr. Felde. Die Flockung dieser Sole wird mit Ca-Ionen versucht in Ggw. von verschieden großen Konzz. NaOH.

Vf. wendet auch seine Theorie der Oberflächenladung der Kolloide auf die elektr. Doppelschichten an u. kann zeigen, daß er mit ihrer Hilfe diese gut erklären kann. Die Beststs. wurden mit Hilfe von Kataphoreseverss. durchgeführt. (Journ. Physical Chem. **30.** 902—16. Whartoum, Wellcome Trop. Res. Lab.) Haase.

Jitsusaburo Sameshima und **Takeo Suzuki**, *Die Wirkung von Schutzkolloiden auf Quecksilberjodid.* Werden x ccm 0,1-n. $HgCl_2$-Lsg. u. x ccm 0,1-n. KJ-Lsg. zu 100 ccm einer p-%ig. *Gelatine*lsg. zugefügt, so entsteht für $x = 1$ u. $p = 0{,}0025$ unmittelbar die rote Modifikation des HgJ_2, für $x = 1{,}5$ u. $p = 0{,}005$ erscheint eine rosa Trübung, die sich nach einiger Zeit in einen roten Nd. u. eine weiße, getrübte Fl. trennt, für $x = 1{,}5$ u. $p \geqq 0{,}01$ ist der Nd. erst gelb, wird dann weiß u. nach einigen Tagen rot. Die weiße Substanz ist wahrscheinlich eine instabile Additionsverb. von gelbem HgJ_2 u. Gelatine. Zahlreiche andere, besonders stickstoffreiche Kolloide haben eine ähnliche Wrkg., Agar, Na-Silicat, Stärke, Seife, Dextrin, Glycerin, Rohrzucker sind ohne Einfluß. Vergleich der *Goldzahlen* u. der Schutzwrkg. auf HgJ_2 (g des Kolloids, die notwendig sind, um unter bestimmten Bedingungen die gelbe Form 20 Min. zu erhalten) bei *Gelatine, Eialbumin, Fleischextrakt, Legumin, arab. Gummi, Mohrrübenextrakt* zeigt, daß die Schutzwrkg. auf Au u. gelbes HgJ_2 nicht durchweg parallel geht. (Bull. Chem. Soc. Japan **1.** 81—83. Tokyo Imperial Univ.) Krüger.

S. Liepatow, *Über die Kinetik der Quellung von Gelen.* II. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57.** 439—49. — C. **1925.** II. 2248.) Bikerman.

S. Liepatow, *Die Sorptionserscheinungen und die chemischen Vorgänge.* Deckt sich mit einer früheren Arbeit (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152.** 73; C. **1926.** I. 3590). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57.** 450—74.) Bikerman.

A. Th. van Urk, W. H. Keesom und **G. P. Nyhoff**, *Messungen der Oberflächenspannung von flüssigem Neon.* Vff. bestimmen mit demselben App. (Abbildung im Original) u. nach derselben Methode wie beim fl. He (vgl. A. Th. van Urk, W. H. Keesom u. H. Kamerlingh Onnes, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34.** 900; C. **1926.** I. 1755) die Oberflächenspannung von fl. *Ne.* Eine Tabelle u. eine Kurve gibt das Zahlenmaterial wieder. Die mol. Oberflächenspannung läßt sich durch die Formel $\varphi_M = 2{,}1\ (41{,}78 - T)$ ausdrücken (2,1 = Konstante von Eötvös). Beim absol. Nullpunkt wird sie gleich $1{,}18 \times 10^{-14}$. Für die mol. Verdampfungswärme findet man graph. $4{,}2 \times 10^{-14}$, vorausgesetzt, daß sich die Werte zwischen 33 u. 25° K. linear mit T verändern. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35.** 482—84. Leiden.) Raecke.

Otto Faust, *Über Oberflächenspannung.* Mit Hilfe der Tropfenzahlmethode von Traube untersucht Vf. die *Oberflächenspannung* γ einer Anzahl von Fll. u. Flüssigkeitsgemischen (50 + 50 Mol.-%) (siehe die Tabelle auf Seite 995).

γ ist berechnet unter Zugrundelegung von γ_{22} für W. = 72,4; G die nach der Mischungsregel berechnete Oberflächenspannung; γ/G sind die „reduzierten" Oberflächenspannungen, die den früher (Ztschr. f. physik. Ch. **101.** 94; C. **1922.** III. 810) angegebenen reduzierten inneren Reibungen u. Dampfdrucken entsprechen. — Für die Gemische CCl_4-Bzl. u. CCl_4-Äthylacetat u. die einzelnen Komponenten bringt Vf. die Werte der inneren Reibung bei 0, 5, 20 u. 50° u. die zugehörigen DD. — Durch einen Vergleich verschiedener Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen zeigt Vf., daß im allgemeinen bei geradlinigem Dampfdruckverlauf auch die Oberflächenspannung u. im allgemeinen auch die innere Reibung geradlinig verläuft. Bei nicht geradlinigem Verlauf folgt die Oberflächenspannung dem Verlauf der inneren Reibung u. läuft der Dampfdruckkurve entgegengesetzt. Ausnahmen hiervon bilden nur zwei wss. Gemische: Pyridin-W. u. Eg.-W. Bei Pyridin-W. verläuft die Oberflächenspannung n., umgekehrt wie die positiv verlaufende Dampfdruckkurve, während die innere Reibung herausfällt. Das Umgekehrte ist bei Eg.-W. der Fall; hier verläuft die Oberflächenspannung negativ, obgleich auch die Dampfdruckkurve negativ ist,

	Tropfenzahl	D.	t	γ	G	γ/G
Pyridin	79,75	0,982	22°	38,23	—	—
Essigsäure	114,75	1,052	22°	28,54	—	—
Äthylacetat	109,0	0,893	22°	22,89	—	—
Benzol	88,0	0,875	22°	30,97	—	—
Benzol	89,0	0,879	20°	30,74	—	—
Tetrachlorkohlenstoff	175,8	1,590	22°	28,24	—	—
Aceton	91,5	0,809	6°	27,60	—	—
Chloroform	162	1,525	6°	29,00	—	—
Schwefelkohlenstoff	103	1,186	6°	35,95	—	—
Äthylenchlorid	111	1,250	20°	35,14	—	—
Wasser	43,0	0,998	22°	72,4	—	—
Aceton-Chlf.	91,5	1,180	6°	29,22	28,20	1,04
Aceton-CS_2	102,5	1,002	6°	30,51	31,78	0,958
Äthylacetat-CCl_4	142,0	1,242	22°	22,90	25,07	0,913
Bzl.-Äthylenchlorid	100,5	1,060	20°	32,94	32,94	1,000
Bzl.-CCl_4	129,0	1,250	22°	30,17	29,61	1,018
Pyridin-Eg.	89,75	1,0326	22°	35,80	33,39	1,132
Pyridin-W.	65,3	0,996	22°	47,60	55,32	0,861
Eg.-W.	97,8	1,0666	22°	34,0	50,47	0,673

während die innere Reibung hier positive Werte zeigt. Sieht man von den Abweichungen der wss. Lsgg. ab, so ist die Oberflächenspannung durchgehend der inneren Reibung symbat. — Für 25 Fll. berechnet Vf. die Tempp. bei welchen die Oberflächenspannung, rund 30 CGS-Einheiten beträgt u. setzt diese Tempp. in absol. Zählung ins Verhältnis zu der krit. Temp. der betreffenden Fl., in der Art des Vorgehens von W. Herz (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 293; C. **1926**. I. 5, vgl. dazu O. Faust, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 175; C. **1926**. I. 1919) für die Viscositäten. T/T_k ergab im Mittel 0,47; es ergibt sich demnach die Möglichkeit, wenigstens annähernd, durch Best. der Oberflächenspannung auf die krit. Temp. eines Stoffes zu schließen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 61—68. Premnitz, Centrallab. d. Köln-Rottweil-A.-G.) Ul.

James Robert Pound, *Grenzflächenspannungen zwischen organischen Flüssigkeiten und Wasser oder wäßrigen Lösungen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **123**. 578; C. **1923**. III. 97.) Die Grenzflächenspannungen S von *Erdöl*fraktionen, *Bzl.*, *Toluol*, *Xylol* (meist m-Xylol), *Terpentin*, *Limonen*, *Kienöl*, *Eucalyptusöl*, *Cineol*, *Isobutylalkohol*, gewöhnlicher *Isoamylalkohol*, *Phenyläthylalkohol*, *Acetophenon*, *Furfurol*, *Benzaldehyd*, *Essigsäureanhydrid*, *Chinolin*, *Anilin*, *Chlf.*, CCl_4, *Nitrobenzol*, *Chlorbenzol*, *Benzylchlorid*, *Äthylacetat*, gewöhnliches *Butylacetat* (Gemisch von n- u. sek. Butylacetat), gewöhnliches *Isoamylacetat*, *Äthylbutyrat* (Gemisch von *n*- u. *i*-) gewöhnliches *Amylbutyrat*, *Amylvalerianat* (Gemisch), *Oenanthäther* (Merck) (Gemisch), *Benzylacetat*, *Methylbenzoat*, *Isobutylbenzoat*, *Benzylbenzoat*, *Methylsalicylat*, gewöhnliches *Amylsalicylat*, *Äthylphthalat*, *Acetessigester*, *Maisöl*, *Baumwollsamenöl* u. *Spermöl* gegen *W.* u. zum Teil auch gegen konz. NaCl-Lsg., verd. HCl, H_2SO_4 u. NaOH werden bei 30° gemessen u. die DD. der ursprünglichen u. der gegenseitig gesätt. Fll. bestimmt. In vielen Fällen, wo die gegenseitige Löslichkeit der Fll. nicht zu groß ist, tritt zuerst Opalescenz ein, die bisweilen nach einigem Stehen bei 30° wieder verschwindet; bei Verss. gegen NaCl-Lsgg. wurde nie Opalescenz beobachtet. Vf. findet folgende Regelmäßigkeiten: Mit steigender Reinheit der organ. Fl. nimmt S zu; ein Gemisch verschiedener Fraktionen hat oft eine kleinere S, als dem Durchschnittswert der Komponenten entspricht. S sinkt mit zunehmender gegenseitiger Löslichkeit. Die Grenzflächenspannungen gegen NaCl-Lsg. sind größer u. zeitlich konstanter als die gegen W. Die Grenzflächenspannungen gegen verd.

HCl, H_2SO_4 oder NaOH sind im allgemeinen anfangs ebenfalls größer als die gegen W. (eine Ausnahme bilden z. B. die höheren Ester gegen NaOH) sinken aber ziemlich schnell. Bei einigen in W. mäßig l., reinen Fll. (Bzl., Toluol, Acetophenon, CCl_4 u. Benzylacetat) aber auch bei einigen Gemischen ist *S* gegen W. tagelang konstant, in den meisten anderen Fällen nimmt *S* mit der Zeit ab. Zunehmende Reinheit verbessert die Konstanz von *S*. Zeitliche Abnahme tritt z. B. bei Gemischen ein, wenn an der Grenzfläche selektiv adsorbierbare Bestandteile vorhanden sind oder durch chem. Rk. gebildet werden. Besonders stark ist die Abnahme der Grenzflächenspannung von Estern — namentlich der höheren Ester — gegen Säuren u. NaOH (Adsorption der Hydrolysenprodd. des Esters an der Grenzfläche u. Erhöhung der gegenseitigen Löslichkeit der Phasen durch die entstandenen Alkohole). Ausführliche Angaben über die Eigenschaften der untersuchten Verbb. u. die Änderung der Grenzflächenspannung bei ihrer fortschreitenden Reinigung im Original. (Journ. Physical Chem. **30**. 791—817. Ballarat, School of Mines.) Krüger.

Otto Risse, *Über die Durchlässigkeit von Collodium- und Eiweißmembranen für einige Ampholyte.* I. Mitt. *Der Einfluß der H- und OH-Ionenkonzentration.* Nach einem ursprünglich von Bigelow u. Gemberling stammenden Verf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1576; C. **1908**. I. 322) werden eiweißdurchlässige, exakt vergleich- u. reproduzierbare *Membranen* hergestellt durch Aufgießen von Kollodium(C.)-Lsg. auf eine Hg-Oberfläche, langsame Lufttrocknung u. Auswässerung. Da die Permeabilität einer Membran (M.) mit ihrem Feuchtigkeitsgrad wächst, letzterer aber vom W.-Gehalt der C.-Lsg. abhängt (Walpole, Biochemical Journ. **9**. 287; C. **1916**. II. 1173; Nelson u. Morgan, Journ. Biol. Chem. **8**. 1; C. **1924**. I. 936), hat Vf. ihn bis zur Höchstgrenze von 10% gesteigert. Durch geeignete Umwandlung eines Büchnertrichters wird ein einfacher Ultrafiltrationsapp. erhalten. Anschließend wird der Einfluß des Lösungsm. des C. auf die Porengröße untersucht. Permeabilitätserhöhend wirken A. u. Aceton, porenverengernd Ä. u. Amylalkohol, sowie das nachfolgende Wässern der gegossenen M. — Bei der Filtration von Eiweißlsgg. mit variierter p_H ergab sich genaue Übereinstimmung von Permeabilitätsmaximum u. isoelektr. Punkt (i. P.), Anstieg der Durchlässigkeit auf der alkal., Verzögerung der Permeation auf der sauren Seite des i. P. Innerhalb der angewandten Konz. übt das C-Filter einen Einfluß auf die beobachteten Gesetzmäßigkeiten nur insofern aus, als diese um so schärfer zur Geltung kommen, je näher die M. der Grenze der Permeabilität für den betreffenden Stoff steht. Bei den hydrophoberen Proteinen erklärt sich das Permeabilitätsmaximum im i. P. durch die dort stattfindende Vergrößerung der Teilchen durch Aggregation u. Wassereinschluß, bei den hydrophilen in Übereinstimmung mit den Befunden Hitchcocks (Journ. Gen. Physiol. **8**. 2. 62; C. **1925**. II. 1510). durch die hohe Oberflächenaktivität der Neutralteilchen; die Adsorption von Eiweiß an die M. ist hier am größten. Das rasche Ansteigen der Durchlässigkeit auf der alkal. u. die Verzögerung auf der sauren Seite des i. P. ist die Folge von Viscositätseinflüssen, elektrostat. Wrkgg. u. polar begünstigten Oberflächenkräften. Die elektrostat. Einflüsse werden durch Verss. mit positiv geladenen *Gelatine-* u. *Histonfiltern*, deren Herst. beschrieben wird, klargelegt. Dabei zeigte sich die Regelmäßigkeit, daß der Durchgang von mit der M. gleichsinnig geladener Teilchen erleichtert, der entgegengesetzt geladener erschwert ist. Farbstoffverss. zeigten die Wrkg. der polaren Adsorption. Mit der Dauer der Ultrafiltration u. der zunehmenden Konz. der Lsgg. geht bei Farb- u. Eiweißstoffen eine auffallende Steigerung der Filtrationsgeschwindigkeit u. der Permeabilität parallel, was bei W. u. Anelektrolyten nicht der Fall ist. Vf. macht hiefür die allmähliche adsorptive Sättigung der M. u. das Bestreben nach für die Permeabilität optimalen Ladungsverhältnissen zwischen M. u. Lsg. verantwortlich. — Bei der Ultrafiltration von Glykokoll-Lsgg. sind die Oberflächenkräfte noch stark genug im i. P. ein Permeabilitätsminimum zu verursachen, reichen aber trotz des höheren Ionen-

potentials nicht mehr aus, einen Unterschied im Permeabilitätsanstieg zwischen saurer u. alkal. Seite herauszubilden. (Pflügers Arch. d. Physiol. **212**. 375—402. Freiburg i. Breisgau, Univ.) Merz.

J. Gróh, *Diffusionsgeschwindigkeit des Ovalbumins in verschiedenen wässerigen Medien. Nach Versuchen von* **J. László**. Die Diffusionsgeschwindigkeit durch Dialyse gereinigten Eieralbumins war am größten in 0,33-n. NaCl-Lsg., in dest. H_2O wenig geringer. In Pufferlsgg. war die Diffusionsgeschwindigkeit kleiner u. abhängig von der Lage der [H˙] zum isoelektr. Punkt, so daß sie in ihm am größten war. Bei Zusatz von NaCl zu den Puffergemischen war diese Beeinflussung durch die [H˙] nicht mehr vorhanden. (Biochem. Ztschr. **173**. 249—57. Budapest, Chemisches Institut der tierärztlichen Hochschule.) Meier.

S. Ghosh und **N. R. Dhar**, *Studien über Adsorption. XIV. Einfluß der Wasserstoffionen auf die Stabilität von Solen.* (XIII. vgl. S. 363.) Die Koagulation von *$Fe(OH)_3$-Sol* durch *KCl* + HCl, *Na-Acetat* + HCl, *K_2SO_4* + HCl u. *K_2-Oxalat* + HCl u. von *$Cr(OH)_3$-Sol* durch NaCl + HCl, Na-Acetat + HCl, K_2SO_4 + HCl, *NaK-Tartrat* + HCl, K_2SO_4 + H_2SO_4, K-Oxalat + H_2SO_4 wird untersucht. Die peptisierende Wrkg. der H˙ tritt bei der Flockung mit NaCl u. KCl viel mehr hervor, als bei der Flockung mit Na-Acetat. K-Oxalat koaguliert bei Abwesenheit von H_2SO_4 schlechter, bei Ggw. gewisser Mengen H_2SO_4 besser oder ebenso als K_2SO_4; in den Gemischen von HCl mit K-Oxalat u. NaK-Tartrat ist die Stabilisation infolge Adsorption von H˙ sehr gering, da diese unter B. von Hydrotartrat- bezw. Hydrooxalationen verschwinden. An zahlreichen Beispielen aus der Literatur wird gezeigt, daß die Stabilität von Solen außer von der [H˙] des Mediums vor allem von der Adsorption von Ionen mit gleicher Ladung u. von dem Hydrolysengrad des Sols abhängt. (Journ. Physical Chem. **30**. 830—44. Allahabad [Indien], Univ.) Krüger.

N. Nikitin, *Über Wasserstoff- und Kohlendioxydaufnahme durch pyrophorisches Eisen, Nickel und Kobalt.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**. 120; C. **1926**. I. 841.) Der Mangel an genauen Angaben über die Oberflächengröße feinverteilter Metallpulver läßt keine sichere Vergleichung ihrer Aufnahmefähigkeit in bezug auf Gase zu. Die Oberflächengröße hängt nicht nur von spezif. Eigenschaften des gegebenen Metalles ab, sondern auch von seiner Reduktionstemp. u. den in krystallin. Pulvern enthaltenen Beimengungen. Vf. untersucht vermittelst einer näher beschriebenen Apparatur die *H_2*- u. *CO_2*-Aufnahme durch fein verteiltes, *pyrophor. Fe* u. *Ni*. Bei Anwendung von bei 515—525° reduziertem pyrophorem Fe äußert sich die H_2-Aufnahme am stärksten bei —185°. Daß Adsorption vorliegt, ergibt sich aus der schnellen Gleichgewichtseinstellung bei der H_2-Aufnahme u. durch den negativen Temperaturkoeffizienten, übereinstimmend mit der Adsorptionsgleichung von S. Freundlich (Kapillarchemie 1923. S. 149). Bei —80° u. +16° ist die Adsorption prakt. gleich Null. Mit weiterer Temperaturerhöhung bis zu 500° erfolgt immer stärker werdende Gasauflösung im Metall. Die Versuchsergebnisse werden tabellar. u. graph. gebracht.

Die —182°-Kurve in H_2 des bei 340—350° reduzierten pyrophor. Ni stellt gleichfalls eine Adsorptionsisotherme dar, die adsorbierte Gasmenge erweist sich als sehr gering. Die 19°-Isotherme stellt eine der Abszisse parallele Gerade dar, was auf eine Ni-H-Verbindungsschicht hinweist (vgl. Schlenk u. Weichselfelder, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2230; C. **1924**. I. 149). Die 336°-Isotherme nimmt ihren Anfang unter der 19°-Isotherme, da bei hoher Temp. u. geringen Drucken die lockere *Ni-H-Verb.* dissoziieren muß. — Pyrophor. Fe zeigt eine außerordentliche Fähigkeit zur Adsorption u. Auflösung größerer CO_2-Mengen. Selbst bei gewöhnlicher Temp. u. Druck absorbiert 1 Vol. Fe bis zu 35 Vol. CO_2 u. bei —80° verdoppelt sich diese Menge. Ni in CO_2 ergibt unbedeutende Aufnahmewerte. — Verss. mit *pyrophor. Co* in H_2

ergaben keine eindeutigen Resultate. In bezug auf CO_2-Aufnahmen steht Co zwischen Fe u. Ni. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 130—43. Leningrad, Forstakademie.) Ul.

P. Surun, *Über die Adsorption einiger organischer Säuren durch zwei aktive Kohlen verschiedenen Ursprungs.* Eine der Kohlen wurde durch $ZnCl_2$, die andere durch Erhitzung aktiviert, beide wurden nach der Aktivierung mit HCl u. W. gewaschen. Vergleicht man die pro 1 g Kohle absorbierten Gewichte, so nimmt die Adsorption in der Reihe *Eg.* < *Oxalsäure* < *Weinsäure* < *Citronensäure* ($ZnCl_2$-Kohle) bezw. in der Reihe Eg. = Citronensäure < Weinsäure < Oxalsäure (erhitzte Kohle) zu. Die Reihenfolge ändert sich übrigens bei Änderung der Konz.; sie ist ganz verschieden, wenn man die adsorbierten Mengen nicht nach Gewicht, sondern nach Molen vergleicht. Somit wird die Behauptung von Fromageot u. Wurmser (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 972; C. **1925**. I. 627), wonach die Adsorption der Säuren mit wachsender Zahl der Hydroxyle steigt, widerlegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1544—46.) Bkm.

B. Anorganische Chemie.

Victor Lenher und **C. H. Kao**, *Einige Eigenschaften von Selenmonochlorid.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 772; C. **1925**. I. 2364.) *Selenmonochlorid* beginnt bei 127° (733 mm) zu sieden, aber sobald die Dampfphase auftritt, tritt Zers. ein. Es wird durch Auflösen in rauchender H_2SO_4 gereinigt, deren letzte Spuren durch wasserfreies $BaCl_2$ entfernt werden. $D.^{25}{}_4$ von gereinigtem Se_2Cl_2 ist 2,7741, *F.* —85°; die *spezif. Leitfähigkeit* beträgt $5{,}12 \times 10^{-7}$ reziproke Ω, der *Brechungsindex* bei 25° beträgt 1,59617. Die Löslichkeit von *S* in Se_2Cl_2 wurde bei 25° in 100 Teilen Lsg. zu 48,81 bestimmt. Die Rk. $S_2Cl_2 + 2\,Se \longrightarrow Se_2Cl_2 + 2\,S$ verläuft bei Behandlung des gebildeten Reaktionsprod. mit CCl_4 quantitativ. 100 Teile Se_2Cl_2 lösen bei 25° 9,73 Teile Se, aber das Gleichgewicht wird nur langsam erreicht. Trockenes SO_2 reagiert bis 130°, dem Kp. des Se_2Cl_2, nicht mit diesem. SO_3 bildet mit Se_2Cl_2 eine grüne Lsg., die mit HCl Se_2Cl_2, SO_3HCl u. H_2SO_3 liefert. $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, $KMnO_4$ u. $KClO_4$ reagieren nicht mit Se_2Cl_2. Mit einem Überschuß von HJO_3, KJO_3, $KClO_3$ oder $KBrO_3$ werden durch Se_2Cl_2 die Halogene freigemacht u. SeO_2 gebildet. H_2 wirkt nicht ein. Mit H_2S entsteht langsam unter Wärmeentw. HCl, S u. Se. — Die Rk.

$$2Se_2Cl_2 + 2SeO_2 \rightleftharpoons 2SeOCl_2 + 3Se$$

ist reversibel, u. die Rk.-Prodd. können durch CCl_4 getrennt werden. — *Te* u. $TeCl_2$ werden durch Se_2Cl_2 in $TeCl_4$ übergeführt, u. Se wird frei. — TeO_2 liefert mit Se_2Cl_2 $TeCl_4$, $SeOCl_2$ u. Se. — Weißer *P* explodiert mit Se_2Cl_2, roter P reagiert langsam, es entsteht nur PCl_3, nicht PCl_5. — Mit *Si* entsteht $SiCl_4$ u. Se. — *Jod* löst sich in Se_2Cl_2 unter B. einer fast schwarzen Lsg., deren $D.^{25} = 3{,}1597$. Der Jodgehalt der Lsg. beträgt 25,48%. — Mit *Na* entsteht NaCl u. Se beim Erhitzen unter Licht- u. Wärmeentw. Mit *K* bei gewöhnlicher Temp. heftige Explosion. KCl ist in Se_2Cl_2 etwas l. Mit *Cu* im Überschuß entsteht CuSe u. $CuCl_2$, wenn Se_2Cl_2 im Überschuß ist, entsteht nur $CuCl_2$ u. Se. Cu_2Cl_2 wird durch Se_2Cl_2 zu $CuCl_2$ oxydiert. *Hg* u. *Ag* verhalten sich analog wie Cu. — Mit *Mg* entsteht $MgCl_2$ u. Se, bei Mg-Überschuß auch etwas MgSe. *Zn*, *Cd* u. *Cr* werden beim Erhitzen mit Se_2Cl_2 nur sehr langsam angegriffen. Zn-Staub reagiert unter Feuererscheinung unter B. von $ZnCl_2$, ZnSe, $SeOCl_2$ u. Se, beim Überschuß von Se_2Cl_2 wird kein ZnSe gebildet. — *Mn* u. *Pb* reagieren sehr langsam unter Chloridbildung. *Al* wird in der Kälte nicht angegriffen, aber bei 80° brennt das Al hell. Bei 12-std. Erhitzen wird die Verb. $2AlCl_3 \cdot SeCl_4$ gebildet, das beweist, daß das Se_2Cl_2 in $SeCl_4$ u. Se zers. wird. — Mit *As* u. As_2Se_5 entsteht $AsCl_3$ u. Se. — Mit *Sb* entsteht $SbCl_5$ u. Se; $SbCl_3$ wird zu $SbCl_5$ oxydiert, das weiter unter B. von $2SbCl_5 \cdot SeCl_4$ reagiert. — Mit *Bi* u. Bi_2Se_3 entsteht $BiCl_3$ u. Se, mit *Sn* u. $SnSe_2$, $SnCl_4$ u. Se. $SnCl_2$ wird zu $SnCl_4$ oxydiert. Mit *Fe* entsteht $FeCl_3$ u. Se. *Ni* u. *Co* werden bei 100° gar nicht angegriffen. Ihre Selenide werden sehr langsam in die Chloride übergeführt. — Die

Selenide von Ag, Zn, Hg, Al geben glatt Chloride u. Se. — Die *Sulfide* geben im allgemeinen mit Se_2Cl_2 Chloride, Se u. S, bei CuS, Ag_2S, CdS, ZnS u. Al_2S_3 verläuft die Rk. schnell, bei den Sulfiden von Hg, Mg, As, Bi, Sb, Sn u. Fe bei 100°, von Pb u. Ni mit w. Se_2Cl_2 nur langsam. Die Sulfide von Ca u. Ba werden bei wochenlangem Erhitzen mit Se_2Cl_2 nur wenig angegriffen. — Na_2O_2 reagiert mit Se_2Cl_2 heftig unter Licht- u. Wärmeentw. unter B. von NaCl, Na_2SeO_3, Na_2SeO_4 u. Se. Noch heftiger reagiert *Kaliumtetroxyd*. Li_2O gibt LiCl, Li_2SeO_3 u. Se; die *Oxyde* von *Cu* u. *Ag* liefern Chloride, Se u. $SeOCl_2$, mit *BeO* u. *MgO* entstehen wasserfreie Chloride u. $SeOCl_2$. *CaO*, *SrO* u. *BaO* werden nur langsam unter B. von $SeOCl_2$ u. Se angegriffen. *ZnO* u. *HgO* geben mit Se_2Cl_2 $ZnCl_2$ bezw. $HgCl_2$, SeO_2 u. Se, beim Überschuß von Se_2Cl_2 entsteht $SeOCl_2$ u. Se. Die *Oxyde* von *As*, *Sb* u. *Bi* geben die Trichloride, $SeOCl_2$ u. Se. *PbO* u. PbO_2 bezw. Fe_2O_3 geben $PbCl_2$ bezw. $FeCl_3$, $SeOCl_2$ u. Se. *Ni*- u. *Co-Oxyde* liefern langsam Chloride. — Na_2CO_3, K_2CO_3, Li_2CO_3, Ag_2CO_3, *bas. Mg-Carbonat* (erst bei 130°), feuchte *Erdalkalicarbonate* u. $ZnCO_3$ spalten mit Se_2Cl_2 CO_2 ab u. liefern die Chloride. $CdCO_3$, $FeCO_3$ werden nicht angegriffen, $PbCO_3$ u. $MnCO_3$ in der Kälte nicht, bas. Carbonate von Ni u. Co nur sehr langsam. — Se_2Cl_2 ist nicht mischbar mit *Pentan*, *Hexan*, *Heptan*, mischbar mit *Bzl.*, *Toluol* u. den *Xylolen*. — *Vegetabil. Öle* u. *Fischöle* reagieren rasch mit Se_2Cl_2 unter B. einer kautschukähnlichen Substanz u. Se. *Cellulose* u. Kohlenhydrat- u. proteinhaltige Substanzen, wie Haare, Seide, Wolle, Leder, werden kaum angegriffen. Gliadin aus Weizen, Elastin u. Albumin werden nicht gel. Reiner u. vulkanisierter *Kautschuk* werden in der Wärme von Se_2Cl_2 angegriffen. *Bakelit* ist in wss. Se_2Cl_2 l. Bei 160° getrocknete bituminöse *Kohle* reagiert etwas. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1550—56. Madison [Wis.], Univ.) Josephy.

Carl Z. Draves und **Herman V. Tartar**, *Die Polysulfide von Natrium und Kalium.* (Vgl. Tartar u. Draves, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 574; C. **1924**. I. 2416.) Vff. untersuchen, welches Polysulfid sich beim Zugeben einer Lsg. von metall. *Na* bezw. *K* in Toluol zu einer Lsg. eines großen *S*-Überschusses in Toluol bildet. Die Reaktionsteilnehmer wurden vor O_2 u. Feuchtigkeit geschützt, oberhalb des Toluols herrschte eine Atm. von H_2. Die Lsgg. wurden so lange zum Sieden erhitzt, bis die Rk. beendet zu sein schien. Das unl. Polysulfid wurde ebenfalls vor Luft geschüzt, noch mit Toluol befeuchtet in den Exsiccator gebracht u. bei 20 mm Druck in H_2-Atm. getrocknet. Der S wurde mit H_2O_2 oxydiert u. als Sulfat bestimmt, Na u. K wurden zur Analyse ebenfalls in Sulfat übergeführt. Die Analysen der Rk.-Prodd. zeigen, daß bei der Rk. von Na mit S Na_2S_3, bei der Rk. von K mit S K_2S_5 gebildet wird. Im allgemeinen sind die Analysenwerte für S u. die Alkalien etwas kleiner als die theoret. berechneten Werte, was die Vff. auf Feuchtigkeit u. Ggw. von Thiosulfat in den Analysenproben zurückführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1527—29. Penns Grove [N. J.].) Josephy.

J. Arvid Hedvall und **E. Norström**, *Reaktionen von Erdalkalioxyden mit Sulfiden, Carbiden, Siliziden und Phosphiden. Platzwechselreaktionen zwischen festen Phasen.* V. (IV. vgl. Hedvall u. Heuberger, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **140**. 243; C. **1925**. I. 212.) Zusammenfassung der Resultate früherer Unterss. u. Erweiterung einer vorläufigen Mitt. (vgl. J. A. Hedvall, Svensk Kem. Tidskr. **37**. 166; C. **1925**. II. 1946) unter graph. u. tabellar. Veranschaulichung des Reaktionsverlaufes der untersuchten Umsetzungen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 1—29. Oerebro, Techn. Schule.) Ulmann.

G. Urasow, *Physikalisch-chemische Untersuchung der Borowitscher feuerfesten Erden.* Vf. untersucht die Borowitscher *feuerfesten Erden*, welche aus „Biskuiten", „Seifensteinchen" u. einer größeren Reihe von Übergängen bestehen, nach der Methode der Erhitzungs- u. Entwässerungskurven (Mitarbeit **W. N. Semenow** u. **N. S. Wlodawz**). Die Resultate des Erhitzens werden tabellar. u. graph. gebracht. Vf. schließt

aus dem gemeinsamen Charakter aller Tonartenbilder auf gemeinsame Prozesse, die sich bei ihrer Erhitzung abspielen. Beim Erhitzen bis zu 1100° werden drei Umwandlungen beobachtet, zwei endotherme u. eine exotherme. Die erste dieser endotherm. Umwandlungen entspricht der Abgabe des hygroskop. W. bei 100—110°; die zweite ist mit Abgabe des Konstitutionswassers verbunden u. erfolgt, unter gewissen Erhitzungsbedingungen, in einem erheblichen Temperaturintervall. Sie wird aber in allen Fällen bei ~ 600—570° beendet. Die exotherme Umwandlung findet bei ~ 950° statt. Wie sich aus den erhaltenen Kurven ergibt, entsprechen die Umwandlungen der untersuchten Tone denen des *Kaolinits*. Einige individuelle Eigentümlichkeiten der Erhitzungskurven zwingen zur Annahme, daß der Zustand des Kaolinits in den verschiedenen untersuchten Tonen nicht ident. ist. Dieses geht auch daraus hervor, daß das wasserfreie Alumo-Kieselsäureskelett das W. in den verschiedenen Tonerden nicht mit gleicher Stärke festhält; hieraus folgert Vf. wiederum, daß das Alumo-Kieselsäureskelett selbst nicht in allen Tonarten das gleiche ist. Letzteres bestätigt sich durch die Ungleichheit des Charakters der exothermen Umwandlungen.

Die Entwässerungsverss. führt Vf. in einem Thermostatofen u. unter einem über H_2SO_4 getrockneten Luftstrom aus. Der App. wird näher beschrieben. Der Gang der Entwässerung erwies sich bei allen Proben als gleich. Von 110° an bis zu 400° erfolgt die Abgabe des Konstitutionswassers gleichmäßig mit dem Temperaturanstieg. Bei 400° tritt eine scharfe Änderung ein, es findet eine reichliche Wasserabgabe statt. Weiterhin vollzieht sich die Wasserabgabe wiederum linear mit der Temperaturzunahme. — Vf. schließt auf zwei Modifikationen des Al-Silicats vom Kaolinittypus, die sich durch den Wassergehalt unterscheiden. Bei 400° wäre der Umwandlungspunkt der wasserreichen α-Form in die wasserärmere β-Form. Den Entwässerungsprozeß sucht Vf. durch Gleichungen schemat. darzustellen:

I. $\alpha\text{-}Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot n\,H_2O \longrightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot x\,H_2O + (n - x)\,H_2O$ (100—450°),
II. $\alpha\text{-}Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot n_1\,H_2O \longrightarrow \beta\text{-}Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot m\,H_2O + (n_1 - m)\,H_2O$ (400°),
III. $\beta\text{-}Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot m\,H_2O \longrightarrow \beta\text{-}Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot y\,H_2O + (m - y)\,H_2O$ (400—600°),
IV. $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ (600°).

(Vgl. Agafonoff u. Vernadsky, C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1082; C. **1924**. II. 610.) — Daß es sich bei den Unterss. des Vf. um Kaolinitton handelt, wird durch Röntgenaufnahmen von **L. B. Strutinsky** bestätigt. Die gemessenen Winkel (φ der Formel von Bragg) werden tabellar. gebracht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 152—69. Leningrad, Geolog. Inst.) Ulmann.

Max Werner, *Beitrag zur Auflösungsgeschwindigkeit von Aluminium in Salzsäure.* (Vgl. Korrosion u. Metallschutz **2**. 63; C. **1926**. I. 3360.) Vf. untersucht die Auflösungsgeschwindigkeit von techn. *Al*, welches 0,32% Si u. 0,05% Fe neben Spuren von Cu, Zn u. Mg enthielt, in verd. HCl. Es wird ein Verf. gewählt, welches es gestattet, die Säure dauernd zu ersetzen, wodurch einer Abnahme der Säurekonz. vorgebeugt wird. Bei gleichbleibender Säurekonz. müßte nach Wegbeizen der Oberfläche eines Al-Bleches die Geschwindigkeit der Gasentwicklung konstant bleiben. Wie aber Verss. zeigen, steigt die Zeit-entwickelte Gasmenge-Kurve anfangs an, die erste Hauptperiode, um hernach abzubiegen u. in eine Gerade überzugehen, die Nachperiode. Sehr oft wird nach einiger Zeit die Entwicklungsgeschwindigkeit wieder erhöht, um sich dann wieder zu verringern. Dieser Vorgang kann sich mehrfach wiederholen. — Unters. des Verlaufes der Grenzkurve der Al-reichen Al-Si-Mischkrystalle ergibt, daß von der eutekt. Temp. abwärts, bis ca. 450° sich die Menge der Krystallart β nur wenig ändern kann, um dann zwischen 450 u. 350° etwas stärker zuzunehmen; zwischen 350 u. 300° muß dann ein sehr starker Anstieg der Menge der sich ausscheidenden β-Krystalle eintreten.

Die Verss. des Vf. ergeben, daß durch Glühen u. nachträgliches Abschrecken die Säurefestigkeit von techn. Al verbessert wird. Ein zu hohes Glühen wirkt schädlich.

Durch Anlassen wird die Wiederstandsfähigkeit des Al gegen Säureangriff infolge Zerfalls der Mischkrystalle erhöht. Die Geschwindigkeit des Zerfalls ist bei 300° verhältnismäßig groß, bei 200° geringer u. bei 100° selbst nach tagelangem Anlassen nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Das „Schwingen" der Lösungskurve ist auf Erhöhung der Anzahl der Lokalelemente infolge Freilegens von „Nestern" zurückzuführen. Eine volle Gesetzmäßigkeit zwischen Säurelöslichkeit u. Vorbehandlung ist infolgedessen weder in der ersten noch in den folgenden Hauptperioden festzustellen. Die Myliusprobe (vgl. Mylius, Ztschr. f. Metallkunde **14.** 233. **16.** 81; C. **1922.** IV. 523. **1924.** II. 2085) läßt sich durch Erhöhung der Säuremenge auf 25 ccm verbessern, da sie dann die erste Hauptperiode besser ausnutzt. — Bei der Lsg. von Al in HCl kann von einer bestimmten Säuremenge mehr Metall gelöst werden als der Formel $AlCl_3$ entspricht. Vf. vermutet die B. *bas. Al-Chloride* der Formel $Al(OH)_xCl_y$. (Ztschr. f. anorg. u.allg. Ch. **154.** 275—93. Leverkusen, I. G. Farbenindustrie A.-G.) Ul.

A. Maximow, *Über den Mechanismus der Reduktion von K-, Na- und Li-Permanganat in alkalischem Medium.* Vf. erhitzte auf dem Wasserbad stark alkal. Lsgg. der entsprechenden Permanganate u. notierte die Zeit des Farbenumschlages ins Grün, der übrigens sehr undeutlich war, weil Me_2MnO_4 bald bis MnO_2 reduziert wird. Die Reduktionsgeschwindigkeit von $KMnO_4$ durch KOH u. von $NaMnO_4$ durch NaOH ist von derselben Größenordnung, während $LiMnO_4$ durch LiOH nur recht langsam reduziert wird. Wahrscheinliche Erklärung: der Red. des Permanganats geht die Peroxydbildung aus dem Alkali vor u. die eigentliche Red. verläuft nach der Gleichung $2MeMnO_4 + Me_2O_2 = 2Me_2MnO_4 + O_2$; nun ist aber LiOH nicht fähig, Lithiumperoxyd zu bilden unter Bedingungen, in welchen Na_2O_2 u. K_2O_2 entstehen. In der Tat kann verd. $MeMnO_4$ (z. B. 0,008-n.) durch verd. H_2O_2 (z. B. 0,003-n.) in alkal. Lsg. bis zu Me_2MnO_4 (bei längerer Wrkg. natürlich bis zu MnO_2) reduziert werden, u. zwar $LiMnO_4$ ebenso wie die anderen Permanganate. Die Reaktionsgleichung ist: $2MeMnO_4 + H_2O_2 + 2MeOH = 2Me_2MnO_4 + 2H_2O + O_2$. — Die Red. von Na_2MnO_4 in alkal. Lsg. durch Alkaliperoxyde, die nach der Gleichung

$$Na_2MnO_4 + Na_2O_2 + 2H_2O = MnO_2 + 4NaOH + O_2$$

verläuft, ist das Gegenteil der in einer NaOH-Schmelze stattfindenden Rk.

$$MnO_2 + Na_2O_2 = Na_2MnO_4$$

Vf. fand nun, daß diese letztere Rk. auch in sehr konz. wss. Lsgg. von NaOH möglich ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57.** 357—71. Kasan, Univ.) Bikerman.

F. M. Jaeger, *Über racemische und optisch aktive α-Phenanthrolindiäthylendiaminkobaltisalze und über die Einwirkung von Mono- und Diaminen auf Diäthylendiamindichloro- oder -chloroaquosalze.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34.** 848; C. **1926.** I. 1528.) Wird die nach Blau (Monatshefte f. Chemie **19.** 647 [1898]) hergestellte Base in berechneter Menge der entsprechenden Menge *Diäthylendiaminchloroaquokobaltisulfat*, $\left[\begin{matrix}(Acin)_2\\ Co\ \ Cl\\ H_2O\end{matrix}\right]SO_4 + 1^1/_2\ H_2O$ (Acin = Äthylendiamin) zugesetzt u. das Gemisch mit ca. dem doppelten Gewicht W. in einem Rundkolben am Rückflußkühler während 6—8 Stdn. auf kleiner Flamme erhitzt, so geht die violettrote Farbe der Lsg. allmählich in eine gelbbraune über. Nach dem Abkühlen krystallisieren braungelbe, dünne Blättchen aus. Dieses Prod. ist ein Chlorosulfat des α-Phenanthrolindiäthylendiaminkobaltiions. Es läßt sich durch Umkrystallisation reinigen. Es bilden sich zerbrechliche, zu Bündeln vereinigte goldgelbe Nadeln, von der Zus. $[X]\begin{matrix}Cl\\(SO_4)\end{matrix} + 2H_2O$, wo $[X] = \left[Co\begin{matrix}(\alpha\text{-Phen})\\(Acin)_2\end{matrix}\right]$. Durch NaJ-Lsg. wird das komplexe Ion als swl. Jodid von hochoranger Farbe gefällt u. wird durch langsames Verdampfen der gesätt. Lsg. in dunkelbraunen, wasserfreien Kryställchen von der Zus. $[X]J_3$ erhalten. — Die aus der Mutterlauge erhaltenen dunkelbraunen

Krystalle bestehen hauptsächlich aus *Triäthylendiaminkobaltichlorosulfat.* Die viscose Endmutterlauge liefert durch Fällung mit NaJ ein Jodid, das nach Umkrystallisation ident. ist mit racem. Triäthylendiaminkobaltijodid. — Krystallform von $[X]J_3$, aus W. kleine Krystalle, triklinpedial, $a:b:c = 0{,}6487:1:0{,}4692$. Zwecks Beschreibung der Eigenschaften des neuen komplexen Ions wurden noch andere Salze durch Umsetzung des Jodids mit Ag-Salzen hergestellt. Es wurde das Sulfat, Nitrat u. Chlorat erhalten, die mit 12 bezw. 0 u. 1 Mol. W. krystallisierten. Auch wurde mit AgBr u. Eindampfen der erhaltenen Lsg. das entsprechende Bromid erhalten. Es ist wasserfrei oder hat vielleicht höchstens 0,5 Mol. W. pro Mol. des Salzes. — Rac. $[X](NO_3)_3$, stark glänzende Kryställchen aus einer etwas $AgNO_3$ enthaltenden Lsg., triklinpedial, $a:b:c = 0{,}9938:1:0{,}8574$. — Rac. $[X](SO_4)_3 + 12\,H_2O$, aus W. in flachen, stark glänzenden Krystallen, triklin-pinakoidal, $a:b:c = 1{,}4062:1:0{,}7362$, ohne deutliche Spaltbarkeit. — Rac. $[X](ClO_3)_3 + 1\,H_2O$, aus W. dunkelbraune, dünne Prismen, rhomb.-bipyramidal, $a:b:c = 0{,}6538:1:0{,}2936$, spaltbar parallel *q*.

Charakterist. ist, daß Substitution von einem Mol. Aein im Triäthylendiaminkomplex durch ein Mol. einer anderen 2-wertigen Base im allgemeinen eine starke Erniedrigung der Symmetrie der Krystallform herbeiführt. Das Ion bleibt jedoch axial-s. u. muß in zwei nicht deckbaren Spiegelbildformen existenzfähig sein. Diese wurden aus dem Bromid mit der berechneten Menge Ag-d-Tartrat bezw. Ag-d-Bromcamphersulfonat gewonnen. -i-$[X](d\text{-}C_4H_4O_6)_3 + 9\,H_2O$, aus W. dünne, sechseckige Täfelchen, triklin-pedial, $a:b:c = 1{,}1249:1:0{,}9207$, keine ausgesprochene Spaltbarkeit. -l-[X]-(d-bromcamphersulfat)$_3$ + 3 H_2O, sehr dünne, orangegelbe Täfelchen, triklin-pedial, $a:b:c = 1{,}2356:1:2{,}1156$, keine deutliche Spaltbarkeit. — Die Spaltung des komplexen Ions mittels d-Bromcamphersulfonaten wurde hierauf systemat. durchgeführt u. versucht, durch fraktionierte Krystallisation den l- u. d-Komponenten zu isolieren. Ausgangsmaterial war stets das Bromid. Es zeigt sich, daß die Spaltung derart verläuft, daß zuerst das am wenigsten l. d-Bromcamphersulfonat von dem l-Ion abgeschieden wird, daß das d-Ion stärker l. ist u. sich schließlich hauptsächlich in den schwer krystallisierenden Endmutterlaugen häuft. Die beiden aus den Bromcamphersulfonaten erhaltenen opt.-akt. Jodide sind löslicher als das rac. Jodid. Die gemessenen Werte der beobachteten spezif. u. molekularen Rotation der Lsgg. von l-[X]-(d-bromcamphersulfonat)$_3$, l-$[X]J_3$ u. d-$[X]J_3$ sind im Original aus 3 Tabellen zu entnehmen. — Zwecks Nachprüfung des Gesetzes von PASTEUR wurden die opt.-akt. Fraktionen der Jodide mit Ag-Chlorat, -Sulfat oder -Perchlorat in die entsprechenden Verbb. übergeführt u. die erhaltenen Lsgg. bei Zimmertemp. langsam verdampft.

-l-$[X](ClO_3)_3 + 2\,H_2O$, aus W. orangegelbe Nädelchen, monoklin (-sphenoid.?), pseudo-rhomb., $a:b:c = 1{,}5133:1:0{,}4433$, $\beta = 87^0\,55'$. Mangels geeigneter Kombinationsformen, ließ sich die Gültigkeit des Pasteurschen Gesetzes nicht nachweisen. — Durch Einw. von l-Menthylamin auf das Chloroaquosalz u. Behandlung des Gemisches der Rk.-Prodd. mit $BaCl_2$ wurden große Krystalle erhalten, ditrigonal-skalenoedr., $\alpha = 107^0\,34'$, $a:c = 1:0{,}9758$. — Unter Einw. von rac. oder l-Pentan-2,4-diamin bezw. der korrespondierenden Mesobase in wss. Lsg. in geschlossenen Röhren bei 110° während 6 Stdn. auf das Chloroaquosalz entsteht als Hauptprod. ein Salz, ditrigonal-skalenoedr., $\alpha = 50^0\,36'$, $a:c = 1:3{,}0544$, keine deutliche Spaltbarkeit. — Bei Anwendung von l-Pentan-2,4-diamin ergeben sich dieselben Krystallformen wie bei der Einw. von α-Phenanthrolin auf das Chloroaquosalz; sie sind ident. mit dem Chlorosulfat des Triäthylendiaminkobaltiions. Läßt man d-, l- oder rac. α-Propylendiamin in Lsg. auf das Chloroaquosalz einwirken, so erhält man stets wieder dieselben Chlorosulfate bezw. Jodide. — Das Original enthält Abb. u. die gemessenen Werte. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**: 229—49. Groningen, Univ.) K. WOLF.

Theodore W. Richards, Harold S. King und **Lawrence P. Hall**, *Versuche zur Fraktionierung von Isotopengemischen von Blei und das Atomgewicht dieses Metalls.* (Vgl. RICHARDS u. SCHUMB, Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 1409; C. **1919**. I. 916.) Bei den Verss. zur Trennung der *Isotopen* des *Pb* machen Vff. von zwei verschiedenen Methoden Gebrauch, von der irreversiblen Verdampfung oder Kondensation u. von dem Grignardverf. Nach der 1. Methode wird das sorgfältig gereinigte Metall in einem Hochvakuum, in dem die mittlere freie Weglänge der verdampfenden Moll. größer ist als die Entfernung zwischen dem erhitzten Metall u. der Kondensationsfläche, verdampft. Die verdampfenden Moll. fliegen sofort auf die Kondensationsfläche u. können unmöglich wieder zu der h. Substanz zurückkehren, aus der sie emittiert wurden. In dieser Weise wurden 2 Versuchsreihen ausgeführt, eine mit einem gewöhnlichen Pb u. eine 2. mit einer Mischung dieses Pb mit viel Uranblei. Von 1360 g reinem, gewöhnlichem Pb verdampften 31 g in 61 getrennten Deststt. u. hinterließen 1,3 kg Rückstand. Von dem radioakt. Pb (At.-Gew. 206,4 aus austral. Carnotit) wurden nacheinander Proben von 20 g erhitzt, bis etwa die Hälfte verdampft war. Jede Fraktion wurde in derselben Weise wieder in 2 Fraktionen zerlegt. Die Temp. wurde immer unter Rotglut gehalten. — Bei der 2. Methode wurde als Grignardreagens *Phenylmagnesiumbromid* angewandt. Reines $PbCl_2$ wurde in 2 Portionen zu gleichen Teilen Grignardreagens in Ä. oder besser in Bzl. zugesetzt, einige Tage am Rückflußkühler gekocht, der größte Teil des Lösungsm. abdest., der Rückstand mit wenig W. befeuchtet u. mit Bzl. (+ HCl), worin *Bleitetraphenyl* l. ist, ausgezogen, das Bzl. durch Verdampfen wieder entfernt u. das $Pb(C_6H_5)_4$ in CCl_4 gel., die Lsg. erhitzt, mit Cl_2 gesätt., wenn das Lösungsm. vom gebildeten $PbCl_2$ abdest. wurde. Der Rückstand wurde mit konz. H_2SO_4 (+ HNO_3 oder $K_2Cr_2O_7$) erhitzt, bis die organ. Verbb. vollständig oxydiert waren. $PbSO_4$ wurde durch Kochen mit Na_2CO_3-Lsg. in $PbCO_3$ u. dieses in $Pb(NO_3)_2$ übergeführt, die Lsg. filtriert, wieder als Carbonat gefällt, wieder in Chlorid übergeführt, das nach dem Trocknen u. Schmelzen im H_2-Strom fein pulverisiert wurde. — Der Rückstand der Bzl.-Extraktion, der metall. Pb u. unverändertes $PbCl_2$ enthält, wurde vollständig in h. konz. HNO_3 gel., zur Trockne eingedampft, ins Sulfat u. dieses wie oben beschrieben ins Chlorid übergeführt. — Eine Unters. der Analysenmethoden, welche von der D. abhängen, ergab, daß diese nicht die Genauigkeit besitzen, die zum Nachweis der Isotopentrennung erforderlich ist. Vff. verwenden daher größte Sorgfalt auf die Best. des *At.-Gew.* des Pb u. verwenden diese Methode zur Unters. ihrer 8 verschiedenen Fraktionen. Die Ergebnisse zeigen, daß die nach der beschriebenen Weise erreichte Trennung in keinem Fall größer war als der Fehler bei den Experimenten, der sehr klein war. — Bei der At.-Gew.-Best. wurde versucht, die Adsorption oder Okklusion der Pb-Salze durch AgCl auf ein Minimum (kleiner als 0,001%) zu beschränken. Die At.-Gew.-Daten sind tabellar. angegeben. 18 einzelne Deststt. ergaben als At.-Gew. des gewöhnlichen Pb 207,217, wobei der wahrscheinliche Fehler kleiner als 0,001 ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1530—43. Cambridge [Mass.], HARVARD-Univ.) JOS.

F. Bourion und **E. Rouyer**, *Diskussion der bei der quantitativen Untersuchung der Assoziation von Mercurichlorid erhaltenen Resultate.* Vff. haben aus ebullioskop. Messungen geschlossen, daß *$HgCl_2$* sich in W. zu Hg_3Cl_6 polymerisiert (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 54; C. **1924**. I. 879), während LINHART (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 258; C. **1915**. I. 1198) aus Verteilungsmessungen bei 25 u. 40° das Gleichgewicht $Hg_2Cl_4 \rightleftharpoons 2HgCl_2$ annimmt. Der Widerspruch erklärt sich durch die Verschiedenheit der Tempp. u. der Konzz. Daß bei höheren Konzz. höhere Polymerisationen stattfinden, zeigte auch ROUYER (C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1934; C. **1925**. II. 1153). (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1546—49.) BIKERMAN.

Kurt Fischbeck, *Der Anlauf des Kupfers in Schwefeldampf.* Vf. untersucht die Anlaufgeschwindigkeit von *Cu* in *S*-Dampf, in einer CO_2-Atmosphäre, in Abhängigkeit von der Schichtdicke u. der Konz. des S bei 98°. Der Anlauf vollzieht sich wie

der der Metalle in O_2 nach einem Exponentialgesetz. Die Richtung der logarithm. Geraden ist umgekehrt proportional der Wurzel aus der Konz. des S-Dampfes, was auf eine Beeinflussung des Anlaufes durch Adsorptionsvorgänge schließen läßt. — Wie Verss. zeigen, beginnt die Rk. zwischen Cu-Pulver u. S-Pulver bei 40° so lebhaft zu werden, daß eine Temperaturerhöhung gegenüber der Außentemp. bemerkbar wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 261—66. Tübingen, Univ.) Ulmann.

James M. Bell und **George M. Murphy**, *Basisches Kupfersulfat bei 100°*. Vff. bestimmen die kleinste Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen *Kupfersulfat* in Lsg. u. fein verteiltem *Kupferoxyd* bei 100° erforderlich ist, u. untersuchen ferner das ternäre System *CuO-SO_3-H_2O* bei 100°. Die Verss. ergeben, daß mindestens 6 Stdn. nötig sind, bis der Cu-Gehalt der Lsg. einen konstanten Wert erreicht. Das Gleichgewichtsdiagramm des ternären Systems ist schemat. dargestellt. Der Bodenkörper hatte nach dem Trocknen bei Zimmertemp. die Zus. $4CuO \cdot SO_3 \cdot 4H_2O$. Vff. sehen dies als die beste Formel für alle bas. Kupfersulfate an. — Kupfer wurde bei den Analysen volumetr. durch Zusatz von KJ-Lsg. im Überschuß u. Titration des freigewordenen J_2 mit $Na_2S_2O_3$ bestimmt; SO_3 wurde als $BaSO_4$ bestimmt u. W. aus der Differenz berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1500—02. Chapel Hill [N. C.], Univ.) Josephy.

Alfred Benrath, *Über basische Salze*. Vf. weist auf die Notwendigkeit hin, das Gebiet der bas. Salze zu entwirren. Sowohl Begriffsbest., wie auch Darst. u. Formulierung bereiten oft große Schwierigkeiten. Am einfachsten liegen wohl die Verhältnisse, wenn ll. Salze mit unl. Hydroxyden oder Oxyden zusammentreten; man gelangt hier zu gut festgelegten Gleichgewichten. Für das *bas. Zinksulfat* der empir. Zus. $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O \cdot 3\,ZnO$ leitet Vf. die Formel $[(H_2O)_4 \cdot Zn(OH_2 \cdot OZn)_2]SO_4 \cdot ZnO \cdot H_2O$ ab; für *bas. Kupfersulfat* der empir. Zus. $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O \cdot 2\,CuO$ die Formel $[Cu(OH_2 \cdot OCu)_2]SO_4 \cdot H_2O$. — Schwieriger wird das Problem der bas. Salze, wenn nicht nur diese selbst, sondern auch die Komponenten unl. sind. Ihre B. sucht Vf. durch Hydrolyse zu erklären. Versetzt man eine Lsg. von Cu(2)-Salz mit Alkalicarbonat, so entsteht immer das dem Malachit entsprechende *bas. Cu-Salz* $CuO \cdot H_2O \cdot CuCO_3$. In der Dissoziationsreihe:

$$(K_2CO_3)_3 \cdot CuCO_3 \rightleftharpoons K_2CO_3 \cdot CuCO_3 \rightleftharpoons CuCO_3 \rightleftharpoons CuO \cdot H_2O \cdot CuCO_3$$

ist für das dem Kupferlasur entsprechende bas. Salz $CuO \cdot H_2O \cdot 2\,CuCO_3$ kein Raum, es ist metastabil u. wird erst unter höherem CO_2-Druck beständig. — Wirkliche bas. Salze sind nur solche, bei denen sich Oxyd u. Salz von der gleichen Wertigkeitsstufe des Metalles ableiten. Das gelbe Salz *$HgNO_3 \cdot HgO$* faßt Vf. als Quecksilber(1)-oxonitratoquecksilber(2)-at, $[HgO \cdot NO_3]Hg$, auf. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **154**. 436—38. Aachen, Techn. Hochsch.) Ulmann.

Georg Landesen, *Zur Kenntnis der Palladosoxalate von Kalium und Natrium*. Bei Unterss. an komplexen Pd-Salzen findet Vf., daß das von Vèzes (Bull. Soc. Chim. Paris **21**. 172; C. **99**. I. 824) mit $3\,H_2O$ beschriebene *Kaliumpalladosoxalat* die Zus. $Pd(C_2O_4)_2K_2 \cdot 4\,H_2O$ besitzt. Es wird von Vf. erhalten durch Auflösen von überschüssigem wasserfreiem C_2O_4HK in einer auf 80—90° erwärmten wss. Lsg. von $Pd(NH_3)_2Cl_2$. Beim raschen Abkühlen fällt das Salz in goldgelben Nadeln aus, die sich aus W. umkrystallisieren lassen. In gleicher Weise ist das schon von Loiseleur (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 262; C. **1900**. II. 466) erhaltene Natriumpalladosoxalat, $Pd(C_2H_4)_2Na_2 \cdot 2\,H_2O$, darstellbar. Beide Salze sind lichtempfindlich, besonders leicht zersetzlich ist das K-Salz. — Wiederholt beobachtet Vf. eine orange, in Prismen krystallisierende Modifikation des K-Salzes, welche sich beim langsamen Abkühlen der Lsg. ausscheidet. Der Umwandlungspunkt dürfte bei ca. 51° liegen. Es gelang nicht, durch Aufnahme der Löslichkeitskurve, welche stetig zu verlaufen scheint, zu einem eindeutigen Resultat zu gelangen, da sich beide Kurven unter einem sehr

stumpfen Winkel schneiden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 429—35. Dorpat, Univ.) ULMANN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

J. Steph. van der Lingen, *Über pleochroitische Höfe.* Der Biotit des Kap-Halbinselgranits zeigt pleochroit. Höfe, welche durch verd. Säuren beim Ausbleichen des Minerals nicht zum Verschwinden zu bringen sind. Wird ungebleichter Glimmer erhitzt, so verschwinden sie, während sie bei gebleichtem vollkommen vorhanden bleiben. Natürlich vorkommende umgekehrte Höfe finden sich nur in alten Graniten u. stellen eine „Überexposition" derselben vor. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 177—83. Kapstadt.) ENSZLIN.

A. C. Hawkins, *Richtungsfaktoren in Radio-Krystalldetektoren.* Die Eigenschaft der Übertragung von Radiowellen ist eine vektorielle. Sie ist für die verschiedenen Flächen der Krystalle verschieden. Bei PbS war die Übertragung auf den Oktaederflächen besser als auf den Würfelflächen. Bei Pyrit ist die Wrkg. auf den Oktaederflächen am stärksten, dann folgen die Würfelflächen usw. (Amer. Mineralogist **11**. 164—65.) ENSZLIN.

A. C. Hawkins, *Bemerkungen über Pyrit und Coelestin von Rochester, New York.* (Amer. Mineralogist **11**. 165. Rochester, Univ.) ENSZLIN.

A. Liffa und **L. Tokody**, *Beiträge zur krystallographischen Kenntnis des Atakamits aus Südaustralien.* (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 183—91. Budapest, Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

Carmela Ruiz, *Über den Barytin der Gionamine (Racalmuto).* Die Analyse ergab 0,13% Verlust (115°), 55,92% BaO, 0,20% CaO, 0,13% SrO, 43,44% SO_3 u. Spuren CO_2. $CaSO_4$ u. $SrSO_4$ sind augenscheinlich in fester Lsg. vorhanden, während die Carbonate Verunreinigungen sind. Betreffs der physikal. Unterss. siehe Original. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 342—45. Palermo.) GRIMME.

E. S. Larsen, **F. L. Hess** und **W. T. Schaller**, *Uranmineralien von Lusk, Wyoming.* Es werden die chem. u. physikal. Eigenschaften des *Lambertits* u. *Uranophans* miteinander verglichen u. die Gleichartigkeit beider Mineralien festgestellt. Der Name Uranophan hat die Priorität u. Lambertit ist zu streichen. Weiter wurde auch Pechblende gefunden, deren Alter sich aus dem Verhältnis Pb zu U zu 54 Millionen Jahren berechnet. (Amer. Mineralogist **11**. 155—64.) ENSZLIN.

G. Carobbi und **S. Restaino**, *Chemische und spektroskopische Untersuchungen über den Pyromorphit von Braubach (Nassau).* (Vgl. Gazz. chim. ital. **56**. 59; C. **1926**. I. 2899.) In dem untersuchten Material konnten außer den von BOWMANN mitgeteilten Bestandteilen:

CaO	FeO	BaO	PbO	Fe_2O_3	P_2O_5	Cl
	Spuren		81,12	Spuren	16,51	2,71

noch gewichtsanalyt. bestimmt werden 0,019% $La_2O_3 + Nd_2O_3 + Sm_2O_3$, 0,002% Ce_2O_3 u. 0,024% Y_2O_3, spektroskop. waren nachweisbar Europium, Gd, Disprosium u. Yb. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **32**. 17—27. Neapel.) GRIMME.

P. Comucci, *Beobachtungen über den Vulfenit und Vanadinit von Oudida (Marokko).* Nach dem Ausfall der Unterss. besteht der Vulfenit aus 38,87% MoO_3 u. 60,91% PbO, entsprechend der Formel MoO_4Pb. Entgegen der Behauptung von EMERSON war Cr nicht nachweisbar. Betreffs der physikal. Messungen wird auf das Original verwiesen. — Der Vanadinit enthielt 76,18% PbO, 20,34% V_2O_5 u. 2,58% Cl, entsprechend der Formel $(VO_4)_3Pb_4(PbCl)$. An Verunreinigungen waren vorhanden 0,39% As_2O_5, 0,41% P_2O_5 u. 0,22% unl. Rückstand. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 335—41. Florenz.) GRIMME.

A. Juiá Sauri, *Die Kalisalze.* Behandelt die bei Cardona u. Súria vorkommenden *span. Kalisalze*, die Geschichte ihrer Erforschung u. Ausnutzung, die einschlägigen Gesetze. Analysen von *Almerinit* ($KCl + NaCl + MgCl_2 + H_2O$) u. typ. Sylvinit von Súria werden gegeben. (Quimica e Industria **3**. 143—47.) W. A. ROTH.

Luigi Parlati, *Der Kalktuff von Vignale Monferrato.* Nach dem Ausfall der Unters. bildet der Kalktuff eine Mischung von 77% $CaCO_3$ (etwas verunreinigt durch SiO_2, Fe- u. Al-Verbb.) + 21% Quarzfeldspatsand + 2% Fe_2O_3. Er eignet sich zur Herst. von Baukalk. (Annali Chim. Appl. **16**. 181—85. Asti.) GRIMME.

Luigi Parlati, *Der Talk von Roure und der Graphit von Pomaretto (Pinerolo).* Die genaue Unters. ergab folgende Zus.: Talk: 52% Mg-Metasilicathydrat, 28% Anorthit, 10% Ca-Metasilicat, 3% Ferrometasilicat, 7% SiO_2; — Graphit I: 43% C, 43% Al_2O_3, 8% $Fe(OH)_3$, 2% Anorthit; — Graphit II: 12% C, 74% Al_2O_3, 7% $Fe(OH)_3$, 4% Anorthit u. 3% SiO_2. (Annali Chim. Appl. **16**. 177—81. Asti.) GRI.

A. W. Newberry und **James F. Kemp**, *Platin im Transvaal und anderswo. Allgemeine geologische Beziehungen des Platins. Neueste Ergebnisse über Platin in Transvaal.* J. F. KEMP gibt eine Übersicht der Fundstätten der Welt u. der Art der verschiedenen V., während A. W. NEWBERRY sich im besonderen mit dem V. in Transvaal befaßt. Die Einzelheiten können nicht alle hier aufgezählt werden, es muß auf die Arbeit verwiesen werden. Zuerst wird der Lydenburgdistrikt, dann der Potgietersrustdistrikt besprochen. In einer schmalen, aufsteigenden Zone kommen Pt-haltige Erze vor. Eine Probe dieses V. hatte 0,55% Cu, 0,20% Ni u. 4,1% Platinmetalle, die sehr fein verteilt sind. Nach einer Erläuterung des geolog. Aufbaues dieser Gegend werden die metallurg. Schwierigkeiten u. die Kosten besprochen. Durch Flotation gewinnt man 70—80% der Platinmetalle aus den typ. Lydenburg-Schwefelerzen u. durch Flotation in Verb. mit Schlämmethoden noch mehr. Der Nachteil aller dieser Methoden ist der niedrige Platingehalt des Konzentrats. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 717—25. 763—68. New York.) WILKE.

F. R. Koeberlin, *Geologischer Charakter des zinnführenden Gesteins von Bolivia.* Vf. beschreibt die geolog. Grundzüge der bolivian. Zinnlagerstätten u. zeigt, daß nur sekundäre Anreicherung für die Entstehung vieler dieser Ablagerungen angenommen werden kann. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 636—42. Santiago, Chile.) BEHRLE.

J. W. Gruner und **S. C. Lin**, *Inlösunggehen von Zinnmineralien.* Zur Erklärung der Sn-V. in Bolivia nahm F. R. KOEBERLIN (vorst. Ref.) eine bestimmte Löslichkeit von Kassiterit u. Stannit an. Vff. untersuchten nun im Laboratorium die Löslichkeit der in Frage kommenden Erze in verschiedenen H_2SO_4-, HCl- u. Sodalsgg. Dabei konnte Sn nur in Lsgg. vom Stannit, mit Ausnahme der Sodalsg., nachgewiesen werden. Die Lsgg., die Kassiterit enthielten, zeigten kein gelöstes Sn. Die Verss. zeigen, daß es nicht wahrscheinlich ist, daß geolog. eine Lsg. von Kassiterit in der oxydierenden sowie reduzierenden Zone stattgefunden hat. Dagegen sind Stannit, Sulfide u. andere Sulfosalze des Sn allmählich l. u. eine spätere Wiederausfällung wäre denkbar. — Deshalb kann das bolivian. Sn-V. nicht auf Grund des chem. Verh. des Kassiterits in der oxydierenden Zone erklärt werden, wie es KOEBERLIN versuchte. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 924. Minneapolis, Univ. Minnesota). WILKE.

A. Archangelski, *Über das Alter der Schwefelwasserstoffverunreinigung von Meerbecken des Krim-Kaukasusgebietes und ihren wahrscheinlichen Zusammenhang mit den Bildungsprozessen von Erdöl.* Vf. meint, daß dieselben spezif. Bedingungen, die die Verwandlung organ. Überreste ins Erdöl bewirkten, auch die H_2S-Entw. im Bodenschlamm des Schwarzmeeres bedingten. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 483—86. Erdöl-Unters.-Inst.) BIKERMAN.

Fritz Ensslin, *Über die Quellen von Bad Salzhausen.* Es werden die an der Luft sich absetzenden Sinter der Kochsalzquellen untersucht. Neu nachgewiesen wurden darin *As, Pb, Zn, Mn* u. PO_4. Aus den Analysen werden Schlüsse auf die Herkunft

der Quellen u. ihrem Zusammenhang mit denen von Bad Nauheim gezogen. (Vgl. Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde zu Gießen **10.** 1; C. **1926.** I. 1523.) (Notizblatt d. Vereins f. Erdkunde u. d. Hess. Geolog. Landesanst. zu Darmstadt **1925.** 251—55. Sep.) ENSZLIN.

F. Diaz de Rada, *Untersuchung der Radioaktivität der Quellen von „La Toja".* Acht Quellen des span. Bades La Toja (Temp. 20—60°, Untergrund Granit) werden eingehend auf Radioaktivität untersucht. Emanationsgehalt 4—87 Milli-Mikrocurie/Liter, 110—530·10^{-12} g Ra/Liter, so daß pro Tag 0,20 mg Ra mit den Quellen ausströmen. Die Quellensedimente sind stark aktiv (190—490·10^{-12} g Ra/g); sie enthalten 17% Eisenoxyde, die die radioaktiven Stoffe mitgerissen haben. Durch Lösen in HCl, Fällen von $BaSO_4$, Umwandeln in $BaCO_3$, Lösen in HBr u. Krystallisieren erhält Vf. aus 8 kg Sinter 0,56 g $BaRaBr_2$, das 40-mal so aktiv ist wie grünes Uranoxyd. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24.** 259—66. Madrid, Inst. de Radioact.) W. A. R.

Ch. Jacquet, *Über neue radioaktive Quellen im Puy-de-Dôme.* Die untersuchten Quellen haben einen sehr niedrigen Salzgehalt u. entspringen z. T. uranhaltigen Quarzgesteinen. Das Uranmineral ist *Chalkosit,* ein Cu-haltiges Uranphosphat. Der Gehalt an Emanation in Millimicrocurie pro l schwankt zwischen 8 u. 105,75, die Leitfähigkeit zwischen 7,41·10^{-5} u. 2,36·10^{-3}. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182.** 1398—1400.) EN.

Eugen Rabinowitsch, *Über den Gehalt der Luft an Krypton und Xenon.* Die Zahlen Ramsays (Proc. Royal Soc. London Serie A **71.** 421; Ztschr. f. physik. Ch. **44.** 74; C. **1903.** I. 1247) müssen als falsch aus der Literatur verschwinden. Die Zahlen Moureus (Journ. Chem. Soc. London **123.** 1305; C. **1924.** I. 1654) sind als richtig anzunehmen. Das zur Darst. des *Kryptons* u. *Xenons* angewandte Fraktionierungsverf. führt zu Verlusten von mindestens 90%. (Ztschr. f. angew. Ch. **39.** 737—38. Berlin.) JUNG.

D. Organische Chemie.

T. D. Stewart und **J. G. Aston,** *Die Basizität von α-Alkoxylaminen. Der Einfluß des Sauerstoffs auf die Basizität der Amine.* Vff. stellten die Aminoäther nach dem Verf. von MC. LEOD u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London **119.** 1470; C. **1922.** I. 132) folgendermaßen her: $H_2CO + R_2NH + R'OH \longrightarrow R_2N - CH_2 - OR' + H_2O$, bestimmten die Geschwindigkeit der Anlagerung von Methyljodid u. die bas. Dissoziationskonstante. Da die Aminoäther sehr schnell in W. hydrolysieren, mußte die Dissoziationskonstante in absol. A. bei 0° ermittelt werden. Dies erfolgte in der Weise, daß die Mengen des Aminoäthers u. von *Benzylamin* u. *Methylanilin,* die bei einer bestimmten Färbung eines Indicators neutralisiert waren, miteinander verglichen wurden. — *Diäthylaminomethylmethyläther.* $Kp._{763,3}$ 116,5—117°, korr., Mol.-Gew. in Bzl. 115,2—115,4, $K_B = 3,6 \cdot 10^{-9}$. *Methyljodid,* F. 116,5—117°. — *Diäthylaminomethyläthyläther,* Ausbeute 50%, Kp. 133—134°, $K_B = 1,8 \cdot 10^{-8}$. *Hydrochlorid,* wahrscheinlich mit Diäthylaminhydrochlorid verunreinigt, F. 75—78°; hydrolysiert sehr schnell. *Methyljodid.* F. 83°, gibt beim Erhitzen mit KOH *Methyldiäthylaminhydrochlorid.* — *Diäthylaminomethylisobutyläther,* Kp. 165—170°, $K_B = 4 \cdot 10^{-7}$. Ein krystallines Jodmethylat konnte nicht erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 1642—55. Berkeley [Cal.], Univ.) KINDSCHER.

Benjamin T. Brooks, *Die Darstellung von Alkoholen aus Kohlenwasserstoffen, unter besonderer Berücksichtigung des Petroleums als Ausgangsmaterial.* Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von einfachen Alkoholen soll das *Petroleum,* sowie die die durch Crackung daraus zu gewinnenden ungesättigten KW-stoffe, u. ferner das Naturgas dienen. Infolge der Preiswürdigkeit des Ölgases, das in der Hauptsache die gasförmigen bezw. leicht flüchtigen Olefine enthält, kann die techn. Darst. zum Erfolg führen. Wesentlich ist, daß die Gasungstemp. möglichst niedrig gehalten wird,

damit der Prozentgehalt der Olefine ein möglichst hoher wird. Die einzelnen Olefine werden durch Absorption in verschieden starke Schwefelsäuren getrennt. Für die Herst. von *Methanol* wird vom CO ausgegangen, das durch Methylchlorid in den Alkohol übergeführt wird. Für die Darst. von A. wird ausführliche Literatur zitiert, in welcher die Hydratisierung von Äthylen angegeben wird u. zwar meist unter Anwendung eines Katalysators. Das gleiche gibt der Vf. für die Darst. von *Isopropylalkohol, Butyl-* u. *Amylalkoholen* an. (Chem. Rev. 2. 369—94.) HAASE.

R. R. Renshaw und **N. Bacon**, *Die Grundlage für die physiologische Wirkung der Oniumverbindungen.* VI. *Geschwindigkeit der Hydrolyse einiger Ester des Cholins und seiner Analogen.* (V. vgl. RENSHAW, BACON u. ROBLYER, Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 517; C. **1926.** I. 3017.) Zum Studium der Beziehungen zwischen den chem. u. physikal. Eigenschaften von Verbb. zu ihrer physiolog. Wirksamkeit wählten die Vff. einfache Alkyl- u. substituierte Alkyl-Oniumverbb., die bei einfacher Struktur eine hohe spezif. Wrkg. auf bestimmte Teile des Nervensystems besitzen. Sie vergleichen die chem. Aktivität u. die physikal. Eigenschaften einer Reihe dieser Verbb. mit ihrer *Muscarin-* u. *Nicotinwrkg.* Frühere Forscher hatten darauf hingewiesen, daß die wechselnde Wrkg. der *Ester* u. *Äther* des *Cholins* in Beziehung zur Geschwindigkeit der Hydrolyse steht. *Acetylcholin*, das den Blutdruck kräftig herabsetzt, dessen Wrkg. aber bald abnimmt, scheint nach diesen Forschern durch Alkali leicht hydrolysiert zu werden. Demgegenüber besitzen der Salpetersäureester u. der Äthyläther eine zwar weniger kräftige, aber länger anhaltende Wrkg., was mit der viel größeren Widerstandsfähigkeit dieser Verbb. gegen Alkalien zusammenhängen soll. In vorliegender Arbeit zeigen die Vff. aber, daß die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Estern des Cholins u. verwandter Verbb. in keiner Beziehung zum Grade u. der Beständigkeit der Muscarinwrkg. steht.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse wurde bei Körpertemp. (37°) u. konstanter Hydroxylionenkonz. von p_H 7,8 bestimmt, die also etwas größer als die des Blutes (p_H 7,4) war. Die Konz. wurde durch eine bestimmte Farbe von Kresolrot ermittelt, die mit derjenigen dieses Indicators in sorgfältig bereiteter Boraxpufferlsg. von p_H 7,8 verglichen wurde. Die abgewogene Probe wurde in eine bekannte Menge destillierten W. gegeben, das auf 37° erwärmt u. mit 5—7 Tropfen der Indicatorlsg. versetzt war. Der Farbton der gerührten Fl. wurde durch Hinzufügen sehr verd. Ba-Hydroxydlsg. annähernd konstant gehalten.

Acetoxymethyl-[dimethylsulfoniumbromid], $CH_3COOCH_2S(CH_3)_2Br$ (I), erleidet tiefgehende Zers. unter B. von 2 Äquivalenten Säure. Das erste Äquivalent ergibt die Hydrolyse der Estergruppe, das zweite die Oniumdissoziation:

$$HOCH_2S(CH_3)_2Br \longrightarrow (CH_3)_2S + BrCH_2OH \longrightarrow CH_2O + HBr.$$

Acetylcholinbromid, $CH_3COOC_2H_4N(CH_3)_3Br$ (II). Herst. durch Kondensation von fl. *Trimethylamin* mit *Bromäthylacetat.* Hexagonale Prismen aus absol. A., F. 143° korr. Die Hydrolyse verläuft ca. 125-mal langsamer als bei I. Die Muscarinwrkg. von I u. II fällt aber ungefähr gleich ab. *Acetoxymethyl-[trimethylammoniumbromid]*, $CH_3COOCH_2N(CH_3)_3Br$ (III). Herst. durch Kondensation von fl. *Trimethylamin* mit *Brommethylacetat.* Kleine Nadeln aus A. u. Ä., F. 159°. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist das etwa 50-fache von II, während der Abfall der Muscarinwrkg. beider Verbb. etwa gleich ist. — *Chloracetylcholinbromid* (IV). Die Hydrolyse verläuft so rasch, daß keine genauen Ergebnisse erhalten werden konnten. Die Geschwindigkeit ist etwa 800—1000-mal so groß als die von II, der Abfall der Muscarinwrkg. beider Verbb. ist aber sehr ähnlich. — *β-Nitroäthoxy-[trimethylammoniumbromid]*, $O_2NO \cdot C_2H_4N(CH_3)_3Br$. Herst. durch Kondensation von *β-Bromäthylnitrat* mit fl. *Trimethylamin.* F. 187°, korr. Geschwindigkeit der Hydrolyse sehr gering. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 1726—32. New York, Univ.) KINDSCHER.

P. Karrer und **P. Benz**, *Über die Zerlegung der Glycerin-α-phosphorsäure in optische Isomere.* II. (I. vgl. Helv. chim. Acta **9.** 23; C. **1926.** I. 2453.) *Glycerin-α-phosphorsaures Chinin* wurde häufiger aus W. umkrystallisiert, um die Drehung des aus demselben zu gewinnenden *Dimethylesters des l-Glycerin-α-phosphorsäure-dimethyläthers* zu steigern. Das Ziel wurde jedoch nicht erreicht, denn der aus einem Salz von $[\alpha]_D = -150{,}3^0$ (in A.) erhaltene Ester zeigte wieder nur $[\alpha]_D = -1{,}78^0$ (in A.). — Verss. mit dem Cinchonin- u. Brucinsalz verliefen ungünstig. Bessere Resultate ergab das *glycerin-α-phosphorsaure Strychnin*, $C_{21}H_{22}O_2N_2$, $C_3H_9O_6P$. Darst. wie beim Chininsalz. Prismen aus 90%ig. A., F. 221°, $[\alpha]_D = -21{,}99^0$ (in W.). Überführung wie früher über das Ba-Salz (Abscheidung nicht mit A., sondern durch Kochen der eingeengten wss. Lsg.) u. Ag-Salz in den *Dimethylester des d-Glycerin-α-phosphorsäuredimethyläthers*, $Kp._{0,7}$ 122°, $[\alpha]_D = +2{,}38^0$ (in A.). Hier liegt der Antipode der aus Lecithin erhaltenen Verb. vor. Die Spaltung ist noch nicht vollständig, da der früher beobachtete Höchstwert der Drehung nicht erreicht ist. Der Umstand, daß durch fortgesetzte Krystallisation der Alkaloidsalze die opt. Aktivität des Esters nur noch wenig ansteigt, deutet darauf hin, daß die Höchstdrehung nicht viel größer als die bisher erreichte sein wird. — Weiter wurden die Metallsalze der gespaltenen Glycerin-α-phosphorsäure auf opt. Aktivität untersucht. Weder die 10%ig. wss. Lsg. des dem linksdrehenden Ester entsprechenden Na-Salzes im 1-dm-Rohr noch die 4%ig. wss. Lsg. des dem rechtsdrehenden Ester entsprechenden Ba-Salzes im 2-dm-Rohr ließ eine Ablenkung des polarisierten Lichtes erkennen. Die spezif. Drehung der denselben Estern zugrunde liegenden Säuren muß also geringer als $\pm$ 0,2° sein. Die hohen Drehwerte von Rohpräparaten aus Lecithin sind auf andere Substanzen zurückzuführen. Letztere sind auch für die hohe Löslichkeit des rohen Ba-Salzes verantwortlich zu machen. Während Vff. für das Ba-Salz ihrer gespaltenen, latent opt.-akt. Säure eine Löslichkeit von nur 2,18% in W. von 18° gefunden haben, sind in der älteren Literatur 8—13% angegeben. (Helv. chim. Acta **9.** 598—602. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

Max Trautz und **Edwin Ufer**, *Fragen der organischen Chemie.* II. *Beiträge zur Kenntnis des monomeren Formaldehyds.* (I. vgl. TRAUTZ u. WINKLER, Journ. f. prakt. Ch. **104.** 37; C. **1923.** I. 1216.) Der *gasförmige Formaldehyd* ist noch wenig untersucht; er läßt sich bisher nicht mit Sicherheit in monomerer, leidlich haltbarer Form gewinnen. Vff. untersuchen zunächst die schon beschriebenen Arbeitsweisen. — Die Darst. aus der wss. Lsg. durch Absaugen bei gewöhnlicher Temp. gab geringe Gasmengen. Dest. ergab wenig flüchtige Prodd., wahrscheinlich fast nur Hydrate, die sich bei Abkühlung sehr rasch wieder kondensierten. Das Vakuum-Destillat war aldehydärmer als der Rückstand; im Maximum wurden bei diesen Verss. 1,38% des vorhandenen HCHO in Freiheit gesetzt. — Das Verf. von FRANKFORTER u. WEST (Journ. Americ. Chem. Soc. **28.** 1234; C. **1906.** II. 1309) — Auftropfen von konz. HCHO-Lsg. auf $KMnO_4$ — gab hauptsächlich CO_2 u. nur geringe Mengen HCHO; (0,95—1,90% des vorhandenen HCHO); daneben verdampften Hydrate u. Polymere. — Beim Auftropfen der wss. Lsg. auf P_2O_5 tritt stürmische Gasentw. auf; nach kurzer Zeit kommt die Rk. infolge Abscheidung kohliger Zers.-Prodd. oder B. weißer gelatinöser Polymerisate zum Stillstand. Gasausbeute 2,25—3,15% des angewandten HCHO. — Die formaldehydreichen Rückstände der Vakuumdest. (bis 50% HCHO) waren nur kurze Zeit haltbar; bei Einw. von P_2O_5 sind ca. 5% HCHO in Gasform zu erhalten. — Die Darst. des Formaldehydgases gelang durch Depolymerisation von *Paraformaldehyd* von ca. 5% H_2O-Gehalt. Die Verdampfungsprodd. polymerisieren sich, über Hg aufgefangen, auch bei Verdünnung mit N_2 oder CO_2 sehr rasch; bei Drucken unter 100 mm zunächst nur schwach, beim Übergang zu höheren Drucken immer stärker. Bei 50—80° verliert das Gas die Neigung, zur Pol. (= Polymerisation) zu festen Prodd. Feuchtigkeitsspuren begünstigen die Pol. — Verdampfung im Wasser-

strahlvakuum bei 110°, Beseitigung der Repolymerisation durch Heizen der Ableitungsrohre u. Abschreckung durch Kühlen mit fl. Luft, Trennung von Polymeren durch nochmalige Dest. u. Tiefkühlung u. Wiederholung der letzteren Reinigungsstufe ermöglichte endlich die Gewinnung größerer Gasmengen. Einzelheiten der ausführlich beschriebenen Apparatur vgl. im Original. Das von Pol.-Keimen befreite Kondensat ließ sich ohne Pol.-Erscheinungen vollständig verdampfen.

Qualitatives Verh. des HCHO-Gases. Das Gas zeigt dieselben Rkk. wie die wss. Lsgg. Der über Fll. befindliche Wasserdampf bewirkt augenblickliche Pol. zu schneeartigen, wolkigen Massen. $KMnO_4$ wird in H_2SO_4 schnell, Kaliumbichromat etwas langsamer reduziert. — Einige Zeit nach dem Einströmen in ein evakuiertes Gefäß tritt Pol. ein unter B. eines hauchdünnen Belags, die bald unter Absetzen eines dicken, weißen Beschlags rascher fortschreitet. Im nicht durch Tiefkühlung gereinigten Gas oder in nicht genügend gereinigten u. getrockneten Gefäßen setzt die Pol. sofort ein. Keime oder Feuchtigkeitsspuren erklären auch das anfängliche Mißlingen der Verss. mit HCHO-Gas. Feinst verteilte *Kohle* absorbiert das Gas heftig u. begünstigt die Pol. — Bei Tempp. über 80° ist das Gas bei allen erhaltenen Drucken beliebig lange (mehrere Stdn.) haltbar. — Eindringen von Luft durch Undichtigkeiten führt zu gefährlichen Explosionen.

Quantitative Verss. mit HCHO-Gas. Reines *Quecksilber* ist als Sperrmittel geeignet; an ihm tritt keine Pol. auf. — Zwischen ca. 80—120° besteht Proportionalität zwischen Druck u. Temp., also Verhalten eines idealen Gases. Tabelle u. Kurve vgl. im Original. — Die Pol. verläuft bei gewöhnlicher Temp. auffallend langsam, der erste Pol.-Anflug wird nach einigen Min. sichtbar; er nimmt zu, bis der Druck auf die Tension des festen Polymeren (9 mm) zurückgegangen ist; die Kurve (vgl. im Original) zeigt den Verlauf einer monomolekularen Rk. — Bestst. der DD. nach einer Abänderung der Methode von DUMAS ergaben ein mittleres Mol.-Gew. 30,92, mittlere DD. 1,066, D. 0,001 378 unter n. Bedingungen; nach AVOGADRO berechnet sich Mol.-Gew. 30,02, DD. 1,036, D. 0,001 339. Die Molekulargröße des Gases ist also in weiten Grenzen vom Druck unabhängig. — Katalyt. Beeinflussung der Rkk. des HCHO-Gases. Die Pol.-Beschläge setzen sich mit Vorliebe an den Gefäßwänden ab, fast gleichmäßig auf allen Seiten; was auf Mitwirkung der Wand u. ihrer Wasserhaut schließen läßt. — Läßt man die Abgase durch ein teilweise erhitztes Glasrohr streichen, so polymerisiert sich das Gas an den vorerhitzten Teilen weniger als an den anderen. Sehr trockener Formaldehyd polymerisiert sich sehr langsam. Beim Zerfall des Formaldehyds in CO u. H_2 (vgl. BONE u. SMITH, Journ. Chem. Soc. London **87**. 910; C. **1905**. II. 114, RUSS, Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 412; C. **1906**. II. 227) spielt wohl der Wasserdampf eine erhebliche Rolle. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 105—36. Heidelberg, Univ.) OSTERTAG.

Rudolph Macy und **Edgar W. Thomas**, *Das System: Natriumjodid-Aceton-Wasser.* Da bei der Reinigung von *Aceton NaJ* verwandt wird, messen Vff. die *Löslichkeit* des NaJ in Aceton zwischen —34° u. 59,8°, dem Kp. der gesätt. Lsg. u. untersuchen das ternäre System mit W. bei 25°. Unterhalb 25° besteht in dem binären System die feste Phase aus der Doppelverb. $NaJ \cdot 3CH_3COCH_3$, gelbe Krystalle. Mit abnehmender Temp. nimmt die Löslichkeit der Doppelverb. sehr schnell ab, daher empfiehlt es sich, beim Reinigen von Aceton mit NaJ in einer Kühlmischung abzukühlen, um das Maximum der Krystallausbeute zu erhalten. Oberhalb von 25,7° besteht die feste Phase nur aus NaJ, dessen Löslichkeit mit zunehmender Temp. abnimmt. Die Löslichkeit des NaJ im Aceton wird durch die Ggw. kleiner Mengen W. beträchtlich erhöht. Die Kp.-Erhöhung des NaJ im reinen Aceton beträgt 3,5°. Die 25°-Isotherme des ternären Systems ist gezeichnet. Bei Ggw. größerer Mengen W. (9,4%) tritt hier als feste Phase das Dihydrat, $NaJ \cdot 2H_2O$, auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1547 bis 50. Orono [Me.], Univ.) JOSEPHY.

Erik Hannerz, *Spaltung der α-Jodpropionsäure in die optisch aktiven Komponenten.* Vf. stellte durch Rk. von α-Brompropionsäure mit KJ die *rac. α-Jodpropionsäure* her. F. 45,0—45,5° aus PAe. Im Sonnenlicht oder bei Bestrahlung mit der Quecksilberbogenlampe zersetzt sich die Säure unter Abscheidung von Jod. Die Affinitätskonstante wurde bei 25° zu $k = 6,19 \times 10^4$ bestimmt. Vf. stellte von der Säure die *Cu-*, *Na-*, *K-*, *NH_4-*, *Pb-* u. *α-Naphthylaminsalze* her u. bestimmt ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmm. — *rac. α-Jodpropionylchlorid*, aus der Säure mit der $2^1/_2$-fachen Menge Thionylchlorid. — *rac. α-Jodpropionamid*, F. 156—157°. — *rac. α-Jodpropionanilid*, F. 131—132° aus verd. A. Mit *Cinchonin* erhielt Vf. das Salz der *d-Säure*, mit *Chinin*, das der *l-Säure* in schlechter Ausbeute. Die vollständige opt. Spaltung der α-Jodpropionsäure gelang durch die gut krystallisierenden Salze mit *d-* u. *l-α-Phenyläthylamin.* Dieses wurde durch elektrolyt. Red. von Acetophenonoxim an einer rotierenden Bleikathode in W.-A. mit Na-Acetat als Katholyt dargestellt u. durch Kombination mit l-Äpfelsäure u. d-Weinsäure in seine opt. akt. Komponenten zerlegt. Die Trennung der als „Homogyrsalz" u. „Antigyrsalz" bezeichneten *α-Phenyläthylammonium-α-jodpropionate* erfolgt auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in W. Löslichkeit u. Krystallform der *d-d-Verb.* u. des *l-Phenäthylammonium-d-α-jodpropionats* werden angegeben. Die reinen *d-* u. *l-α-Jodpropionsäuren*, $C_3H_5O_2J$, konnten nicht krystallisiert erhalten werden; ihre spezif. Drehung in Substanz wurde zu +41,97 für die d- bei 18,5 u. zu —41,34 bei 17,5° für die l-Säure gefunden. — *d-α-Jodpropionamid*, F. unscharf 155,5—157° unter Dunkelfärbung, dargestellt analog dem rac. Amid, $[\alpha]_D = +21,0°$. Die von der l-Säure hergestellten *Na-*, *K-*, *Cu-*, *Pb-Salze*, sowie das von beiden Säuren beschriebene *NH_4-Salz* verhalten sich in ihren Eigenschaften ähnlich den entsprechenden rac. Salzen — *l-α-Jodpropionanilid*, F. 134—136°, $[\alpha]_D = -143°$. Die Racemisierung der l-Säure wird durch Jodionen stark katalysiert. Bei der Hydrolyse liefert die aktive Jodpropionsäure hauptsächlich *Milchsäure* mit derselben Drehungsrichtung wie das Ausgangsprod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1367—77. Upsala.) RAECKE.

John Packer und **Jocelyn Field Thorpe**, *Die Chemie der Glutaconsäuren.* XIX. *Eine Folgerung aus der Beweglichkeit.* (XVIII. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 460; C. **1925**. I. 1977.) Vff. diskutieren die Chemie der Glutaconsäuren vom stereochem. Standpunkt aus . Unter der Annahme der *Glutaconsäure* als stabile Transform geht hervor, daß sich das Oxyanhydrid über die *cis*-Modifikation bilden muß, während die Unmöglichkeit, die *cis*-Form durch Hydratation des Anhydrids zu gewinnen, aus der Beweglichkeit des Mol. erklärt wird. Die Existenz zweier Formen der *β-Methylglutaconsäure* läßt sich ähnlich ableiten, indem durch geringere Beweglichkeit bei der Hydratation des einzigen Anhydrids auch die *cis*-Modifikation zugänglich ist. Im Falle der *α,γ-Dimethyl-* u. *α,β,γ-Trimethylglutaconsäuren* sollten die möglichen *cis-* u. *trans*-Formen in die opt. akt. Komponenten spaltbar sein. Von den α- u. α,β-substituierten Glutaconsäuren sind zwei Formen denkbar, welche beide in *cis-* u. *trans*-Modifikationen existenzfähig sind, während jedoch nur ein Paar in die opt. akt. Komponenten auflösbar ist. Die Verringerung der Beweglichkeit des Systems durch Substitution kann durch die Theorie von THORPE u. INGOLD erklärt werden, welche dem Substituenten einen Einfluß auf den Tetraederwinkel des Kohlenstoffatoms zuschreibt. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1199—1203. South Kensington.) TAUBE.

Anton Skrabal und **Alfred Zahorka**, *Über die Hydrolyse des Acetessigesters durch Säuren.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **45**. 141; C. **1924**. II. 2744.) Da infolge Gleichung (2) die gebildete Carbonsäure kein Maß für den verseiften Ester ist, haben Vff. die Konstante $h\,k_3$ der Rk. (1) nach der Formel für monomolekulare Rkk. aus der Menge des noch vorhandenen Acetessigesters berechnet. Die Best. des letzteren ist leicht durchzuführen, indem man in der Analysenprobe die vorhandene Katalysator-

säure, Acetessigsäure u. CO_2 mit NaOH u. Phenolphthalein gerade austitriert u. den vorhandenen Acetessigester durch Verseifung mit Natron u. Rücktitrierung mit HCl bestimmt. — Die Geschwindigkeit der sauren Verseifung des *Acetessigsäureäthylesters*

(1) $CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COCH_2CO_2H + C_2H_5OH$

(2) $CH_3COCH_2CO_2H \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2$

wird für 25° u. die Min. $k_s = 0{,}000989$ gefunden. — Weiter wird die Theorie der *alkal. Verseifung des Acetessigesters* u. die Theorie der Keton- u. Säurespaltung besprochen. Für die Konstante k_a der alkal. Verseifung des Anions 'AR oder des *Natracetessigesters* liegen keine Messungen vor. Auf Basis der Theorie des Verseifungsvorganges von GOLDSCHMIDT läßt sich die obere Grenze für $k_a \leqq 0{,}0095$ berechnen. Das Carbäthoxyl des Acetessigesters würde somit mehr als 2800-mal so rasch durch Alkali verseifen als das des Natracetessigesters, da für die Konstante der alkal. Verseifung des undissoziierten Acetessigesters $k_a = 28{,}6$ gefunden wurde. — Im Gegensatz zu VON EULER u. ÖLANDER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 295; C. **1926**. I. 824) entscheidet sich Vf. für die von GOLDSCHMIDT aufgestellte Theorie der alkal. Acetessigesterverseifung. — Vf. hat die Messungen von GROSSMANN (Ztschr. f. physik. Ch. **109**. 305; C. **1924**. II. 620) monomolekular durchgerechnet u. findet unter Weglassung der sichtlich fehlerhaften Werte, für 25° im Mittel ein k_1, das mit dem $k_1 = 0{,}0186$ von GOLDSCHMIDT gut übereinstimmt, u. aus den 35°-Verss. im Durchschnitt $k_1 = 0{,}051$. — Zum Schluß wird in Erwiderung auf eine von OLIVIER u. BERGER (Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 643; C. **1926**. I. 44) geübte Kritik die Frage erörtert, wann das Phänomen der unkatalysierten oder der Wasserverseifung zu beobachten ist. Sowohl die Säuretheorie von OLIVIER u. BERGER, als auch die Spannungstheorie des Vf.s wollen Auskunft geben über die relativen Werte der unkatalysierten Verseifungsgeschwindigkeit, das sind die Verhältnisse $k_w : k_s$ u. $k_w : k_a$. Die Säuretheorie bringt letztere mit der Säurestärke der Esterkomponenten, die Spannungstheorie mit der intramolekularen Spannung der verseifenden Molekel in Zusammenhang. Die Säuretheorie erklärt die Erscheinungen bei der Verseifung der Ester starker Säuren, versagt aber, wo Abkömmlinge schwacher Säuren durch rasche Wasserverseifung ausgezeichnet sind. Die Spannungstheorie erklärt dagegen die Erscheinungen auf dem ganzen weiten Gebiet der Verseifung der Stoffe mit Äthersauerstoff u. im Verein mit der Koordinationslehre auch die rasche W.-Verseifung der Ester starker Säuren. (Monatshefte f. Chemie **46**. 559—74. Graz, Univ.) BUSCH.

A. Fodor und **M. Weizmann**, *Über Glycerinester der Aminosäuren.* Glycerinester der Aminosäuren lassen sich darstellen, wenn die absol. trockenen Cl-Derivv. des Glycerins mit den getrockneten Na-Salzen der Aminosäuren in Rk. gebracht werden. Die Ausbeuten sind gering wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der Ester. A., der zur Reinigung nötig ist, bewirkt Alkoholyse. Die Isolierung gelang bis jetzt nur beim Leucylglycerinester. Polypeptide liefern sirupöse Massen, die beim Stehen glashart werden. — *d,l-Leucylglycerinester*, $C_9H_{19}O_4N$, aus dem Na-Salz des d,l-Leucins mit Monochlorhydrin, aus konz. alkoh. Lsg. F. 196—198°. Sll. in W. mit schwach alkal. Rk. Triketohydrindenhydratrk. erst nach dem Kochen positiv. Sll. in CH_3OH, weniger l. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., l. in h. Glycerin. Mit Säure nicht titrierbar. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 290—92. Jerusalem, Univ.) GUGGENHEIM.

C. S. Hudson, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe.* XIII. *Eine Klassifizierung verschiedener Substanzen der Mannose- und Rhamnosereihe nach Ringtypen.* (XII. vgl. Journ. Americ.Chem. Soc. **48**. 503; C. **1926**. I. 2789). Ein Rückblick auf das bisherige experimentelle Material zeigt, daß sich von der *Mannose, Rhamnose* u. *Lyxose* verschiedene Gruppen von Derivv. ableiten, die sich teils zu Paaren mit normalen, teils zu Paaren mit anormalen Drehungsdifferenzen zusammenfassen lassen, wobei als normal die Drehungsdifferenzen der analogen Paare von Glucosederivv. zugrunde gelegt werden. Diese Unterschiede

führen Vf. zu der Hypothese, daß jene Substanzen nicht dem gleichen, sondern verschiedenen Ringtypen angehören, u. daß diejenigen Paare von Verbb., für die die Drehungsdifferenz normal ist, das gleiche Ringsystem besitzen. Mit Hilfe dieser Hypothese leitet Vf. ab, daß die bisher bekannten Derivv. der Mannose u. Rhamnose 3 verschiedenen Ringtypen angehören, die er vorläufig mit 1, A, 1, B u. 1,C kennzeichnet.

Aus der Mol.-Drehung des *α-Methyl-d-mannosids* (1, A) ergibt sich der Wert für die *Mannosekette* $b_{Mn(1,A)} = -3200$ (für W.). Daraus berechnen sich mit Hilfe des Koeffizienten a_{OH} die Drehungen von α- u. β-d-Mannose-(1, A) zu +29° u. —65°. Ganz analog läßt sich aus dem *Tetracetat des α-Methyl-d-mannosids* für die acetylierte Mannosekette der Wert $B_{Mn(1,A)} = -9100$ (für Chlf.) ableiten. In der gleichen Weise werden die übrigen Derivv. der Mannose u. Rhamnose behandelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Zahlenwerte der erforderlichen

Kette	Koeffizienten (Mol.-Drehungen)			
	Ring 1, A	Ring 1, B	Ring 1, C	Lösungsm.
$b_{d\text{-Mannose}}$	— 3 200	+ 5 400	—	W.
$b_{l\text{-Rhamnose}}$	+ 7 400	— 1 600	—	W.
$B_{d\text{-Mannose}}$	— 9 100	+10 000	+17 300	Chlf.
$B_{l\text{-Rhamnose}}$	+10 600	—13 000	—18 4000	Chlf., $C_2H_2Cl_4$

Substanz	Ring 1, A $[\alpha]_D$		Ring 1, B $[\alpha]_D$		Ring 1, C $[\alpha]_D$	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
α-d-Mannose	+29	+30	+77	—	—	—
β-d-Mannose	—56	—	(—17)	—17	—	—
α-Methyl-d-mannosid . . .	(+79)	+79	+123	—	—	—
β-Methyl-d-mannosid . . .	—112	—	—68	—	—	—
α-Methyl-d-mannosidtetracetat	(+49,1)	+49,1	+102	—	+122	—
β-Methyl-d-mannosidtetracetat	—99	—	(—46,8)	—46,8	(—26,6)	—26,6
α-d-Mannosepentacetat . . .	+26	—	+75	—	+93	—
β-d-Mannosepentacetat . . .	—72	—	—23	—25	—5	—
α-Chloracetyl-d-mannose . .	+84	+90	+136	—	+156	—
α-l-Rhamnose	—7	—7,7	—62	—	—	—
β-l-Rhamnose	+97	—	+42	—	—	—
α-Methyl-l-rhamnosid . . .	(—62,5)	—62,5	—113	—	—	—
β-Methyl-l-rhamnosid . . .	+146	—	(+95,2)	+95,2	—	—
α-Methyl-l-rhamnosidtriacetat	(—53,5)	—53,5	—131	—	—149	—
β-Methyl-l-rhamnosidtriacetat	+123	—	(+45,7)	+45,7	(+28)	+28
α-l-Rhamnosetetracetat . . .	—26	—	—97	—	—113	—
β-l-Rhamnosetetracetat . . .	+89	—	+18	+13,7	+2	—

Koeffizienten a_{OH}, a_{OCH_3}, A_{OCH_3}, A_{As}, A_{Cl} findet man in den vorhergehenden Arbeiten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1424—34.) OHLE.

C. S. Hudson, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe. XIV. Die Bestimmung der Ringstrukturen in der Glucose-, Mannose- und Rhamnosereihe.* (XIII. vgl. vorst. Ref.) Nachdem Vf. auf Grund von Literaturangaben festgestellt hat, daß für die *Glucose* u. α- u. *β-Methylglucosid* nur eine 1,4- oder eine 1,5-Sauerstoffbrücke in Frage kommt, leitet er aus den opt. Eigenschaften des *β-Methyl-l-arabinosids*, des *α-Methyl-d-xylosids* u. des *α-Methyl-d-galaktosids*, denen man auf Grund der Unterss. der englischen Schule die amylenoxd. Struktur zuschreiben muß, die Lage der Sauerstoffbrücke in den beiden Methylglucosiden ab.

Nimmt man an, daß die Drehung des C-Atoms 4 in den beiden Pentosiden u. Hexosiden numerisch gleich ist, so ergeben sich die 4 Gleichungen:

für β-Methyl-l-arabinosid < 1,5 > $r_4 + p = 40\,300$ (1)
für α-Methyl-d-xylosid < 1,5 > $-r_4 + p = 25\,200$ (2)
für α-Methyl-d-galaktosid < 1,5 > $r_4 + p' = 37\,380$ (3)
für α-Methyl-d-glucosid < 1,5 > $-r_4 + p' = X$ (4),

worin r_4 die Drehung des C-Atoms 4, p u. p' die Drehungssummen der übrigen as. C-Atome bedeuten. Daraus ergibt sich $X = 22\,280$ u. $[\alpha]_D = +115^0$ für *α-Methylglucosid* < 1,5 > in W. Dieser Wert weicht von dem beobachteten (+ 157,9°) sehr erheblich ab. Vf. schließt daraus, daß das bekannte α-Methyl-d-glucosid furoide Struktur besitzt. In ganz analoger Weise u. mit dem gleichen Ergebnis werden die völlig acetylierten Methyllactolide dieser Zucker verglichen.

In entsprechender Weise setzt nun Vf. das *α-Methyl-d-mannosid* u. sein *Tetracetat* in Beziehung zum *α-Methyl-d-glucosid* bezw. zu seinem *Tetracetat*. Es ergeben sich in jedem Falle 2 Gleichungspaare, die für die Methyllactolide selbst folgende Form annehmen:

für α-Methylglucosid < 1,4 >: $+r_2 + q = 30\,630$ } $2\,r_2 = 6\,380$
für α-Methylmannosid < 1,B >: $-r_2 + q = (24\,250)$ }
für α-Methylglucosid < 1,5 >: $+r_2 + q = (22\,280)$ } $2\,r_2 = 6\,950$
für α-Methylmannosid < 1,A >: $-r_2 + q = 15\,330$ }

Die eingeklammerten Werte sind berechnet (vgl. dazu auch vorst. Ref.). Vf. schließt daraus, daß das α-Methylmannosid amylenoxyd. Struktur besitzt u. daß weiterhin allgemein dem Typus 1,A (vgl. vorst. Ref.) diese Ringstruktur zuzuschreiben ist, dem Typus 1,B dagegen die furoide Struktur. Für den Typus 1,C bleibt dann nur die 1,3-Sauerstoffbrücke übrig, da die entsprechenden Rhamnosederivv. keine 1,6-Brücke enthalten können. Die äthylenoxyd. Form schließt Vf. aus dem Grunde aus, weil die Acetylverbb. dieser Gruppe bei der Verseifung mit Alkalien 1 Acetyl sehr fest halten, u. es schwer verständlich sei, daß eine außerhalb des Ringes befindliche Acylgruppe derartig geschützt ist. Nach der gleichen Methode läßt sich aus den Drehungen des β-Methyl-l-rhamnosid < 1,4 > u. des β-Methyl-d-isorhamnosids ableiten, daß das letztere gleichfalls furoid gebaut ist. Mit Hilfe der epimeren Differenzen ($2\,r_2$ = ca. 6 700) für die freien Zucker u. ihre Methyllactolide (für wss. Lsg.) u. ($2\,R_2 = 11\,300$) für ihre völlig acetylierten Derivv. (für Chlf.-Lsgg.) berechnet Vf. aus den Mannosederivv. die Drehungen der entsprechenden *Glucosederivv.* Es ergibt sich, daß α- u. β-d-Glucose, die entsprechenden Methylglucoside, ihre Acetate u. α-Chlortetraacetylglucose die gleiche u. zwar furoide Ringstruktur besitzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 1434—43. Washington, Bureau of Standards.) OHLE.

Kikuo Nagai, *Untersuchungen über die Natur der Stärke.* I. *Ultramikroskopische Beobachtungen über den fermentativen Stärkeabbau.* Die Beobachtungen zeigen den Zerfall intakter gequollener Stärkekörner unter Einfluß von Pankreatin (MERCK) zu völlig formlosen Bruchstücken, wobei am Rande der anfänglich als weiße Scheiben aufleuchtenden Körner distinkte Körnchen sichtbar werden, die allmählich ihren Zusammenhang verlieren, Brownsche Bewegung beginnen, dann nach u. nach verschwinden. Zwischen Innenpartien u. Hülle der Stärkekörner scheint in der Art der Auflösung kein Unterschied zu bestehen, wohl aber ein verschiedener Grad der Verdaulichkeit zwischen Körnchen u. deren Kittsubstanz. Kartoffel- u. Arrowrootstärke zeigten gleiches Verh. (Acta scholae med. Kioto **7.** 569—75. 1925; Ber. ges. Physiol. **35.** 18. Ref. FREY.) SPIEGEL.

Kikuo Nagai, *Untersuchungen über die Natur der Stärke.* II. *Ultramikroskopische Beobachtung der Jod-Stärke-Färbung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei Einw. von J-Lsg. nimmt das Leuchten der Stärkekörner im Ultramikroskop zu, oft in ein Strahlen übergehend. Die Bilder kommen nur bei schwacher J-Lsg. zu schöner Ausbildung, u. die Farbe

der Körner im Ultramikroskop ist je nach der J-Menge gelblichbraun, rötlichbraun, violett oder blau. Vf. deutet seine Beobachtungen zugunsten der Theorie einer physikal. Einlagerung (Adsorption) des J. (Acta scholae med. Kioto **7**. 577—81. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 18. Ref. FREY.) SPIEGEL.

James Bell, *Die Hydrolyse des Guanidins.* Eine wss. Lsg. von freiem *Guanidin* liefert beim Erhitzen am Rückflußkühler unter NH_3-Entw. Cyanat, Carbonat u. Harnstoff. Der Harnstoff entsteht primär, indem eine wss. Lsg. des Guanidins beim Aufbewahren bei Zimmertemp. unter NH_3-Entw. Harnstoff bildet, ohne daß sich Cyanat mit der Cu-Pyridinrk. oder Carbonat mit $Ba(NO_3)_2$ nachweisen lassen. Die erste Stufe der Hydrolyse des Guanidins läßt sich somit durch:

$$CN_3H_5 + H_2O = CON_2H_4 + NH_3$$

ausdrücken. Das NH_4-Cyanat u. Carbonat entsteht durch Zerstörung des Harnstoffs in der stark alkal. Lsg., was aus der Tatsache folgt, daß durch Zugabe von $CO(NH_2)_2$ zu einer sd. Guanidinlsg. die Cyanat u. Carbonatmengen steigen. Die zweite Phase ist demnach $CO(NH_2)_2 = NH_4OCN$ u. $NH_4OCN + 2\,H_2O = (NH_4)_2CO_3$. Beim rückfließenden Erhitzen genügend verd. Guanidinlsgg. entweicht kein CO_2, während mehr NH_3 entsteht, als der ersten Gleichung entspricht. Die NH_3-Beststs. sprechen für $NH_4OCN + CN_3H_5 = CN_3H_5 \cdot HOCN + NH_3$ u.

$$(NH_4)_2CO_3 + 2\,CN_3H_5 = (CN_3H_5)_2H_2CO_3 + 2\,NH_3.$$

KRALL (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1396; C. **1915**. II. 1288) hat für das freie Guanidin ein Gleichgewicht von I u. II vorgeschlagen. Vf. weist darauf hin, daß

$$\text{I}\quad NH_2 \cdot C\begin{smallmatrix}\diagup NH_3\\ \diagdown N\end{smallmatrix} \quad \rightleftharpoons \quad \text{II}\quad NH : C\begin{smallmatrix}\diagup NH_3\\ \diagdown NH\end{smallmatrix}$$

Alkalizusatz II begünstigen würde u. daß Hydrolyse leichter an der NH:-Gruppe angreift. In der Tat liefern alkal. Lsgg. von Guanidin bei Zimmertemp. aufbewahrt mehr Harnstoff als reine Guanidinlsgg. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1213—19. Dublin, Trinity Coll.) TAUBE.

M. Schenck und **H. Kirchhof**, *Über Äthylguanidin und N,N-Dimethyl-N'-äthylguanidin.* Aus $HN : C(NH_2)(SCH_3)$, $HJ + NH_2C_2H_5$ oder aus $HN : C(NHC_2H_5) \cdot (SCH_3)$, $HJ + NH_3$ entsteht Äthylguanidin $HN : C(NH_2)NHC_2H_5$. Aus $HN : C \cdot (N[CH_3]_2)(SCH_3)$ u. $NH_2C_2H_5$ bildet sich N,N-Dimethyl-N'-äthylguanidin, $HN : C \cdot (N[CH_3]_2)(NHC_2H_5)$. — *Äthylguanidin.* Das bei der B. entstehende HJ-Salz wird mit AgCl in das HCl-Salz übergeführt. Ausbeute 84%. Chloraurat, $C_3H_9N_3 \cdot HAuCl_4$, spießige Krystalle aus W., F. 100—103°, sintern bei 78—80°. Nicht ident. mit dem von ENGELAND (Ztschr. f. physiol. Ch. **57**. 49; C. **1909**. I. 564) aus Harn isolierten Chloraurat vom F. 144°. Chloroplatinat, $(C_3H_9N_3)_2H_2PtCl_6$, Prismen. Sintern bei 185°, F. 188—190° (Zers.), ll. in W. Pikrat, $C_3H_9N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Nädelchen aus W., F. 178—180° nach vorherigem Sintern. Pikrolonat, $C_3H_9N_3 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, Tafeln oder Prismen, swl. in W., Zers. 285° nach Sintern bei 277°. — *N,N-Dimethyl-N'-äthylguanidin*, Ausbeute 69%. Chloraurat, $C_5H_{13}N_3HAuCl_4$, aus h. W. erst ölig, dann krystallisierend. Nadeln zu Blättchen vereinigt. F. unscharf bei 82—84°. Chloroplatinat, $(C_5H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$. Prismen. F. 165 bis 167° nach vorherigem Sintern. Pikrat, $C_5H_{13}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus W. Sintern bei 143°. F. unscharf bei 148—152°. Pikrolonat, $C_5H_{13}N_3 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Hellgelbe, kugelförmig angeordnete Nadeln. F. 177°. Bei 165° Sintern. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 293—301. Leipzig, Univ.) GUGGENHEIM.

Martin Schenck und **Henry Kirchhof**, *Über Äthylendiguanidin.* Veranlaßt durch die Mitteilung von SCHOTTE u. PRIEWE (S. 190), geben Vff. die schon vor einiger Zeit ausgeführte Synthese des *Äthylendiguanidins*, $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$, bekannt. Daß es sich wirklich um diese Base u. nicht um das Biguanidderiv. $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ handelt, folgt.

daraus, daß die Prüfung nach VAN SLYKE keinen oder nur minimale Mengen N liefert. — Anschließend weisen Vff. darauf hin, daß WERNER u. BELL (Journ. Chem. Soc. London **121**. 1790; C. **1923**. I. 1156) für das Methylguanidinpikrat Zers.-Punkt 285° angegeben haben, während das Salz tatsächlich bei 200—201° schm. Es lag daher die Möglichkeit einer Identität mit Äthylendiguanidindipikrat (vgl. unten) vor. Die Vermutung hat sich jedoch nicht bestätigt.

Versuche. *Äthylendiguanidindihydrojodid*, $C_4H_{12}N_6$, 2 HJ. Aus 1 Mol. Äthylendiaminhydrat u. 2 Moll. S-Methylpseudothioharnstoffhydrojodid in wenig absol. A. (Zimmertemp., 7 Tage). Krystalle, F. 218—220° zu rotbrauner Schmelze. Ausbeute ca. 73%. — *Dinitrat*, $C_4H_{12}N_6$, 2 HNO_3, Nädelchen, Zers. bei 252°. — *Dichloroaurat*, $C_4H_{12}N_6$, 2 $HAuCl_4$, Blättchen oder breite Nadeln aus HCl-haltigem W., Zers. bei 258°. — *Chloroplatinat*, $C_4H_{12}N_6$, H_2PtCl_6, dunkelgelbe Nädelchen, Zers. bei 255—258°. — *Dipikrat*, $C_4H_{12}N_6$, 2 $C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nädelchen aus viel W., Zers. bei 284—285°. — *Dipikrolonat*, $C_4H_{12}N_6$, 2 $C_{10}H_8O_5N_4$, sternförmig gelagerte Prismen aus viel W., Zers. bei 284°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 306—13. Leipzig, Univ.) LB.

Regine Kapeller, *Über Methylguanidinpikrat.* Auf Grund der Tatsache, daß das von WERNER u. BELL (Journ. Chem. Soc. London **121**. 1790; C. **1923**. I. 1156) beschriebene Methylguanidinpikrat in seinen Eigenschaften nicht mit dem schon länger bekannten übereinstimmt, kommt Vf. zu der Ansicht, daß die nach jenen Autoren aus Dicyandiamid u. Methylaminchlorhydrat dargestellte Verb. nicht mit *Methylguanidin* ident. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1652. Wien.) RAECKE.

Heinrich Walbaum, *Zur Kenntnis des natürlichen Moschusaromas.* (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **73**. 488; C. **1906**. I. 1497.) Durch die von RUZICKA (Helv. chim. Acta **9**. 230; C. **1926**. I. 3029), ausgeführte Aufklärung des *Zibetons* wird die Frage nach der Konstitution des *Muscons* nahegelegt. Vf. teilt Verss. über das Verh. dieses Ketons mit. — *Oxydation des Muscons.* $KMnO_4$ wirkt sehr langsam ein; man kann diese Beständigkeit zur Reinigung benutzen. Oxydationsprodd. sind CO_2 u. ölige Säuren, die z. T. erstarren. — $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ oxydiert *Muscon* (Kp.$_2$ 142 bis 145°; $\alpha_D = -10° 6'$) zu einer *Säure*, $C_{16}H_{30}O_4$; Isolierung durch Lösen in Soda, Abscheiden mit H_2SO_4, Ausziehen mit Ä., Dest. Kp.$_3$ 237°; unscheinbare, weiße Krystalle (aus PAe.). F. 53—58°, ll. in A., Bzl., wl. in PAe., opt.-inakt. — $C_{16}H_{28}O_4Ag_2$, weißer, voluminöser Nd., wl. in W., A., Ä. — Vf. hält für *Muscon* die Formel eines *Methyl-(cyclo)-pentadecanons*, $CH_3 \cdot \overline{CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot (CH_2)_6}$—, für die Säure $C_{16}H_{30}O_4$ die Formel $HO_2C \cdot (CH_2)_6 \cdot CH(CH_3) \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2H$ für möglich. — *Muscol*, $C_{16}H_{32}O$. B. aus Muscon mit sd. Amylalkohol u. Natrium. Reinigung über das *Formiat*. Kp.$_6$ 173—175°; Verseifung gibt eine weiße, paraffinartige M., F. 38°; beim Oxydieren mit CrO_3 oder $KMnO_4$ tritt Muscongeruch auf. — *Muscolphenylurethan*, $C_{23}H_{37}O_2N$. Farblose, prismat. Nadeln (aus A.), F. 97—98°. — *Musconoxim* (F. 46°) wird durch Kochen mit 4 Teilen starker H_2SO_4 in ein *Isoxim*, F. 90—95°, umgelagert. — Einw. von Brom auf *Muscon* führt nicht zu charakterist. Prodd., es wird HBr abgespalten. — *Valeriansäure.* Aus der Verseifungslauge des Moschusöls durch Ansäuern mit H_2SO_4, Wasserdampfdest., Überführung in NH_4- u. Ag-Salz, Umkrystallisieren aus W. *Silbersalz*, $C_5H_9O_2Ag$. — Aus der Mutterlauge des Ag-Salzes feine Krystalle, gef. 52,17% Ag. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 166—70. Miltitz b. Leipzig, SCHIMMEL u. Co.) OST.

A. W. Francis, Donald H. Andrews und **John Johnston**, *Untersuchungen über den dirigierenden Einfluß von Substituenten im Benzolring.* V. *Beziehungen zwischen dem dirigierenden Einfluß und den thermischen Daten.* (IV. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 655; C. **1926**. I. 896.) Vff. weisen auf einen scheinbaren Parallelismus zwischen der relativen Wrkg. einer Gruppe in einer aromat. Verb. auf die Schmelz- u. Siedetemp. sowie die Schmelzwärme einerseits u. dem dirigierenden Einfluß der Gruppe andererseits hin. Diese Beziehung deutet darauf hin, daß der dirigierende Einfluß

ein bleibendes spezif. Merkmal des ganzen Moleküls ist u. nicht etwa nur ein zeitlicher Faktor, der im Moment der Rk. durch irgendeinen aktivierenden Prozeß auftritt. Vff. prüfen dies an Reihen von Verbb. nach, wobei die Konstanten der Literatur entnommen wurden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1624—31. New Haven [Conn.].) Kindscher.

A. W. Francis, *Untersuchungen über den dirigierenden Einfluß von Substituenten im Benzolring.* VI. (V. vgl. vorstehend. Ref.) Vf. setzt seine Unters. über die partielle Bromierung aromat. Verbb. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 655; C. **1926**. I. 896) fort u. studierten weitere 140 Substanzen mittels des bereits beschriebenen Verf. Es wurde die relative Geschwindigkeit der Bromierung der Verbb. bestimmt. Im allgemeinen konnten die Ergebnisse der früheren Unterss. bestätigt werden, jedoch übertrifft bei einigen Systemen, die 2 Substituenten mit gleichem dirigierenden Einfluß enthalten, das Orthoisomere das Metaisomere bei der Bromierung etwas, insbesondere bei den *Toluidinen*, den *Chlor-* u. *Bromanilinen*. Dies steht im Gegensatz zum erwarteten Ergebnis, da der Einfluß beider Gruppen im Metaisomeren zusammenwirkend, im Orthoisomeren entgegengesetzt ist. Beim Metaisomeren verläuft aber die Substitution zweier Bromäquivalente gleichzeitig u. der dirigierende Einfluß ist verteilt, während er beim Orthoisomeren auf eine Stellung konzentriert ist. Ist 1 H-Atom einer Aminogruppe durch eine Alkylgruppe ersetzt, wie im *Methyl-*, *Äthyl-*, *Benzylanilin* u. im *Phenylglycin*, so ist die Titration noch quantitativ u. es tritt nur eine geringe Änderung in der Bromierungsgeschwindigkeit ein. Sind beide H-Atome einer Aminogruppe oder das H-Atom einer Hydroxylgruppe substituiert, wie im *Dimethyl-* u. *Diäthylanilin*, *Anisol* u. *Phenetol* u. auch im *Resorcindimethyläther*, so ist die Titration nicht mehr quantitativ u. die Geschwindigkeit ist stark herabgemindert, es sei denn, daß, wie im *Diäthyl-m-aminophenol*, eine andere stark dirigierende Gruppe vorhanden ist. Ist die Aminogruppe acetyliert, so wirkt dies so schwächend, daß gewöhnlich nur ein Äquivalent Brom bei der gewöhnlichen Titration verbraucht wird. So kann *Acetanilid* quantitativ titriert werden u. es entsteht *p-Bromacetanilid*. Die Ggw. einer anderen sauren Gruppe im Molekül, wie die Brom- oder Nitrogruppe, verhindert selbst diese Substitution, z. B. im *o-* u. *p-Nitroacetanilid*. Die Wrkg. besteht nicht einfach in einer Blockierung der Parastellung, da *Acetyl-p-toluidin* ein Äquivalent Brom verbraucht. In die gleiche Gruppe fallen *Acetyl-o-toluidin*, *Bromacetanilid*, *Phenylacetanilid*, *Benzanilid* u. *Oxanilsäure*. *Formanilid* nimmt etwas mehr als 1 Äquivalent Brom auf u. *Phenylharnstoff* 2 Äquivalente, davon aber das zweite viel langsamer als das erste. Fehlt das zweite H-Atom der Aminogruppe, wie im *Methylacetanilid*, so erfolgt keine Bromierung. Dies gilt auch von Phenolen, in denen der H der Hydroxylgruppe durch ein Säureradikal ersetzt ist, wie bei der *Acetylsalicylsäure* u. beim *o-Kresyl-p-toluolsulfonat*. Alle diese Beobachtungen stützen die Auffassung, daß die Bromierung in wss. Lsg. die mittelbare Substitution in der dirigierenden Gruppe erfaßt. Auch beim *Resorcin*, *Orcin*, *2,4-Dioxybenzoesäure* u. *2,4-Dioxybenzaldehyd*, die 2 metaständige Hydroxylgruppen enthalten, scheinen zwei Substitutionen gleichzeitig zu verlaufen. Dies gilt auch für *Anilin* u. alle m-Aminoverbb. Die Zahl der gleichzeitig verlaufenden Substitutionen ist häufig gleich, aber niemals größer als die Zahl der H-Atome in den dirigierenden Gruppen. Der dirigierende Einfluß verschiedener Substituenten im selben Ring wirkt gewöhnlich beschleunigend. So ist die Konstante der Bromierungsgeschwindigkeit des *5-Nitro-2-aminotoluols* 11,5, also nahezu das Prod. derjenigen des *p-Nitroanilins* (8) u. des o-Toluidins (1,5). Ähnlich kann die Konstante der *m-Kresotinsäure* durch Multiplikation derjenigen des *m-Kresols* u. der *Salicylsäure* u. durch Division mit der Konstante des Phenols errechnet werden. *Chlor* u. *Brom* scheinen gleichen dirigierenden Einfluß zu besitzen, hingegen ist derjenige des *Jods* anscheinend verschieden von den beiden anderen Halogenen, da *p-Jodanilin* eine viel kleinere Konstante als *p-Brom-*

anilin hat. Weiterhin erörtern die Vff. eine Methode, welche die Errechnung von Zahlenwerten für den dirigierenden Einfluß gestattet. Hierbei wurde ein sogenannter „allgemeiner Einfluß" aufgefunden, durch den ein Substituent unabhängig von seiner Stellung die Substitution beschleunigt oder verzögert. Dieser scheint in Beziehung zu dem Einfluß des Substituenten auf die Acidität von Verbb. oder der sogenannten „negativen Natur der Atomgruppen" zu stehen u. nicht mit dem dirigierenden Einfluß parallel zu gehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1631—42. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) Kindscher.

F. Kehrmann und **E. Baumgartner**, *Über Acetylierung von Derivaten des Diphenylamins mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid.* Nitroderivv. des *Diphenylamins*, welche von Acetanhydrid u. Na-Acetat nicht oder kaum angegriffen werden, lassen sich in Ggw. von $ZnCl_2$ leicht acetylieren. Man erwärmt mit Acetanhydrid auf 50°, gibt allmählich kleine Stücke $ZnCl_2$ in Stangen zu u. zers. nach beendigter Rk. das überschüssige Anhydrid durch W. Die Acetylierung des NH-Restes bewirkt in allen Fällen Farbaufhellung bis fast zur Farblosigkeit. — *Acetyl-o-nitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, hellschwefelgelbe Prismen aus Bzl., F. 134—135°, ll. außer in W. — *Acetyl-p-nitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$. Entsteht in schlechter Ausbeute durch Nitrierung von Acetyldiphenylamin mit HNO_3 (D. 1,52) in Eg. u. fraktionierte Krystallisation des Nitrokörpergemisches. Fast farblose Kryställchen, F. 99—100°. Das daraus mit alkoh. KOH gewonnene p-Nitrodiphenylamin (citronengelbe Krystalle, F. 133°) wird nach obigem Verf. leicht acetyliert. — *Acetyl-2-nitro-5-chlordiphenylamin*, $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$, fast farblose Krystalle aus A., dann PAe., F. 98°. — *Acetyl-4,4'-dinitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{11}O_5N_3$, gelblichweiße Krystalle, F. 162—163°. — *Acetyl-2,4'-dinitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{11}O_5N_3$, fast farblose Krystalle aus Bzl., F. 129—130°. — *Acetyl-2,4-dinitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{11}O_5N_3$, hellgelbe Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 151—152°. —2,4,6,2',4',6'-Hexanitrodiphenylamin wird bei 100° ebenfalls glatt acetyliert, aber bei der Zers. des überschüssigen Anhydrids wieder verseift. (Helv. chim. Acta **9**. 673—75. Lausanne, Univ.) Lindenbaum.

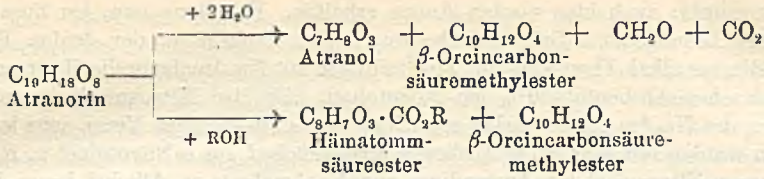
Hans Erlenmeyer, *Notiz über die Darstellung von Kaliumphenolat.* Nach keiner der bisher bekannten Vorschriften läßt sich ein absol. reines *Kaliumphenolat* gewinnen. Vf. gibt folgendes Verf. an: In weitem Reagensglas KOH schmelzen, ca. äquivalente Menge geschm. Phenol zugeben, Glasstab eintauchen, womit die Krystallisation eingeleitet wird. Erstarrte M. an Glasstab herausziehen, in möglichst wenig h. W. lösen. Man erhält große Blätter der Zus. $C_6H_5OK + 2\ H_2O$, die im H-Strom bei vorsichtigem Erwärmen das Krystallwasser vollständig abgeben. Das rein weiße wasserfreie Salz ist unl. in absol. Ä. u. Pyridin. Nicht wasserfreie Präparate verraten sich durch ihre Löslichkeit in Pyridin (Nachweis von OH'), wie auch umgekehrt ein Wassergehalt des Pyridins so leicht ermittelt werden kann. (Helv. chim. Acta **9**. 648—50. Basel, Univ.) Lindenbaum.

Giuseppe Pellegrini, *Die Reduktion von Nitroderivaten mittels Natriumamalgam.* Zusammen mit Prof. G. Poma war Vf. die Red. von Nitrobenzol zu Hydrazobenzol mittels Na-Amalgam u. die Übertragung dieser Rk. auf fabrikator. Maßstäbe gelungen. Bei dem Vers., in den für die Red. des Nitrobenzols benutzten App. in gleicher Weise aus *o-Nitrotoluol* Hydrazotoluol u. aus *o-Nitroanisol* Hydrazoanisol zu erhalten, wurden indessen statt der Hydrazoverbb. primäre Amine, *o-Toluidin* u. *o-Anisidin* erhalten. Änderung der Tempp. (20 bis 100°), der Konzz. des NaOH (1 bis 40° Bé) u. des Na-Amalgams (0,5 bis 2,0‰) u. Zusatz von NaCl mit dem Zweck, die Zers.-Geschwindigkeit des Na-Amalgams zu vermindern, ebenso die umgekehrten Verss., durch Zusatz von Katalysatoren die Zers. des Amalgams zu beschleunigen, führten zum gleichen Ergebnis. Daß die B. der Amine nicht allein auf das starke Reduktionsvermögen des Na-Amalgams zurückzuführen ist, zeigten spätere Verss., die zusammen mit Dr. **Schmid** ausgeführt wurden u. in denen *Zn-Staub* als Reduktionsmittel in wss.-alkal. Lsg. an-

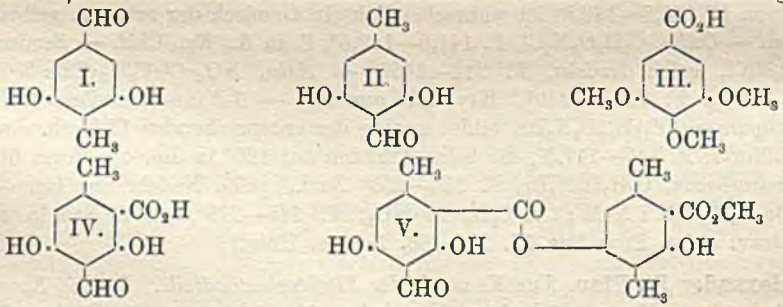
gewandt wurde: auch hier wurden Amine erhalten. Es gelang nun, bei Zusatz verschiedener Lösungsmm., Bzl., Chlorbenzol, Solventnaphtha u. der Amine Toluidin u. Anisidin zur alkal. Fl. sowohl mit Zn-Staub wie mit Na-Amalgam die Hydrazoverbb. mit schwacher Ausbeute (50% bei Nitrotoluol, 35% bei Nitroanisol) herzustellen. Die Zers. des Na-Amalgams verlief auch hier wie bei den obigen Verss. sehr langsam. Dagegen wurden mit sehr guter Ausbeute *Hydrazotoluol* aus o-Nitrotoluol u. *Hydrazoanisol* aus o-Nitroanisol bei Anwendung von Na-Amalgam u. Alkohol bezw. Pyridin als Lösungsmm. gewonnen, u. zwar fiel die Ausbeute mit Na-Amalgam als Reduktionsmittel noch besser aus als mit Zn-Staub. Der Unterschied der beiden Rkk. in wss. u. in alkoh. Lsg. ist in der verschiedenen Rk.-Geschwindigkeit zu suchen: Der langsame Verlauf der Redd. mit Na-Amalgam in wss. Lsg. erklärt sich nicht etwa durch geringeres Depolarisationsvermögen der zu reduzierenden Stoffe, sondern dadurch, daß in der wss.-alkal. Lsg. bei der Rk.-Temp. eine Suspension der zu reduzierenden Verbb., in der alkoh. Lsg. dagegen eine homogene Lsg. vorliegt. Die B. einer kleinen Menge von Aminen ist auch bei Red. mit Zn-Staub, u. zwar bis zu 1,5% beim Nitrobenzol u. bis zu 8—9% beim Nitrotoluol, nicht zu vermeiden. Die Konz. des Na-Amalgams u. die Rk.-Temp. haben keinen Einfluß auf die B. der Amine, wohl aber die Anfangskonz. des NaOH; die Menge der gebildeten primären Amine ist um so größer, je kleiner die Anfangskonz. des NaOH ist. Bei der Red. des Nitrobenzols entsteht zum Beispiel bei Abwesenheit von NaOH bis zu 4% Anilin. Ebenso wirkt die Konz. des A. bei Red. des Nitrotoluols u. noch mehr bei der des Nitroanisols. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8.** 175—78. Cesano Maderno, Farbstoffwerke Bonelli.) Lehmann.

J. van der Lee, *Derivate einiger Halogen- und Halogennitrobenzaldehyde.* Vf. stellt eine Anzahl bisher unbekannter Hydrazone u. Semicarbazone von Halogen- u. Halogennitroderivv. des Benzaldehyds dar. — *p-Chlorbenzaldehyd*, B. nach Sandmeyer aus p-Aminobenzaldehyd. — *Phenylhydrazon*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 127—127,5°, gelbe Krystalle, ll. A., Ä., Chlf., wl. H_2O. Verändert sich an der Luft, besonders beim Erwärmen, wahrscheinlich infolge von Oxydation, die durch Sonnenlicht beschleunigt wird. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl$, F. 218—220°, dunkelbraune Krystalle, ll. A., Eg., Aceton, unl. PAe. u. H_2O. — *p-Brombenzaldehyd*: — *Semicarbazon*, $C_8H_8ON_3Br$, F. 227—228°, Krystalle aus A. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3Br$, bildet bei langsamer Krystallisation aus A. lange, dunkelbraune, bei schneller Krystallisation, schmale orangefarbene Krystalle vom gleichen F. 207—208°. *3-Nitro-4-chlorbenzaldehyd*: — *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl$, tritt in zwei Krystallformen auf: sehr lange, gelb gefärbte Krystalle, F. 147,5—148°, u. rote Krystalle in Form eines Parallelogramms, die sich bei langsamer Krystallisation aus A. abscheiden. Beim Erhitzen auf 120° geht die gelbe Form in die rote über. Eine orangefarbene Form von F. 148,5—149,5° ist wahrscheinlich ein Gemisch der roten u. gelben Modifikation. — *Oxim*, $C_7H_5O_3N_2Cl$, F. 141,5—142,5°, ll. in A., Eg., Chlf. — *Semicarbazon*, $C_8H_7O_3N_4Cl$, gelbe Nadeln, F. 244—245°. — *Azin*, $NO_2 \cdot Cl \cdot C_6H_3 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot NO_2$, F. 248,5—249°, Krystalle aus Eg. — *3-Nitro-4-brombenzaldehyd*: — *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3Br$, bildet analog der entsprechenden Cl-Verb. eine gelbe Krystallform, F. 146—147,5°, die beim Erhitzen auf 120° in die rote Form übergeht. — *Semicarbazon*, $C_8H_7O_3N_4Br$, F. 254—255° Zers., gelbe Nadeln aus Eg. — *Azin*, $NO_2 \cdot Br \cdot C_6H_3 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_3 \cdot Br \cdot NO_2$, F. 245—246°, gelbe Nadeln aus Eg. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45.** 278—83. Leiden, Univ.) Rakow.

Alexander St. Pfau, *Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile.* I. *Die Konstitution des Atranorins.* Unsere bisherigen Kenntnisse über das aus der Flechte *Lecanora atra* (*Huds.*) *Ach.* stammende *Atranorin*, $C_{19}H_{18}O_8$, welche wir besonders den weit zurückliegenden Unterss. von Hesse verdanken (ausführliche Zusammenstellung im Original), können kurz in folgendes Schema zusammengefaßt werden:



Der nach dem oberen Schema gebildete Formaldehyd konnte allerdings nicht nachgewiesen werden. Das *Atranol* wurde von HESSE als Methylphloroglucin aufgefaßt, was sich aber sehr bald als unrichtig erwiesen hat. Auch für die *Hämatommsäureester* u. das Atranorin selbst hat HESSE Formeln aufgestellt. Seitdem ist das Thema nicht wieder bearbeitet worden. — Vf. hat zunächst die Natur des Atranols aufgeklärt, für welches HESSE F. 104—105° angibt. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß es vom gleichzeitig gebildeten *β-Orcincarbonsäuremethylester* nur zufolge seiner ausgesprochen sauren Eigenschaften — es ist sogar in Dicarbonat l. — getrennt werden kann u. dann bei 124° schm. Außerdem hält es hartnäckig $^1/_2$ H_2O zurück. Die wasserfreie Substanz besitzt die Zus. $C_8H_8O_3$, womit das bei HESSE fehlende C-Atom aufgefunden ist. B. eines *Semicarbazons* u. *Oxims* zeigt, daß 1 O einer CO-Gruppe angehört. Da die Verb. ferner ein *Tetraacetat* liefert, aus dem sie regenerierbar ist, so muß sie ein Dioxyaldehyd sein, was auch durch die Löslichkeit in Bisulfit, B. eines *Anils* u. den Nachweis von 2 OH nach ZEREWITINOW bestätigt wird. Weitere Aufklärung liefert die Red. zu *β-Orcin*, so daß für den Aldehyd nur noch Formel I. oder II. in Frage kommt, u. da er mit synthet. dargestelltem I. nicht ident. ist, verbleibt nur Formel II. des *p-Orsellinaldehyds*. Bestätigt wird dieser Schluß durch Oxydation (nach Carbäthoxylierung der OH-Gruppen) zur *p-Orsellinsäure*, Vergleich mit einem aus Orcin dargestellten Präparat u. die Identität der beiden *Methylester*. — Ersetzt man ferner nach DAKIN die CHO-Gruppe des Atranols durch OH, methyliert die OH-Gruppen u. oxydiert schließlich das CH_3 zu CO_2H, so erhält man die bekannte *Trimethyläthergallussäure* (III.), womit die Richtigkeit der Formel II. abermals bewiesen ist. — Daß II. wie eine e i n b a s. Säure reagiert, obwohl scheinbar zwischen beiden OH-Gruppen kein Unterschied besteht, ist damit zu erklären, daß bei Annahme oszillierender Doppelbindungen im Kern sich immer nur e i n OH an einem C-Atom mit zur CO-Gruppe konjugierter Doppelbindung befindet, welche Lage die saure Natur bedingt. — Daß in der hypothet. *Hämatommsäure* die *Atranolcarbonsäure* (IV.) vorliegt, folgt ohne weiteres daraus, daß ihr *Äthylester* bei der Verseifung II. u. CO_2 liefert. Die Schwerverseifbarkeit des Esters ist eine Folge ster. Hinderung. Die Säure selbst ist infolge Beladung mit negativen Gruppen ebensowenig existenzfähig wie die *β*-Orcincarbonsäure. — Das Atranorin schließlich ist nach seinem ganzen



Verh. wie die meisten Flechtensäuren ein Depsid. Da mit verschiedenen Alkoholen verschiedene Hämatommsäureester, aber immer *β*-Orcincarbonsäure m e t h y l e s t e r entstehen, u. da bei allen Flechtensäuren das p-ständige OH die Verknüpfung bewirkt, so ist Formel V. gesichert. Die beiden Hälften unterscheiden sich durch den Ersatz

eines CH_3 durch CHO. Es ist dies der erste bekannte Fall einer Flechtensäure mit CHO-Gruppe.

Versuche. *Atranorin* (V.). 1 kg Flechte zehnmal mit je 2 kg Ä. auskochen, Ä.-Rückstand zweimal mit je 200 g Chlf. auskochen, mit Eis kühlen. Evernsäure bleibt ungel. Chlf.-Rückstand auf erwärmten Tontellern trocknen, festes Prod. aus Chlf. + A., dann Chlf. umkrystallisieren, Mutterlauge mit A. fällen. Ausbeute 2,8 g. Blaßgelbe Prismen, F. 194—195° (bloc). Aus den Mutterlaugen wird d-Usninsäure gewonnen. — Aufspaltung von V. am besten mit der 10-fachen Menge sd. Eg. (10 Stdn.), Rohprod. in Ä. mit 10%ig. Sodalsg. behandeln. Der in Soda unl. Anteil ist *β-Orcincarbonsäuremethylester*, Stäbchen aus W., D. 142,5—143,5°. Mit $FeCl_3$ in wenig A. violettschwarz, mit mehr A. olivbraun, mit W. violett. Verseifung mit 10%ig. NaOH liefert *β-Orcin*, $C_8H_{10}O_2$, Nadeln aus W. u. Bzl., F. 158—159,5°. — Der in Soda l. Anteil ist *Atranol*, $C_8H_8O_3 + {}^1/_2 H_2O$ (II.), hellgelbe Nadeln aus W., ferner aus Bzl. oder Lg., F. 124°, im Vakuum sublimierbar, mit Dampf etwas flüchtig, von schwachem, charakterist. Geruch, ll. in Alkalien (gelb), Bisulfit (farblos). H_2SO_4-Lsg. goldgelb. Beim Erwärmen mit Chlf. u. NaOH blutrote Färbung. $FeCl_3$-Rk. in konz. Lsg. grünlichschwarz, in verd. olivgrün. Gegen Phenolphthalein scharf einbas. — *Semicarbazon*, $C_9H_{11}O_3N_3$, aus A., feinkrystallin., F. 273—275° (Zers., bloc), ll. in verd. NaOH (gelb). Mit $FeCl_3$ in wenig A. violettschwarz, mit mehr A. oder W. violett. — *Oxim*, $C_8H_9O_3N$, bräunliche Schuppen aus Bzl. + PAe., F. 188—190° (Zers., bloc), ll. in verd. NaOH (gelb). Mit $FeCl_3$ in A. dunkelbraunviolett, mit W. rotviolett. — *Tetraacetat*, $C_{16}H_{18}O_8$. Mit sd. Acetanhydrid u. Na-Acetat. Rötliche, farnartige Krystalle aus 20%ig. Essigsäure, F. 137°. Keine $FeCl_3$-Rk. — *Anil*, $C_{14}H_{13}O_2N$, braunrote Nadeln aus verd. A., F. ca. 207—209° (bloc), unl. in Soda, ll. in NaOH (gelb). Mit $FeCl_3$ in A. olivschwarz, mit W. olivbraun. — Red. von II. nach Clemmensen liefert *β-Orcin*, identifiziert als *Dibromderiv.*, Nadeln aus PAe., dann verd. A., F. 151—152°, u. *Dibenzoat*, $C_{22}H_{18}O_4$, schwach rötliche Nadeln aus A., F. 113°. — Bei der Hydrierung von II. in A. (+ Ni) wird scheinbar nur die CHO-Gruppe zu CH_2OH reduziert u. der gebildete Alkohol polymerisiert. — *4-Methyl-3,5-dinitrobenzaldehyd.* p-Toluylaldehyd wird mit PCl_5 in PAe. in das *Dichlorid* ($Kp._{10}$ 98—99°) übergeführt, dieses erst unter Eiskühlung, dann ${}^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbad nitriert u. das *Dinitrodichlorid* (aus A., F. 88—89°) mit konz. + rauchender H_2SO_4 (1:1) 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. F. 108—109°. — *4-Methyl-3,5-dioxybenzaldehyd* (I.). Das vorige wird mit Acetanhydrid u. etwas $FeCl_3$-Eg.-Lsg. (Wasserbad) in das *Diacetat* (bräunliche Nadeln aus A., F. 103,5—104°) übergeführt, dieses in Essigester-A. (+ Ni) hydriert, das Diamin mit verd. H_2SO_4 ausgeschüttelt, diazotiert u. verkocht. Erhalten äußerst wenig einer gelben Substanz, F. 130—135°, ll. in Alkalien, unl. in Dicarbonat. Mit $FeCl_3$ in A. rotbraun. — *p-Orsellinsäure.* II. wird mit $Cl \cdot CO_2C_2H_5$ u. 4%ig. NaOH in Aceton in die *Dicarbäthoxyverb.* übergeführt, diese roh (ölig) mit $KMnO_4$ in Aceton oxydiert, mit W. verd., mit SO_2 gesätt., ausgeäthert, Prod. mit 3%ig. NaOH verseift. Gelbliche Nadeln aus Bzl. u. W., F. 178—179° (bloc) unter CO_2-Abspaltung. Mit $FeCl_3$ in wenig A. schwarzgrün, mit mehr A. graugrün, in wenig W. dunkelviolett, mit mehr W. kornblumenblau. Zum Vergleich wurde die Säure aus Orcin in 10%ig. NaOH u. CO_2 (Autoklav, 120—130°, 6 Stdn.) dargestellt. — *Methylester*, $C_9H_{10}O_4$. Mit $(CH_3)_2SO_4$ u. 10%ig. Sodalsg. Nadeln aus CH_3OH, F. 97°, von anisartigem Geruch, mit Dampf flüchtig. $FeCl_3$-Rk. wie bei der Säure. — *5-Methylpyrogallol.* Aus II. in 4%ig. NaOH mit 3,6%ig. H_2O_2-Lsg., mit $(NH_4)_2SO_4$ sättigen, ausäthern, mit Dicarbonatlsg. reinigen. Bräunliche Nadeln aus Bzl., F. 125—126°, von süßem Geschmack. Mit $FeCl_3$ in A. olivbraun, mit W. bräunlich. — *Trimethyläthergallussäure* (III.). Das vorige mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH methylieren, Rohprod. mit h. wss. $KMnO_4$-Lsg. oxydieren. Aus W., F. 169—169,5°. — *Hämatommsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_5$ (nach IV.). Aus V. mit sd. absol. A. bis zur Lsg., mit Dampf dest.,

Destillat ausäthern (Gemisch mit β-Orcincarbonsäuremethylester). Hellgelbe Nadeln aus A., F. 111—112°, ll. in Soda, unl. in Dicarbonat, l. in w. Bisulfit, gegen Phenolphthalein scharf einbas. Mit $FeCl_3$ in wenig A. purpurviolet, mit mehr A. oder W. rotbraun. Liefert mit sd. 10%ig. NaOH II. (Helv. chim. Acta **9**. 650—69. Genf-Vernier, Lab. d. Fa. GIVAUDAN & Co.) LINDENBAUM.

Angelo Angeli, *Über die Beziehungen zwischen Azoxyverbindungen und Diazohydraten.* Vf. will zeigen, daß sich die Unterschiede im Verh. von *n*- u. *i-Diazotaten* durch die Annahme einer Strukturisomerie im Gegensatz zu einer Konfigurationsverschiedenheit gut erklären lassen würden. Er nimmt in den normalen Diazohydraten ein System von Zwillingsdoppelbindungen $R \cdot N(O) : NH$ oder $R \cdot N : NH : O$ an u. betrachtet sie als die Übergangsform von den Diazoniumhydraten zu den Isodiazohydraten. Als Beweis für seine Ansicht führt Vf. das Verh. des *Benzolazoxycarbonsäureamids*, F. 151° unter Zers., gegen Alkalien an, das er folgendermaßen formuliert:

$$C_6H_5 \cdot N(:O) : N \cdot CO \cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N(:O) : N \cdot COOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot N(:O) : NH.$$

Auch das verschiedene Verh. der n- u. i-Diazotate gegen Reduktionsmittel spricht zu Gunsten der vorgeschlagenen Formulierung. Am Schluß vergleicht Vf. diese Verbb. hinsichtlich ihrer Konfiguration mit den Zimtsäuren u. den beiden Formen des Benzaldoxims. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1400—03. Florenz.) RAECKE.

Roger Adams, E. K. Rideal, W. B. Burnett, R. L. Jenkins und **E. E. Dreger**, *Chemische Konstitution, physiologische Wirkung und physikalische Eigenschaften einer Reihe von Alkyl-p-Aminobenzoaten.* Vff. stellten Alkylester der p-Aminobenzoesäure her u. bestimmten die physiol. Wirkung dieser Anästhetika auf Goldfische, die Oberflächenspannung u. den Verteilungskoeffizienten zwischen Amylacetat u. W. Die Ester der p-Aminobenzoesäure wurden durch Kondensation von p-Nitrobenzoylchlorid mit Alkoholen u. Red. der Nitroester mit Fe oder durch katalyt. Red. in Ggw. von Pt hergestellt u. analysiert. *p-Nitrobenzoesäureisopropylester*, Kp. 108,5°. — *p-Nitrobenzoesäure-sek.-butylester.* F. 25°, $Kp._{2-3}$ 136—139°, n_D^{26} 1,5170, $D.^{30}_{25}$ 1,1502. — *p-Nitrobenzoesäure-tert.-butylester.* Kp. 115,5°. — *p-Nitrobenzoesäure-n-amylester.* $Kp._1$ 159—161°, n_D^{22} 1,5188, $D.^{20}_{20}$ 1,1410. — *p-Nitrobenzoesäureallylester.* F. 28,5°, $Kp._{1-2}$ 127—128°, $Kp._{13}$ 165—168°, n_D^{29} 1,5459, $D.^{30}_{20}$ 1,2283. — *p-Aminobenzoesäuremethylester*, F. 112°; *-äthylester*, F. 89°; *-n-propylester*, F. 73°; *-isopropylester*, F. 84°; *-n-butylester*, F. 57°; *-isobutylester*, F. 64°; *-sek.-butylester*, F. 55°; *-tert.-butylester*, F. 109,5°; *-n-amylester*, F. 53°; *-allylester*, F. 52,5°. Die physiol. Wrkg. dieser Ester wurde in folgender Weise festgestellt: Abgewogene Mengen der Ester wurden in bekanntem Volumen zweimal aus Glasgefäßen dest. W. gel., das, wie Verss. ergaben, auf Goldfische nicht tox. wirkt. In die auf 20° gebrachten Lsgg. wurden 3 Fische im Gewichte von 1,5—4,5 g eingesetzt. Die erste Wrkg. dieses Typus der Anästhetika machte sich in einer starken Anregung der Atmung bemerkbar, so daß die Geschwindigkeit der Kiemenbewegung mehr als verdoppelt wurde. Nach einigen Minuten beruhigten sich die Fische u. nach einiger Zeit legten sie sich unter Verlust des Gleichgewichtssinnes auf die Seite. Kurz darauf wurden sie vollständig bewegungslos u. ruhten auf dem Boden des Gefäßes. Der Verlust des Gefühls wurde geprüft, indem die Schwänze oder Flossen mit einem Glasstab gedrückt wurden. War die Anästhesie noch nicht vollständig, so verursachte der Druck eine kräftige Bewegung der Fische oder ein Körperzucken, während bei vollständiger Anästhesie keinerlei Bewegung zu beobachten war. War letzteres eingetreten, so wurde die dafür erforderliche Zeit als anästhetischer Zeitwert festgestellt. Das Gewicht der Fische schien ohne Einfluß zu sein. Die Konzentrationen der Lsgg. wurden so gewählt, daß die Zeitwerte zwischen 5 u. 40 Min. lagen. Weiterhin wurde versucht, die nach vollständiger Anästhesie erforderliche Erholungszeit der Fische sowie die Toxizität der Ester festzustellen; die Verss. führten aber nicht zu klaren Ergebnissen. Es konnte festgestellt werden, daß mit zunehmender Länge der C-Kette der Alkylgruppe die anästhesierende Wrkg.

bis zum n-Butyl ansteigt, von da an ist der Einfluß wahrscheinlich infolge der Schwerlöslichkeit der Ester mit wachsendem Mol.-Gew. nicht mehr so groß. Die n. Alkylgruppen sind wirksamer, als die mit verzweigter C-Kette. Die Wirksamkeit des Allylesters lag zwischen der des Äthyl- u. n-Propylesters. Die Oberflächenspannung wss. Lsgg. der Ester wurde nach der Tropfenzahlmethode festgestellt. Ein Vergleich der Indizes der Anästhesie, der Oberflächenspannung u. der Verteilungskoeffizienten zwischen Amylacetat u. W. (vgl. die Tabelle) zeigt einen überraschenden Parallelismus.

p-Aminobenzoesäureester	Goldfisch	Oberflächenspannung	Verteilungskoeffizient
Methyl	10	10	10
Äthyl	9	9	9
Allyl	8	8	8
Isopropyl	7	7 (6)	7
tert. Butyl	6	5 (4)	6
sek. Butyl	5	4 (5)	5
n-Propyl	4	6 (7)	4
Isobutyl	3	3 (2)	3
n-Butyl	2	2 (3)	2
n-Amyl	1	1	1

(Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1758—70. Urbana, Illinois-Univ.) KINDSCHER.

R. Schönheimer, *Ein Beitrag zur Bereitung von Peptiden.* Die Toluolsulfoverbb. von Dipeptiden lassen sich bequem nach CURTIUS (Journ. f. prakt. Ch. **70**. 73; C. **1904**. II. 1032) durch Umsetzung von Toluolsulfoaminosäureaziden mit einer Aminosäure in alkal. wss. Lsg. herstellen, worauf die Toluolsulfogruppe mit HJ + PH_4J reduziert u. abgespalten wird (vgl. E. FISCHER u. LIPSCHITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 360; C. **1915**. I. 985). Toluolsulfonierte Dipeptide erhält man auch aus Toluolsulfosäurechloriden u. Aminosäuren nach E. FISCHER u. VON MECHEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1355; C. **1916**. II. 378). Die Abspaltung der Toluolsulfogruppe erfolgt mit JH vom D. 1,96 bei 50—65°, wobei die Peptidbindung nicht gelöst wird. Auch eine B. von Diketopiperazinen findet nicht statt. Zur Isolierung der freien Dipeptide wurde die HJ durch Dest. bei 50° oder mit PbO entfernt. Die letzten Spuren von H_3PO_4 u. HJ wurden mit Ag_2O entfernt u. gelöstes Ag mit H_2S abgeschieden. — *Toluolsulfoglykokollhydrazid*, $C_9H_{13}O_3N_3S$ (I), aus Toluolsulfoglykokolläthylester in alkoh. Lsg. u. NH_2NH_2 bei 100°. Lange Nadeln aus A., F. 155,5°. Ausbeute 91%. Ll. in W., A. — *Toluolsulfoglykokollazid* (II) aus dem Hydrazid mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lsg. Ausbeute 96%. Feine weiße Blättchen. — *Toluolsulfoglycylglycin*, $C_{11}H_{14}O_5N_2S$, aus I u. Glykokoll in alkal. Lsg. Ausbeute 90%. Nadeln aus W. F. 178,5°. Ll. in h., wl. in k. W., ll. in A., wl. in Ä. — *Toluolsulfoglycyl-d,l-alanin*, $C_{12}H_{16}O_5N_2S$, aus I u. d,l-Alanin. Ausbeute 87%. Prismen aus W., F. 167°. — *Toluolsulfoglycyl-d,l-leucin*, $C_{15}H_{22}O_5N_2S$, 1 H_2O, Nadeln aus W., F. 87°. Wasserfrei bei 81—82°, leicht hygroskop. Ll. in Ä., Chlf., Bzl., A., unl. in Lg., wl. in h. W. — *Toluolsulfo-d,l-alaninäthylester*, $C_{12}H_{17}O_4NS$, Nadeln aus Bzl., F. 68°. — *Toluolsulfo-d,l-alaninhydrazid*, $C_{10}H_{15}O_3N_3S$, Ausbeute 92%, F. 171°. Prismen aus A. — *Toluolsulfo-d,l-alaninazid*, Ausbeute fast theoret. — *Toluolsulfo-d,l-alanylglycin*, $C_{12}H_{16}O_5N_2S$. Ausbeute 81,5%. Prismen aus W. F. 147°. — *Toluolsulfo-d,l-leucinäthylester*, $C_{12}H_{17}O_4NS$, Prismen aus Bzl., F. 83,5°. Sll. in CH_3OH, weniger l. in A., wl. in W. — *Toluolsulfo-d,l-leucinhydrazid*, $C_{13}H_{21}O_3N_3S$, Ausbeute 87%. F. 146°. — *Toluolsulfo-d,l-leucinazid*, Ausbeute 38%. Krystalle, zersetzlich. — *Toluolsulfo-d,l-leucylglycin*, $C_{15}H_{22}O_5N_2S$, Ausbeute 86%. Krystalle aus Essigester. F. 92°. Nach dem Trocknen im Vakuum F. 121,5°.

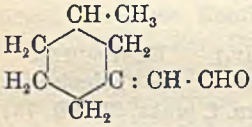
Ident. mit dem oben beschriebenen Toluolsulfoglycylglycin u. Toluolsulfo-d,l-leucylglycin waren die Dipeptide, welche nach E. FISCHER aus Toluolsulfoglycylchlorid u. Toluolsulfoleucylchlorid u. Glykokoll in alkal. Lsg. dargestellt worden

waren. — *Toluolsulfoglycyl-d,l-phenylalanin*, $C_{18}H_{19}O_5N_2S$, beim Schütteln einer benzol. Lsg. von Toluolsulfoglycylchlorid mit einer alkal. Lsg. von Phenylalanin. Nadeln aus A. + W. Ausbeute 87%. Sll. in A., Essigester, Bzn., wl. in W. — *Toluolsulfo-d-alanyl-l-leucin*, $C_{16}H_{24}O_5N_2S$. Prismen, F. 186°. $[\alpha]_D^{20}$ in absol. alkoh. Lsg. = —30,52°. — *Toluolsulfosarkosyl-d-alanin*, $C_{13}H_{18}O_5N_2S$, aus 10%ig. A. flache Nadeln, F. 157°. $[\alpha]_D^{18}$ in alkoh. Lsg. = —7,06°. — *Glycylglycin*, $C_4H_8O_3N_2$, Ausbeute an reinem Dipeptid 94%. — *Glycyl-d,l-alanin*, $C_5H_{10}O_3N_2$, Ausbeute 90%. — *Glycyl-d,l-leucin*, $C_8H_{16}O_3N_2$, Ausbeute 87%. — *d,l-Alanylglycin*, $C_5H_{10}O_3N_2$, Ausbeute 91%. — *d,l-Leucylglycin*, $C_8H_{16}O_3N$, Ausbeute 91%. — *d-Alanyl-l-leucin*, $C_9H_{18}O_3N_2$, Ausbeute 84%. Aus A. feine Nadeln. $[\alpha]_D^{20}$ = —17,32°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 203—24. Leipzig, Univ.) GUGGENHEIM.

H. Rupe und **E. Kambli**, *Ungesättigte Aldehyde aus Acetylenalkoholen.* Vff. haben gefunden, daß *tertiäre Acetylenalkohole* (Äthinylcarbinole) durch h. Säuren (am besten HCO_2H) glatt zu *ungesätt. Aldehyden* umgelagert werden:

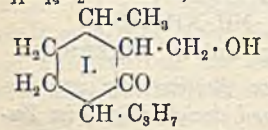
$$RR'C(OH)\cdot C:CH \longrightarrow RR'C:CH\cdot CHO.$$

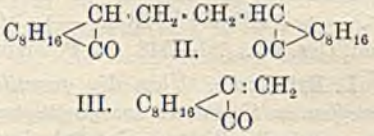
Die Formulierung wird mit Vorbehalt gegeben, da die Konst. der neuen Aldehyde noch bewiesen werden muß. — Das opt.-akt. *3-Methylcyclohexanolacetylen* liefert den *Aldehyd* $C_9H_{11}O$ (nebenst.), stark riechendes Öl, Kp.$_{10}$ 85°, D.$^{20}_4$ 0,9433, $[\alpha]_D$ = +133°. *Semicarbazon*, F. 205°. *Oxim*, F. 81°. — Ebenso wurden umgelagert: *Dimethyläthinylcarbinol* (aus Aceton), *Methyläthyläthinylcarbinol*, *Cyclohexanolacetylen* u. *2-Methyl-5-isopropylcyclohexanolacetylen* (aus Tetrahydrocarvon). (Helv. chim. Acta **9**. 672. Basel, Univ.) LINDENBAUM.

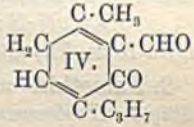


H. Rupe und **A. W. Gubler**, *Über einige Methylenderivate des Menthons.* Hydrierung von 60 g *Pulegon* (Kp.$_{11}$ 98°, D.^{20} 0,9324, $[\alpha]_D$ = +21,13°) in verd. A. + 100 g Ni-Katalysator liefert *Menthon*, nach Reinigung über das Semicarbazon (F. 181°) Kp.$_{11}$ 89°, $[\alpha]_D$ = +6,0° bis +13,8° (wegen leichter Invertierung oder Racemisierung). — *Oxymethylenmenthon.* Zu unter Bzl. zerriebenem NH_2Na gibt man unter Rühren langsam Menthon, erhitzt 8 Stdn., dekantiert, fügt unter Eiskühlung allmählich Isoamylformiat zu, löst am anderen Tag in Eiswasser, äthert die wss. Lsg. aus, säuert an u. nimmt in Ä. auf. Kp.$_{11}$ 119—120°. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{21}O_2N_3$, Nadeln aus verd. A., F. 167—168°. — *α-Isopropyl-α'-methyladipinsäure*, $CO_2H\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO_2H$. Durch Ozonisierung des vorigen in CCl_4 (Eiskühlung), mit W. zerlegen. Aus Bzn., F. 104°. — *Menthylcarbinol*, $C_{11}H_{20}O_2$ (I.). Durch Hydrierung von Oxymethylenmenthon in A.-Essigester-W.-Gemisch + Ni, mit Dampf dest., Rückstand ausäthern, äth. Lsg. mit verd. H_2SO_4, dann verd. NaOH waschen. Schwach nach Menthon riechende, bitter-brennend schmeckende Fl. von Glycerinkonsistenz, Kp.$_{11}$ 129—130°, D.^{20} 0,9875, ll., auch in ca. 80 Teilen W. von Zimmertemp. — *Dimenthyläthan*, $C_{22}H_{38}O_2$ (II.). Bei der Dest. von unreinem I. tritt (wahrscheinlich durch Spuren Ni verursacht) manchmal bei ca. 130° W.-Abspaltung ein. Weitere Dest. ergibt Gemisch von Methylenmenthon (III.) u. Methylmenthon, dann II. Dickes, gelbliches Öl, Kp.$_{11}$ 197°. B. aus I. über III., Hydrierung von III. zu Methylmenthon, Addition des letzteren an III.; oder Addition von 2 Moll. III. u. Hydrierung. — Nach Übergang von II. folgt noch eine mit II. isomere *Verb.* $C_{22}H_{38}O_2$, dickes, intensiv gelbes Öl, Kp. 224°. — Beide Isomere entstehen auch, wenn man I. mit Na in wss. Bzl. erst auf dem Wasserbad erwärmt, dann kocht, schließlich in W. gießt u. ausäthert. Hauptprod. ist II. — Menthylcarbinolester: *Acetat*, $C_{13}H_{22}O_3$. Mit h. Acetanhydrid. Dickliche Fl., schwach nach Menthon riechend, Kp.$_{11}$ 147—148°. Außerdem entsteht reichlich III., ebenso bei der Verseifung des Esters. — *Formiat*, $C_{12}H_{20}O_3$. Mit h. techn. HCO_2H. Bewegliches, menthonartig riechendes Öl, Kp.$_{11}$ 141 bis 142°. — *Benzoat*, $C_{18}H_{24}O_3$. Mit C_6H_5COCl in Pyridin. Dickliche, schwach menthon-

artig riechende Fl., Kp. im Hochvakuum 118°. — *p-Nitrobenzoat*, Nadeln, F. 102 bis 103°, ll. — Halogenide können nicht erhalten werden, da sie bei der Dest. H Hal abspalten. — *Methylenmenthon*, $C_{11}H_{18}O$ (III.). Bildet sich schon aus I. u. $CaCl_2$, besser mit 75%ig. H_2SO_4 (Wasserbad), mit W. verdünnen, ausäthern. Bewegliche, stark menthonartig riechende Fl., Kp.$_{11}$ 98°, D.^{20} 0,9226, ll. Färbt sich bald gelb. Gibt kein Semicarbazon. — *α-Isopropyl-γ-acetyl-n-buttersäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO_2H$. Aus III. durch Ozonisierung (wie oben). Kp.$_{11}$ 158—160° (Zers.). *Semicarbazon*, Nadeln aus verd. A., F. 154—155°. — Bei dem Vers., III. mit CrO_3 in Eg. zu Diosphenol zu oxydieren, wurde mit sehr geringer Ausbeute eine *Verb.* $C_{11}H_{14}O_2$ erhalten, welcher mit allem Vorbehalt Formel IV. erteilt wird. Gelbliches,







stark süßlich nach Isonitrosoketonen riechendes Öl, Kp.$_{11}$ 114—115°, D.^{20} 1,032, unl. in Alkali. Gibt keine $FeCl_3$-Rk. *Oxim*, $C_{11}H_{15}O_2N$, gelbe Tafeln aus verd. A., F. 146°. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}O_2N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 221—222°. — Bei der Oxydation von III. mit wss. $KMnO_4$-Lsg. entsteht obige α-Isopropyl-γ-acetyl-n-buttersäure. (Helv. chim. Acta **9**. 582—91. Basel, Univ.) Lindenbaum.

K. Taipale, *Katalytische Hydrierung der Azine.* IV. *Einfluß der Größe und Struktur des Moleküls, des Lösungsmittels und anderer Bedingungen auf die Geschwindigkeit und Richtung der katalytischen Wasserstoffanlagerung an Azine.* (III. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**. 81; C. **1926**. I. 871.) Um vergleichbare Bedingungen zu schaffen, wurden verschiedene Azine paarweise in derselben Schüttelmaschine, mit Katalysatoren aus derselben Probe, mit H_2 aus demselben Gasometer usw. reduziert; die Hydrierungsgeschwindigkeit wurde durch die Geschwindigkeit der H_2-Absorption gegeben. 1. Das Azin wird verändert. Es wurden *Diäthylidenazin* (*Aldazin des Acetaldehyds*), $CH_3 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot CH_3$, *Dipropylidenazin*, *Diisopropylidenazin*, $(CH_3)_2C : N \cdot N : C(CH_3)_2$, *Di-n-butylidenazin*, *Diisobutylidenazin*, *Diisoamylidenazin*, *Dibenzalazin*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, *Methylphenylketazin*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : N \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$, u. *Diphenylketazin*, $(C_6H_5)_2C : N \cdot N : C(C_6H_5)_2$, benutzt. Ergebnis: die H_2-Anlagerungsgeschwindigkeit an $R_1 \cdot R_2 \cdot C : N \cdot N : C \cdot R_1 \cdot R_2$ fällt mit steigendem Mol.-Gew. von R_1 u. R_2 u. mit deren Verzweigung; die Reihe ist also H- > CH_3- > C_2H_5- > Propyl- > Isopropyl- > Isobutyl- > Phenyl. Da man die Acidität der : C : N-Bindung zum Wasserstoff als ein Maß der Ungesättigtkeit des > C durch seine Substituenten betrachten kann, weil ja die Bindung mit N stets dieselbe bleibt, so folgt, daß die *Valenzbeanspruchung* von C am stärksten im Falle des Phenyls, am geringsten im Falle des Wasserstoffs ist. Die Abnahme der Hydrierungsgeschwindigkeit mit steigendem Mol.-Gew. der Substituenten nur durch ster. Hinderung zu erklären (vgl. Vavon u. Iwanow, C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 453; C. **1923**. III. 1149), hält Vf. für unstatthaft. — 2. Die Vorbereitung des Katalysators wird geändert. Als Katalysator diente stets das nach Loeb-Willstätter gewonnene *Pt-Schwarz*. Es ergab sich nun, daß seine Wirksamkeit nur gering ist, wenn man es ohne vorherige Benetzung mit der Reaktionsfl. (alkoh. Lsg. des Azins) vermischt, aber gesteigert werden kann, wenn man es vorher mit W., Eg. oder Ä. befeuchtet. Die vorherige Befeuchtung ist nicht nötig, bisweilen sogar schädlich, wenn man statt einer alkoh. eine Eg.-Lsg. des Azins benutzt. — 3. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Katalysatormenge langsamer als diese letztere an (0,1—0,5 g Pt auf 0,025 Mol Azin). — 4. Das Lösungsm. wird geändert. Das wirksamste Lösungsm. ist der *Eisessig*, ihm folgen *Alkohole*, *Äthylacetat*, *Ä.* Im Eg. wird ziemlich rasch auch das *Camphanazin*, $C_{10}H_{16} : N \cdot N : C_{10}H_{16}$, hydriert, das in Alkoholen gegen H_2 beständig ist. — 5. Die Konz. wird geändert. In Alkoholen, Äthylacetat, Ä.

nimmt die Geschwindigkeitskonstante mit fortschreitender Verdünnung ab (1,5-n. bis $^1/_8$-n. Lsgg.). In Eg. ist die Geschwindigkeitskonstante bei einer mittleren Konz. ($^1/_4$-n. Lsg.) am größten. — 6. Die „Geschwindigkeitskonstante" wurde nach der monomolekularen Gleichung berechnet. Sie bleibt aber im allgemeinen auch im Laufe eines u. desselben Vers. nicht konstant. Sie nimmt ab, wenn die Hydrierung langsam, zu, wenn die Hydrierung sehr schnell verläuft. Dementsprechend fällt sie im Falle der höheren Azine (dabei wurde auch *Methyläthylketazin*, $C_2H_5 \cdot C(CH_3) : N \cdot N : C(CH_3) \cdot C_2H_5$, untersucht), der unwirksamen Lösungsmm. usw., steigt dagegen bei Verwendung des Eg. Die Abweichungen können zum Teil dadurch erklärt werden, daß bei der Hydrierung gleichzeitig zwei Rkk. stattfinden: B. der Azo- u. der Hydrazoverbb.

$$>C:N \cdot N:C< \longrightarrow >CH \cdot N:N \cdot HC< \longrightarrow >CH \cdot NH \cdot NH \cdot CH<$$

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 487—548. St. Petersburg, Univ.) BIKERMAN.

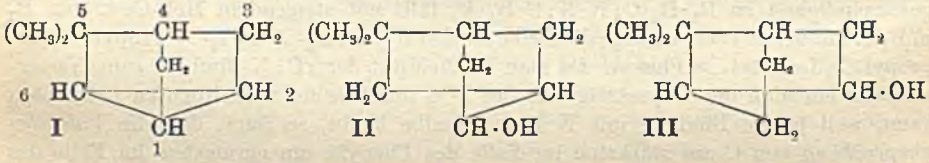
S. Nametkin und **L. Brüssowa**, *Über die quantitative Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von gesättigten und dreigliedrigen im Zusammenhang mit der Frage nach der Richtung der Dehydratation der Alkohole.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 372—78. — C. **1926**. I. 2457.) BIKERMAN.

S. Nametkin und **A. Sabrodina**, *Über das wahre Camphenon.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 379—81. — C. **1926**. I. 2579.) BIKERMAN.

S. Nametkin und **O. Madajewa-Ssytschjewa**, *Über die Nitrierung des Dekalins.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 382—89. — C. **1926**. I. 2583.) BIKERMAN.

S. Nametkin und **D. Kurssanow**, *Versuch einer Anwendung der Xanthogenatmethode auf die Dehydratation des Benzylalkohols.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 390—94. — C. **1926**. I. 2457.) BIKERMAN.

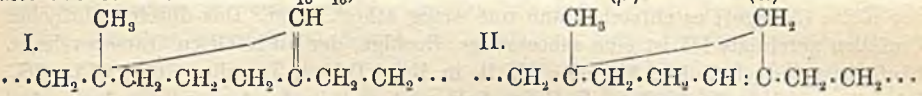
S. Nametkin und **S. Alexandrowa**, *Über das Apocyclen.* (Vorl. Mitt.) Das Apocyclen (I) wurde von KOMPPA u. ROSCHIER (LIEBIGS Ann. **429**. 175; C. **1923**. III. 42) aus Camphenilylxanthogenat dargestellt u. lieferte bei Hydratation α-Isocamphenilol (II). Vff. synthetisierten den KW-stoff aus *Camphenilonhydrazon* u. fanden bei seiner Hydratation den dem *Apocampher* entsprechenden Alkohol (III) neben einem anderen, nicht isolierten Prod., das wohl das Camphenilol enthielt. Die Hydratation muß also die Bindung 2—6 (? Ref.), nicht, wie KOMPPA u. ROSCHIER fanden, die Bindung 1—6 gesprengt haben.



Versuche: Camphenilon wurde ins Hydrazon (Kp.$_{22}$ 123—124°) übergeführt, welches bei Einw. von gelbem HgO in A. I lieferte. F. des Apocyclens 39—40°, Kp.$_{748}$: 136,5—137°. — 3 g I wurden mit 30 g Eg. u. etwas H_2SO_4 nicht über 60° erwärmt, das Reaktionsprod. wurde gewaschen, getrocknet u. im Vakuum dest. Ausbeute: 9 g *Ester* vom Kp.$_{21}$ 104—105°. Der Essigsäureester wurde mit alkoh. KOH verseift. Der befreite Alkohol krystallisierte bei Verdünnung des Reaktionsprod. mit W. Sein F. 51—60°, Kp.$_{19}$ 100,5—101°, die elementare Zus. stimmte, obwohl die Substanz offenbar nicht einheitlich war, auf die Formel $C_9H_{16}O$. Bei Oxydation durch CrO_3 in Eg. entstand ein Gemisch von Ketonen, dessen Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. u. a. *Apocamphersäure* ergab (Identität durch Mischprobe erwiesen). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 395—98. Moskau, 2. Univ.) BIKERMAN.

H. Staudinger und **W. Widmer**, *Über Isopren und Kautschuk.* IX. *Über die Bildung von Cyclokautschuk aus Kautschukhydrohalogeniden.* (VIII. vgl. STAUDINGER, Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 226; C. **1925**. I. 1986.) Vorliegende Unters. ist

in der 8. Mitt. kurz angedeutet. — Es war beabsichtigt, *Kautschukhydrohalogenide* zu Hydrokautschuk zu reduzieren. Statt des letzteren wurden jedoch *Umlagerungsprodd. des Kautschuks* erhalten. Arbeitet man mit Zn-Staub in einem indifferenten Medium o h n e HCl, so geht durch Ringschluß die Hälfte der Doppelbindungen des Kautschuks verloren. Das Prod., welches *Monocyclokautschuk* genannt wird, besteht also aus Grundelementen $C_{10}H_{16}$, welchen die Konst. I. (β) oder II. (α) erteilt wird.



Leitet man aber gleichzeitig HCl ein, so wird das Prod. immer gesättigter, u. man erhält schließlich einen *Polycyclokautschuk* (III), in dem auf ein Grundelement $C_{20}H_{32}$ von 4 Isoprenmoll. nur noch ca. eine Doppelbindung kommt. Eine Formel für dasselbe kann vorläufig nicht gegeben werden. Auch gelang es nicht, ein völlig gesätt. Prod. zu erhalten. — Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden den Kautschukhydrohalogeniden analog gebaute Halogenide derselben Einw. unterworfen. *2,6-Dimethyl-2,6-dihalogenheptan* liefert ebenfalls kein Red.-Prod., sondern *Cyclogeraniolen* (8. Mitt.), wahrscheinlich Gemisch der α- u. β-Form. Dagegen erhält man aus *3-Äthyl-3-chlornonan*, $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CCl(C_2H_5)_2$, kein cycl. Prod., sondern ein *Undecen*, $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH:C(C_2H_5)_2$. Für die Cyclisierung ist also eine zweite Doppelbindung bezw. ein Halogen in Stellung 5 zum ersten erforderlich. Komplizierter verläuft die Rk. bei den *Dipentendihydrohalogeniden* (vgl. Versuchsteil). — D. u. n von III sind gegenüber Kautschuk erhöht (Anzeichen für Ringschluß), die Verbrennungswärme etwas geringer. Die Cyclisierung verläuft, wie zu erwarten, exotherm. — Hydrierung von III führt zu einem Prod. $(C_{20}H_{34})_x$, das gegen Br gesätt. ist, im übrigen dieselben physikal. Eigenschaften wie III besitzt. Auffallenderweise liefert der Monocyclokautschuk bei der Hydrierung dasselbe Prod. u. nicht das erwartete $(C_{10}H_{18})_x$. Die Cyclisierung verläuft demnach rascher als die Red. — Bei milder Oxydation von III erhält man *Kautschukmonoxyd*, $(C_5H_8O)_x$ (vgl. PUMMERER u. BURKARD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 3462; C. **1923**. I. 521). Konz. HNO_3 wirkt weniger energ. auf III ein wie auf Kautschuk u. liefert ähnliche Prodd.; mit sd. verd. HNO_3 entstehen in W. l. N-haltige Säuren, ferner HCN u. Oxalsäure. — Während der α-Hydrokautschuk von HARRIES u. EVERS im Hochvakuum unzers. dest. soll, zerfällt III bei höher Temp. sowohl unter at-Druck wie im Hochvakuum weitgehend. Die Zers. beginnt erst bei ca. 350° u. ist bei 400—450° beendet. Die Spaltprodd. ($Kp._{13}$ 20—260° bezw. $Kp._{0,1}$ 60—220°) haben die Zus. des Isoprens, aber weder dieses noch Dipenten werden mehr als spurenweise erhalten, während Kautschuk ziemlich glatt in Dipenten zerfällt (nachst. Ref.). Zerlegung in Einzelindividuen war unmöglich. — III stellt ein Gemisch dar aus leichter l., tiefer schm., niedermolekularen u. schwerer l., höher schm., hochmolekularen Prodd. Bei der Darst. in tiefsd. Lösungsmm. erhält man mehr letztere, in hochsd. Lösungsmm. mehr erstere. Die Mol.-Gew.-Beststt. in sd. Chlf. u. Bzl. ergaben Moll. von ca. $(C_5H_8)_{30}$ bis über $(C_5H_8)_{150}$. Die Bromtitration in CCl_4 zeigte, daß die niedermolekularen Prodd. (mit ca. 1 ⊢ pro $C_{20}H_{32}$) stärker cyclisiert sind als die hochmolekularen (mit 1,5—1,7 ⊢ pro $C_{20}H_{32}$), daß mit fortschreitender Cyclisierung also auch ein Abbau des Mol. eintritt. — Die B. von III stellen sich Vff. so vor, daß die lange Kette der Isoprenmoll. im Kautschuk in einzelne Bruchstücke zerfällt, die der Cyclisierung unterliegen. Je höher die Temp., um so kleiner die Bruchstücke. Bei tiefer Temp. entsteht also ein Cyclokautschuk von höherem Mol.-Gew. als bei hoher Temp. — Derartige hochmolekulare Substanzen, die noch nicht eigentliche Kolloide sind, sollen als „Hemikolloide" bezeichnet werden.

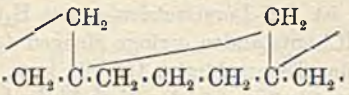
V e r s u c h e. Bei der Red. von Kautschukhydrohalogeniden in alkal. Lsg. entsteht *Isokautschuk*. — Die Hydrohalogenide bilden in Bzl. in Ggw. von Dimethylanilin

keine Grignardverbb. — *Polycyclokautschuk*, $(C_{20}H_{32})_x$ (III). Man bringt 100 g Plantagenkautschuk in 2 l Bzl. zum Quellen u. leitet HCl ein, wobei die Viscosität abnimmt u. Lsg. eintritt. Nun gibt man 200 g Zn-Staub u. 100 ccm Eg. zu, kocht unter Durchleiten von HCl 8 Stdn., filtriert u. rührt in die 4-fache Menge A. ein, wobei sich III als feste, weiße M. ausscheidet. Reinigung aus Bzl. + A. Gleiche Erfolge werden mit Toluol, Xylol, Chlorbenzol u. Tetralin erhalten. Die Cyclisierung erfolgt auch in der Kälte (5 Tage); es entsteht dann nur wenig ätherl. Prod. Das durch mehrfaches Umfällen gereinigte III ist eine asbestartige, flockige, der umgefällten Guttapercha u. käuflichen Acetylcellulose ähnliche M., ll. in Bzl., Toluol, Tetralin, Chlf., CCl_4, CS_2, PAe. (langsam), teilweise l. in Ä. (je nach Darst.), unl. in A., Aceton. Die Lsgg. sind dünnviscos u. hinterlassen beim Abdampfen klare, zähe, nicht elast. Filme. Die ätherl. Anteile sintern u. schm. zwischen ca. 110 u. 120°, die benzoll. zwischen ca. 130 u. 160°. $D.^{17}_4$ 0,992, $n_D^{17} = 1,5387$, $M_D = 31,56$ (ber. 31,36 für $C_{20}H_{32}$ mit 1 ⊢). Verbrennungswärme = 10500 cal. — *Hydropolycyclokautschuk*, $(C_{20}H_{34})_x$. 5 g ätherl. III mit 0,5 g Pt-Mohr verreiben u. im Rotierautoklaven bei 50 at Anfangsdruck u. 270—280° 48 Stdn. hydrieren, dann in Ä. lösen. Weißes Pulver, F. 125—130°. Lsg. in Bzl. farblos. — *Kautschukmonoxyd*, $(C_5H_8O)_x$. Aus III in CCl_4 entweder mit ca. 5%ig. Ozon (24 Stdn.) oder mit $KMnO_4$ u. der berechneten Menge 2-n. H_2SO_4 (2 Tage schütteln, SO_2 einleiten). Gelbliches, unl. Pulver, F. ca. 160° bezw. 180° (Zers.), ohne Ozonidcharakter. — Mit S_2Cl_2 in Bzl. lieferte III ein durch A. fällbares Prod. mit nur 5,62% Cl, während $C_{40}H_{64}S_2Cl_2$ 10,44% verlangt. Die Anlagerung ist wie bei Kautschuk unvollständig. — *Terpen* $C_{10}H_{16}$. Wurde aus dem Prod. der pyrogenen Zers. von III unter at-Druck herausfraktioniert. Kp. 174—176°, $D.^{20}_4$ 0,855, $n_D^{20} = 1,4816$, $[\alpha]_D^{20} = 41° 6'$, verschieden von Dipenten. — *Monocyclokautschuk*, $(C_{10}H_{16})_x$. Durch Eintragen von 80 g Zn-Staub in die sd. Lsg. von 20 g Kautschukhydrobromid in 600 ccm Bzl. (8 Stdn.), mit A. fällen, aus PAe. umfällen. Sieht aus wie III, l. in Bzl., PAe., unl. in A., Ä., sintert u. schm. bei ca. 120—130°. Hat ungefähr die Mol.-Größe des ätherl. III. Bromtitration ergibt 1 ⊢ pro $C_{10}H_{16}$. Hydrierung unter Druck bei 280° (+ Ni) liefert Prodd. von der Zus. u. fast denselben Eigenschaften des Hydropolycyclokautschuks. Davon ca. 1/4 in Ä. l., der Rest in Bzl.

Anhang. *3-Äthyl-3-chlornonan.* Heptylsäureester wird mit C_2H_5MgBr in 3-Äthylnonanol-(3) ($Kp._{0,5}$ 130—135°) übergeführt u. dieses mit PCl_5 behandelt. — *Undecen*, $C_{11}H_{22}$. Aus dem vorigen in Bzl. mit Zn-Staub u. HCl wie oben. $Kp._{15}$ 76—78°, $D.^{16}_4$ 0,7633, $n_D^{16} = 1,4344$. — *1-Äthyl-1-brom-4-methylcyclohexan.* Aus 4-Methylcyclohexanon u. C_2H_5MgBr wird 1-Äthyl-4-methylcyclohexanol-(1) dargestellt u. dieses mit HBr in Eg. behandelt. Bei der Red. spaltet nur HBr ab, Cyclisierung tritt nicht ein. — *Cyclogeraniolen*, C_9H_{16}. Durch Red. von 2,6-Dimethyl-2,6-dichlor(brom)heptan. $Kp._{15}$ 33 bis 35°, $Kp._{725}$ 137—140°, $D.^{16}_4$ 0,7948, $n_D^{16} = 1,4415$, $[\alpha]_D^{16} = 47° 50'$. Daraus das *Nitrosat der α-Form*, F. 102—103°. — *Dipentenhydrochlorid* u. *-bromid* liefern bei der Red. als Hauptprod. ein Diterpen, außerdem ein Gemisch eines einfachen Terpens mit seinem Red.-Prod., schließlich hochsd. harzige Prodd. *Monoterpen*, $C_{10}H_{16} + C_{10}H_{18}$, Kp. 163—166° bezw. 166—169°, $D.^{17}_4$ 0,8313 bezw. 0,8312, $n_D^{17} = 1,4632$ bezw. 1,4637. *Hydrierungsprod.*, Kp. 135—140°, gibt Analysenwerte zwischen $C_{10}H_{18}$ u. $C_{10}H_{20}$, woraus in Verb. mit der Bromtitration folgt, daß die ursprünglichen Gemische aus einem ungesätt. Terpen $C_{10}H_{18}$ u. aus einem bicycl. Terpen $C_{10}H_{16}$ mit 1 ⊢ bestehen. *Diterpen*, $C_{20}H_{32}$, $Kp._{14}$ 178—180° bezw. $Kp._{15}$ 174—177°, $D.^{16}_4$ 0,9325 bezw. 0,9200, $n_D^{16} = 1,5165$ bezw. 1,50684. Danach liegen Gemische von bi- u. tricycl. Terpenen vor. — Auch *Bornylchlorid* liefert bei der Red. ein Gemisch von Mono- u. Diterpen. (Helv. chim. Acta 9. 529—49.) Lindenbaum.

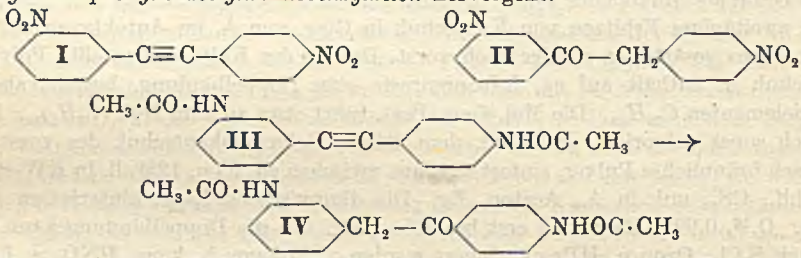
H. Staudinger und **E. Geiger**, *Über Isopren und Kautschuk. X. Verhalten des Kautschuks beim Erhitzen.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Vorliegende Unters. ist in der 8. Mitt. kurz angedeutet. — Die Verflüssigung des *Kautschuks* hängt außer von seiner

Reinheit u. Vorbehandlung auch stark von der Erhitzungsdauer ab u. wird durch Autoxydation sehr begünstigt. So verflüssigen sich gute Sorten, in Luft erhitzt, bei 130—140°, im Vakuum dagegen erst bei 210—220°. Eine tiefgreifende Umwandlung findet dabei nicht statt, denn die Zahl der Doppelbindungen wird kaum geändert; allerdings läßt die geringere Viscosität der Lsgg. auf Abbau schließen. Bei über 200° beginnen jedoch, wie durch Bromtitration verfolgt wurde, infolge Cyclisierung die Doppelbindungen zu verschwinden, ähnlich wie bei aliphat. Terpenen. Vielleicht bilden sich Moll. von nebenst. Konst. So erhält man einen *Polycyclokautschuk* durch mehrstd. Erhitzen in indifferenter at oder im Vakuum auf 300—320°. Etwa die Hälfte dest. in Form niedermolekularer Prodd. über, der Rückstand löst sich fast ganz in Ä. u. wird durch A. oder Aceton als bräunliches Pulver gefällt. Dasselbe Prod. erhält man fast quantitativ durch zweitägiges Erhitzen von Kautschuk in Ggw. von Ä. im Autoklaven auf 250°. Es ist etwas gesättigter als der nach vorst. Ref. in der Kälte dargestellte Polycyclokautschuk u. enthält auf ca. 5 Isoprenreste eine Doppelbindung, besteht also aus Grundelementen $C_{25}H_{40}$. Die Mol.-Gew.-Best. führt etwa zu dem Mol. $(C_5H_8)_{35}$. Hierin u. auch sonst entspricht das Prod. dem ätherl. Polycyclokautschuk des vorst. Ref. Schwach bräunliches Pulver, sintert u. schm. zwischen ca. 90 u. 125°. ll. in KW-stoffen, Ä., Chlf., CS_2, unl. in A., Aceton, Eg. Die dünnviscosen Lsgg. hinterlassen spröde Filme. D.$^{16}_4$ 0,992. Zers. sich erst bei 335—345°. An die Doppelbindung kann außer Br auch S_2Cl_2, Ozon u. HBr angelagert werden. Wird von h. konz. HNO_3 u. $KMnO_4$ angegriffen. — Hydrierung (+ Ni) dieses Prod. unter 85 at bei 290—295° liefert einen *Hydropolycyclokautschuk* mit den Grundelementen $C_{25}H_{42}$, weißes Pulver aus Ä. + A. u. Ä. + Aceton, l. in KW-stoffen, Ä., Chlf., CS_2, unl. in A., Aceton, gesätt. gegen Br, beständig gegen h. HNO_3 u. $KMnO_4$. D.$^{16}_4$ 0,986, $n_D^{16} = 1,5263$, Mol.-Gew. ca. 2050. Es ist also bei der Red. trotz der hohen Temp. kein Abbau eingetreten, ein Beweis, daß in diesen Prodd. keine Assoziationsverbb., sondern polymere Moll. (Hemikolloide) vorliegen.



Sodann wurde die pyrogene Zers. des Kautschuks eingehend untersucht. Bei rascher Dest. unter at-Druck im CO_2-Strom wurden 93% Destillat, 4% Rückstand u. 3% Gase (nachgewiesen: CH_4, C_2H_4, C_3H_8) erhalten. Im Destillat wurden durch Fraktionierung festgestellt: *Isopren*, ein KW-stoff vom Kp. 72—73° (vielleicht Cyclohexadien), ein solcher vom Kp. 103—105° (vielleicht Tetrahydrotoluol), als Hauptfraktion ein Gemisch von *Dipenten*, einem dreifach ungesätt. aliphat. Terpen u. anderen monocycl. Terpenen. — Anders verläuft die stufenweise pyrogene Zers. Dest. man Kautschuk im CO_2-Strom unter at-Druck langsam bei 300—320°, so erhält man ca. 30% Destillat, bestehend aus ca. 9% *Isopren*, ca. 40% reinem *Dipenten* (Kp.$_{10}$ 54,5—55,5°, D.$^{20}_4$ 0,8448, $n_D^{20} = 1,47285$), Sesquiterpenen u. höheren Terpenen. Aus dem Rückstand lassen sich im Hochvakuum noch ca. 20% hochsd. KW-stoffe abdest., dann bleibt Polycyclokautschuk zurück. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man von Anfang an im Vakuum dest. Die pyrogene Zers. des Polycyclokautschuks vollzieht sich (wie im vorst. Ref.) erst bei 350—400° u. liefert hauptsächlich hochsd. cycl. KW-stoffe, in denen Dipenten nicht nachgewiesen werden kann. — Die pyrogene Zers. des Kautschuks ergibt demnach bei jeder Arbeitsweise, wenn man die Dest. zu Ende führt, 90—95% Destillat, zusammengesetzt aus den Spaltprodd. des Kautschuks u. Cyclokautschuks. Man hat sich vorzustellen, daß die Makromolekeln des Kautschuks gespalten werden, große Bruchstücke mit 20—50 Moll. Isopren in den beständigen Polycyclokautschuk übergehen, kleinere Stücke zu Isopren, Dipenten, Sesquiterpenen zerfallen. Die reichliche B. von Dipenten kann noch nicht hinreichend erklärt werden. (Helv. chim. Acta 9. 549—57. Zürich, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

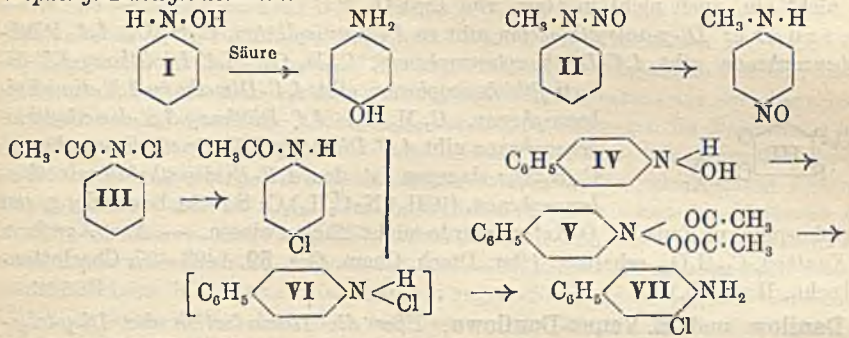
Harold Ainsworth Harrison, *Unsymmetrisch substituierte Dinitro- und Diaminoderivate in der Stilben- und Tolanreihe.* II. *Die Art der Wasseraddition an 3,4'-Dinitro- und -Diaminotolan.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **1926**. 577; C. **1926**. I. 3227.) Ähnlich wie a. substituierte Nitrogruppen im Stilben einen bestimmten Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Cl-Atome in der Seitenkette ausüben (l. c.), wirken auch a. substituierte Nitro- u. Aminogruppen in der Tolanreihe auf die Art der H_2O-Addition an die dreifache Bindung. *3,4'-Dinitrotolan* (I) (aus dem Dibromid oder Chlorid des 3,4'-Dinitrostilbens oder aus α-Chlor-4,3'-dinitrostilben mit alkoh. KOH) nimmt nur mit Schwierigkeiten H_2O auf u. bildet in schlechten Ausbeuten *3-Nitrophenyl-4-nitrobenzylketon* (II). Ebenso ist *3,4'-Diaminotolan* gegen H_2O träge u. nur bei einem Reduktionsvers. mit Zn u. HCl entstanden geringe Mengen *4-Aminophenyl-3-aminobenzylketon.* Hingegen liefert das Diacetylderiv. III mit konz. H_2SO_4 das Diacetylderiv. des Ketons IV, dessen Konstitution aus der Verschiedenheit von *3-Acetylaminophenyl-4-acetylaminobenzylketon* hervorgeht.



Versuche. 3,4'-Dinitrostilben liefert in Chlf. bromiert *3,4'-Dinitrostilbendibromid,* $C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$, α-Form aus Eg., F. 234°, β-Form F. 214°. Das Gemisch der Dibromide gibt in A. mit KOH erhitzt *3,4'-Dinitrotolan,* $C_{14}H_8O_4N_2$, aus Eg. u. A., F. 173—174°, ll. in h. Bzl., Nitrobzl., Aceton u. Essigester, wl. in Eg. u. Chlf., swl. in Ä. u. PAe.; in konz. H_2SO_4 dunkelrote Lsg. Mit W. entsteht 3-Nitrophenyl-4-nitrobenzylketon vom F. 101°. Dinitrostilben gibt mit Zn u. HCl reduziert *3,4'-Diaminostilben,* $C_{14}H_{14}N_2$, aus A., F. 156°, *Hydrochlorid,* ll. in Essigester u. Aceton, wl. in A., Ä. u. Bzl., swl. in Chlf. u. PAe. *Diacetylderiv.,* $C_{18}H_{18}O_2N_2$, aus Methylalkohol, F. 226—227°. Die Red. des Diaminostilbens mit Na in A. führt zu *3,4'-Diaminodibenzyl,* aus verd. A., F. 73—75°, *Hydrochlorid, Diacetylderiv.,* $C_{18}H_{20}O_2N_2$, aus verd. A., F. 177°. 3,4'-Dinitrotolan liefert sehr vorsichtig mit Zn u. HCl reduziert *3,4'-Diaminotolan,* $C_{14}H_{12}N_2$, aus verd. A., F. 124—125°, ll. in A., Ä. u. Aceton, wl. in Bzl. u. Chlf., *Diacetylderiv.,* $C_{18}H_{16}O_2N_2$, aus Methylalkohol, F. 226°. Diacetyldiaminotolan (III) gibt in konz. H_2SO_4 $^1/_2$ Stde. bei 15° gehalten *4-Acetylaminophenyl-3-acetylaminobenzylketon,* $C_{18}H_{18}O_3N_2$ (IV), aus A., F. 204°, l. in A., verd. Eg. u. Essigester, swl. in Ä. Bei einem Reduktionsvers. des 3,4-Dinitrotolans mit Zn u. HCl entstand als Nebenprod. *4-Aminophenyl-3-aminobenzylketon,* $C_{14}H_{14}ON_2$, aus verd. A., F. 156°. Ferner aus dem entsprechenden Dinitroketon durch Red. bei 10° mit Zn u. HCl u. nachfolgender Acetylierung *3-Acetylaminophenyl-4-acetylaminobenzylketon,* $C_{18}H_{18}O_3N_2$, aus A., F. 184—186°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1232—39. Manchester, Univ.) Taube.

Frank Bell, Joseph Kenyon und **Percy Harry Robinson**, *Untersuchungen in der Diphenylreihe.* I. *Wanderungsreaktionen.* Vff. versuchen, durch Wanderungsreaktionen die räumliche Anordnung der zwei Phenylkerne im Diphenyl zu bestimmen. Unter der Annahme, daß die 4- u. 4'-Stellungen räumlich benachbart sind, sollte bei solchen Rkk., welche in einfachen Benzolderivv. p-Wanderung auslösen, eine Verschiebung von 4- nach 4'- erfolgen. Im Falle der Rkk. I, II u. III tritt jedoch in der Diphenylreihe bei II Zers. ,bei I u. III Wanderung nach der 3-Stellung ein. *4-Hydroxylaminodiphenyl* gibt in 10% H_2SO_4 bei 100° geringe Mengen einer Verb., welche wahr-

scheinlich als *4-Diphenyl-[4-amino-3-diphenyl]-amin*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3 : (C_6H_5) \cdot (NH_2)$, anzusprechen ist. Trockene äther. Lsgg. von 4-Hydroxylaminodiphenyl geben mit HCl zunächst das *Hydrochlorid* u. beim Erwärmen 4-Azoxydiphenyl. In alkoh. Lsg. entsteht mit HCl fast quantitativ 4-Azoxydiphenyl neben einer sehr geringen Menge einer Cl-haltigen Verb. vom F. 69°. Mit Acetylchlorid entsteht *Diacetyl-4-hydroxylaminodiphenyl*, ebenso beim Erwärmen in Essigsäureanhydrid. Mit konz. HCl entsteht eine Chlorobase, welche ihrerseits ein Monoacetylderiv. vom F. 146° liefert. Die Verhältnisse lassen sich durch IV—VII veranschaulichen. Ferner *4-Methylaminodiphenyl, 4-Nitrosomethylaminodiphenyl, 4-Diazomethylaminodiphenyl* u. *Diphenyl-4-acetylchloramin.*



Versuche. 4-Nitrodiphenyl gibt in Ä. mit amalgamiertem Al reduziert *4-Hydroxylaminodiphenyl*, $C_{12}H_{11}ON$ (IV), aus Bzl., F. 152—154°, Wiedererstarren u. F. 188—190°; in konz. H_2SO_4 pflaumenrote Färbung. *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{11}ON \cdot HCl$; 30 Min. zum Schmelzen erhitzt entstehen 4-Azodiphenyl, 4-Azoxydiphenyl u. 4-Aminodiphenyl. Mit 10% H_2SO_4 entsteht eine *Verb.* $C_{24}H_{20}N_2$ vom F. 156° (s. o.). 4-Hydroxylaminodiphenyl gibt in Essigsäureanhydrid gel. *Diacetyl-4-hydroxylaminodiphenyl*, $C_{16}H_{15}O_3N$ (V), aus A., F. 119°. Mit konz. HCl die *Chlorobase* $C_{12}H_{10}NCl$, aus verd. A., F. 69°, *Acetylderiv.*, $C_{14}H_{12}ONCl$, aus A., F. 146°. Aus 4-Nitrodiphenyl durch Red. *4-Aminodiphenyl*, F. 52—53°. *4-Hydrazodiphenyl*, F. 167—169°, u. *4-Azoxydiphenyl*, F. 212°. Aus letzterem durch Dest. mit Fe-Feile *4-Azodiphenyl*, F. 249°. 4-Acetylaminodiphenyl gibt in Xylol mit Na u. CH_3J erhitzt u. die Acetylgruppe durch KOH verseift *4-Methylaminodiphenyl*, F. 38°, Kp.$_{20}$ 198—202°, *Nitrosamin*, $C_{13}H_{12}ON_2$, aus A., F. 116°. Durch Kochen der Nitrosamins mit HCl das *Hydrochlorid* der *sek. Base* $C_{13}H_{13}N \cdot HCl$, *Acetylderiv.*, F. 118—119°, *p-Toluolsulfonylderiv.*, $C_{20}H_{19}O_2NS$, aus A., F. 128°. Ferner *Toluolsulfonyl-4-aminodiphenyl*, $C_{19}H_{17} \cdot O_2NS$, aus A., F. 160°. Als Nebenprod. der Herst des Nitrosamins (s. o.) entsteht *4-Diazomethylaminodiphenyl*, $C_{25}H_{21}N_3$, aus Bzl., Zers. bei 187°. 4-Acetylaminodiphenyl liefert fein verteilt mit K-Bicarbonat u. Na-Hypochlorit *Diphenyl-4-acetylchloramin*, $C_{14}H_{12}ONCl$, aus Chlf. + PAe., F. 127°, bei 160° Umlagerung zu 3-Chlor-4-acetylaminodiphenyl. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1239—47. Battersea, Polytechn.) TAUBE.

Alexander Schönberg und **Helgo Krüll**, *Über die Einwirkung von Triäthylphosphin und Triäthylphosphinperoxyd auf Thioketone.* IV. Mitt. *Über organische Schwefelverbindungen.* (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1793; C. **1925**. II. 2154.) Thioketone setzen sich mit Triäthylphosphin selbst bei seinem Kp. (128°) unter Luftabschluß nicht um, in Ggw. von Luft-O, beim Durchleiten von trockner Luft durch die blaue bezw. grüne Lsg. der Thioketone in sd. Toluol + Triäthylphosphin tritt Entfärbung ein u. B. des entsprechenden O-Ketons neben *Triäthylphosphinsulfid* u. *Triäthylphosphinoxyd* nach Gleichung I. Der Mechanismus der Einw. von Triäthylphosphin u. Luft-O auf Thioketone vollzieht sich anscheinend so, daß sich das nach

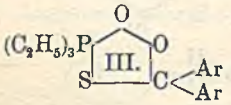
Gleichung II gebildete *Triäthylphosphinperoxyd* mit dem Thioketon unter B. eines Additionsprod. III umsetzt, das in Triäthylphosphinsulfid, das entsprechende O-Keton

$$\text{I.}\quad {}^{Ar}_{Ar}\!>\!C:S + 2(C_2H_5)_3P + O_2 \longrightarrow {}^{Ar}_{Ar}\!>\!C:O + (C_2H_5)_3P:O + (C_2H_5)_3P:S;$$

$$\text{II.}\quad (C_2H_5)_3P + O_2 \longrightarrow (C_2H_5)_3P\!<\!{}^{O}_{O};\quad (C_2H_5)_3P\!<\!{}^{O}_{O} + (C_2H_5)_3P \longrightarrow (C_2H_5)_3P:O.$$

u. O zerfällt; letzterer reagiert als O_2 nach II mit Triäthylphosphin unter Neubildung von Triäthylphosphinperoxyd. — Triäthylphosphinoxyd, das aus dem Peroxyd mit überschüssigem Triäthylphosphin in der Wärme entsteht (vgl. II), wirkt auf Thioketone nicht ein, auch nicht in Ggw. von Luft-O.

Versuche: *Di-p-anisylthioketon* gibt so *Di-p-anisylketon*, $C_{15}H_{14}O_3$, *4,4'-Diäthoxythiobenzophenon* gibt *4,4'-Diäthoxybenzophenon*, $C_{17}H_{18}O_3$, *4,4'-Dimethoxy-3,3'-dimethylthiobenzophenon* gibt *4,4'-Dimethoxy-3,3'-dimethylbenzophenon*, $C_{17}H_{18}O_3$, *4,4'-Diäthoxy-3,3'-dimethylthiobenzophenon* gibt *4,4'-Diäthoxy-3,3'-dimethylbenzophenon*, $C_{19}H_{22}O_3$; dagegen ist das *4,4'-Bisdimethyldiaminothiobenzophenon*, $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:S$ recht beständig gegen Triäthylphosphin u. Luft-O; O-Keton wurde nicht nachgewiesen. — Aus *Xanthion* wurde *Xanthon*, $C_{13}H_8O_2$, erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1403—07. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) BUSCH.



S. Danilow und **E. Venus-Danilowa**, *Über die Isomerisation des Di-p-tolylacetaldehyds in p-Desoxytoluoin.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 428—38. — C. **1926**. II. 201.) BIKERMAN.

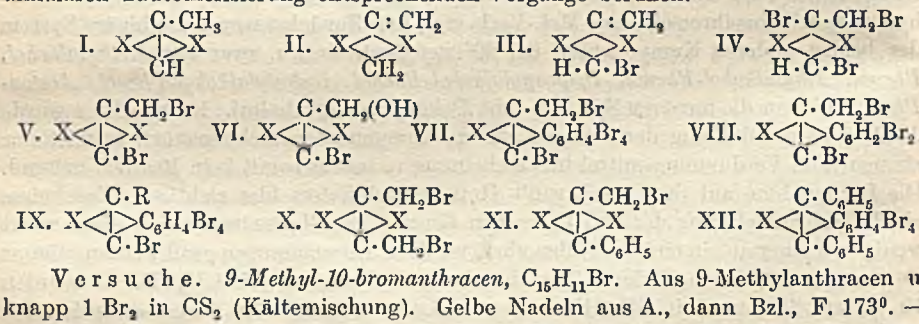
Alexander St. Pfau und **Alfred Ofner**, *Über den Einfluß der Lösungsmittel auf die Bildung der Methylnaphthylketone.* Nach CHOPIN (F. P. 536 257; C. **1922**. IV. 1139, ferner Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 610; C. **1924**. II. 625) sollen aus Naphthalin, CH_3COCl u. $AlCl_3$ in Lg. *Methyl-α-* u. *-β-naphthylketon* in etwa gleichen Mengen, in $C_6H_5NO_2$ hauptsächlich β-, in C_6H_5Br hauptsächlich α-, in C_6H_5Cl u. CS_2 nur α-Keton entstehen. Aber einmal ist die von CHOPIN vorgenommene Trennung der Ketone durch Dest. wegen des geringen Kp.-Unterschieds unzulässig, u. dann widersprechen die Angaben über den Geruch der Tatsache, daß α-Derivv. des Naphthalins meist geruchlos sind. Eine Nachprüfung, bei welcher die Trennung mittels der Pikrate — das des fl. α-Ketons ist wl. — bewirkt wurde, ergab denn auch, daß das β-Keton immer in erheblicher Menge gebildet wird, in CS_2 35, C_6H_5Cl 57—59, $C_6H_5NO_2$ 88—90%. — Als Beispiel wird ein Vers. in C_6H_5Cl angegeben. Das durch Vakuumdest. gewonnene Rohprod. wird in A. mit Pikrinsäure versetzt. Das α-Pikrat (F. 118°) fällt fast rein aus, die Mutterlauge gibt nach Einengen β-Pikrat (F. 82°). Die Salze werden mit Soda zerlegt. α-Keton riecht ganz schwach, β-Keton (aus Xylol, F. 54°) sehr stark. — Vff. haben schließlich noch die Oxime beider Ketone der BECKMANNSCHEN Umlagerung unterworfen, welche sehr glatt verläuft. (Helv. chim. Acta **9**. 669—71. Genf-Vernier, Lab. d. Fa. GIVAUDAN & Co.) LINDENBAUM.

Georg Weißenberger, **Richard Henke** und **Eugen Sperling**, *Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen.* XVII. *Das Verhalten des Dekahydronaphthalins.* (XVI. vgl. Monatshefte f. Chemie **46**. 471; C. **1926**. I. 2792.) *Naphthalin* vermag gegenüber einer Anzahl organ. Verbb. ein Restfeld geltend zu machen, desgl. das einseitig hydrierte *Tetrahydronaphthalin*; der Sitz dieses Restfeldes ist vermutlich in dem unhydrierten Anteil des Naphthalinkernes zu suchen. Um diese Anschauung zu prüfen, wurden Systeme mit *Dekahydronaphthalin* der Unters. unterworfen, u. zwar mit *n-Hexan, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol, Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Äthyläther, Aceton, Essigsäuremethylester, Essigsäureäthylester, Essigsäureisopropylester, Essigsäure-*

isobutylester. — Die Best.-Methoden wurden unverändert beibehalten, die Arbeitstemp. war 20°. Dampfdruck des reinen Dekahydronaphthalins bei 20° = 0,6 mm Hg. Da in einem binären System der Partialdruck jeder der beiden Komponenten herabgedrückt ist, mußte der Dampfdruck des Dekahydronaphthalins in allen zu untersuchenden Systemen kleiner sein als diese Zahl u. war daher gegenüber dem Dampfdruck der zweiten Komponente zu vernachlässigen. Neu bestimmt wurde der Dampfdruck von Isopropylalkohol (bei 20° 41,2 mm Hg) u. für Essigsäureisopropylester (62,4 mm Hg). — Zur Berechnung der Dampfdruckkurven nach van Laar ist die Kenntnis der van der Waalsschen Konstanten notwendig, die für Dekahydronaphthalin neu bestimmt wurden; $D.^{20}_4$ 0,8865; $D.^{30}_4$ 0,8772; daraus ergibt sich a = 19,96 l-Atmosphären u. b = 0,1265 l; die spezif. Wärme ergab zwischen 20 u. 50° 0,3879. Die Ergebnisse der Messungen sind aus den Tabellen im Original zu ersehen; aus ihnen geht hervor, daß das Dekahydronaphthalin kein oder höchstens nur ein ganz schwaches Restfeld besitzt; durch die Aufhebung aller Doppelbindungen im Naphthalin ist also das Restfeld fast vollständig zum Verschwinden gebracht; nur gegenüber dem Chlf. bleibt noch eine geringe Affinitätsäußerung bestehen, die jedoch kaum meßbar ist. Die gebildete Verb. ist unter den Versuchsbedingungen schon bei Molbruch 0,4 zu 99,43% dissoziiert. Den negativen Abweichungen von der van Laarschen Kurve, nach denen auch in anderen Systemen noch schwache Restfeldäußerungen vorhanden wären, ist keine Bedeutung beizulegen, da gegen die Heranziehung der van Laarschen Kurve in diesen Fällen Bedenken bestehen. — Um zu prüfen, ob die negativen Abweichungen gegen die van Laarsche Kurve den Äußerungen eines Restfeldes zuzuschreiben sind oder nicht, wurden ternäre Systeme untersucht, als deren dritte Komponente eine Substanz gewählt war, die mit der Gegenkomponente des Dekahydronaphthalins ihrerseits eine Mol.-Verb. eingeht. Zunächst wurde das binäre System der beiden anderen Komponenten bei 20° neu bestimmt, u. zwar von *Methylalkohol, Phenol, Äthylalkohol-Phenol, Isopropylalkohol-Phenol, Isobutylalkohol-Phenol, Aceton-Phenol,* sodann die ternären Systeme (mit Dekahydronaphthalin). Durch dieses wurde die Verbindungsbildung der anderen beiden Komponenten nicht gestört, es tritt nur als neutrales Verdünnungsmittel in Erscheinung u. macht somit kein Restfeld geltend. Die Bezugnahme auf die Raoult-van't Hoff-Formel liefert hier richtigere Ergebnisse als die Zugrundelegung der van Laarschen Kurve. Im allgemeinen weicht diese recht wenig von jener ab; in einigen Fällen aber, wo diese Abweichungen groß werden, nimmt sie einen unmöglichen Verlauf, besonders bei den Systemen mit CH_3OH. Es wurden 10 weitere Systeme mit CH_3OH nach van Laar berechnet, u. dabei offensichtlich unzutreffende Resultate erhalten. Eine der Hauptursachen ist zweifellos die Assoziation des CH_3OH. Die einfache Formel von Raoult-van't Hoff führt in keinem Fall zu einem mit dem Experiment unvereinbaren Resultat. — Das von Vff. festgestellte allgemeine Verh. des Dekahydronaphthalins stimmt mit der Angabe von Leroux (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 674 [1904]) überein. (Monatshefte f. Chemie **46**. 483—97. Wien, Univ.) Busch.

Edward de Barry Barnett und **Marcus Aurelius Matthews**, *Über Alkylanthracene und „Transannularlautomerie“.* Die bekannte Tautomerie des Anthranols u. Anthrons sowie des Anthramins u. seiner Iminform, welche auf der Wanderung eines H quer über den Ring hinweg beruht, bezeichnen Vff. als *„Transannularlautomerie“.* Es war nicht unwahrscheinlich, daß sich ein ähnlicher Vorgang auch bei den *meso-Alkylanthracenen* wiederfinden würde, z. B. beim 9-Methylanthracen im Sinne der Formeln I u. II. ($X = C_6H_4$). Diese Annahme hat sich in der Tat als zutreffend erwiesen. Alle meso-Alkylanthracene reagieren sehr leicht mit Br. Im ersten Stadium entstehen immer *9-Alkyl-10-bromanthracene,* erkenntlich an der Unfähigkeit zur B. quartärer Salze mit Pyridin. Das 9-Methylderiv. liefert bei weiterer Bromierung Verb. V., deren Konst. aus der Oxydation zu Anthrachinon, der B. eines M o n o pyri-

diniumsalzes u. der Überführung in VI. folgt. Da direkte Bromierung im CH_3 als ausgeschlossen gelten darf, bleibt nur der Weg über III. (transannulare Tautomerisierung) u. IV. übrig. Bei noch energischerer Bromierung bildet sich das *Tetrabromid* VII., dessen Konst. sich daraus ergibt, daß das durch Einw. von sd. alkoh. KOH entstehende braune Prod. (wahrscheinlich VIII., nicht zu reinigen) von CrO_3 in Eg. zu 2,3-Dibromanthrachinon oxydiert wird. — Die anderen untersuchten 9-Alkylanthracene lieferten keine Anhaltspunkte für das Eintreten transannularer Tautomerisierung, indem sie bei energ. Bromierung in die *Tetrabromide* IX. übergehen. Letztere werden von sd. alkoh. KOH in *9-Alkyl-2,3,10-tribromanthracene* übergeführt u. diese wieder zu 2,3-Dibromanthrachinon oxydiert. — Sodann wird durch Synthese bewiesen, daß der von Anschütz (Liebigs Ann. **235**. 305 [1886]) als *9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen* beschriebene KW-stoff in Wirklichkeit *9,10-Dimethylanthracen* ist, was auch dem hohen F., der B. eines Pikrats u. der von Scholl u. Seer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 330; C. **1922**. I. 1404) erwiesenen leichten Dehydrierbarkeit des Dihydroanthracens durch $AlCl_3$ durchaus entspricht. Das Dibromsubstitutionsprod., von Anschütz als *9,10-Dimethyl-9,10-dibromdihydroanthracen* aufgefaßt, ist jetzt nach X. zu formulieren, da es zu Anthrachinon oxydiert wird u. ein Dipyridiniumsalz liefert. X. bildet sich wieder — analog V. — infolge transannularer Tautomerisierung, welche in diesem Falle zweimal eintritt. X. ist stabil gegen Br u. gibt auch bei energ. Einw. kein Tetrabromid. — Das *9-Methyl-10-phenylanthracen* schließt sich dem vorigen Beispiel an, indem es zu XI. bromiert wird. Mehr Br bewirkt Verharzung. — *9,10-Diphenylanthracen* schließlich liefert ein *Tetrabromid*, wahrscheinlich XII. — Auch die Halogenierung des Toluols u. ähnlicher Verbb. im CH_3 dürfte auf einem der transannularen Tautomerisierung entsprechenden Vorgange beruhen.



Versuche. *9-Methyl-10-bromanthracen*, $C_{15}H_{11}Br$. Aus 9-Methylanthracen u. knapp 1 Br_2 in CS_2 (Kältemischung). Gelbe Nadeln aus A., dann Bzl., F. 173°. — *ω,10-Dibrom-9-methylanthracen*, $C_{15}H_{10}Br_2$ (V.). Ebenso mit der doppelten Menge Br. Gelbe Nadeln aus CS_2, F. 200°. *Pyridiniumsalz*, $C_{20}H_{15}NBr_2$, F. 232° (Zers.). — *ω-Acetoxy-9-methyl-10-bromanthracen*, $C_{17}H_{13}O_2Br$. Aus V. mit Na-Acetat in sd. Eg. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 167°. — *ω-Oxy-9-methyl-10-bromanthracen*, $C_{15}H_{11}OBr$ (VI). Aus dem vorigen mit sd. alkoh. KOH. Gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 229° nach Dunkelfärbung bei 200°. — *ω,10-Dibrom-9-methylanthracentetrabromid*, $C_{15}H_{10}Br_6$ (VII.). Aus 9-Methylanthracen u. $4Br_2$ in CS_2. Nadeln aus Bzl.-Leichtbzn., F. 140° (Zers.). — *9-Äthyl-10-bromanthracen*, $C_{16}H_{13}Br$. Darst. analog. Gelbe Nadeln aus A., F. 104°. — *Tetrabromid*, $C_{16}H_{13}Br_5$ (nach IX.), Nadeln aus Bzl.-Leichtbzn., F. 177° unter Gasentw. — *9-Äthyl-2,3,10-tribromanthracen*, $C_{16}H_{11}Br_3$, gelbe Nadeln aus Pyridin, dann Eg., F. 169°. — *9-Isopropylanthracen*, $C_{17}H_{16}$. Aus Anthron u. i-C_3H_7MgBr in Ä. Aus CH_3OH, F. 76°, blau fluoreszierend. — *10-Bromderiv.*, $C_{17}H_{15}Br$, gelbliche Nadeln aus A., F. 97°. — *Tetrabromid*, $C_{17}H_{15}Br_5$ (nach IX.), Nadeln, F. 163° (Zers.). — *9-Isopropyl-2,3,10-tribromanthracen*, $C_{17}H_{13}Br_3$, gelbe Nadeln aus Pyridin oder Eg., F. 210°. — *9-Isoamyl-10-bromanthracentetrabromid*, $C_{19}H_{19}Br_5$ (nach IX.), Nadeln aus Bzl.-Leichtbzn., F. 162° (Zers.). — *9-Isoamyl-2,3,10-tribromanthracen*, $C_{19}H_{17}Br_3$, seidige Nadeln aus Eg. oder Pyridin, F. 121°. — *9,10-Dimethylanthracen*, $C_{16}H_{14}$. Aus 9-Methylanthron u. CH_3MgJ

in sd. Ä. Gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 181°. *Pikrat*, violettrot, F. 175—176° (Zers.). — *ω,ω'-Dibromderiv.*, $C_{16}H_{12}Br_2$ (X.), gelbe Nadeln aus Bzl., bei 315° Dunkelfärbung, kein F. *Dipyridiniumsalz*, $C_{26}H_{22}N_2Br_2$, gelbliche Nadeln aus A.-Ä., beim Erhitzen Zers. *Pikrat*, $C_{38}H_{26}O_{14}N_8$, aus W., F. 247° (Zers.), swl. in W. — *9-Methyl-10-phenylanthracen*, $C_{21}H_{16}$. Aus 9-Methylanthron u. C_6H_5MgBr oder (weniger gut) aus 9-Phenylanthron u. CH_3MgJ. Blaßgelbe Tafeln aus Eg. (+ etwas Acetanhydrid), dann A.-Methyläthylketon, F. 112°. — *ω-Bromderiv.*, $C_{21}H_{15}Br$ (XI.), gelbe Nadeln aus Bzl.-Leichtbzn., F. 177°. — *9,10-Diphenylanthracen.* Aus 9-Phenylanthron u. C_6H_5MgBr. Krystalle aus Pyridin-Acetanhydrid, dann Bzl., F. 241—243°. — *Tetrabromid*, $C_{26}H_{18}Br_4$ (XII.), Krystalle aus Bzl.-Leichtbzn., F. 160° unter Gasentw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1429—38. London, Sir John Cass Techn. Inst.) Lindenbaum.

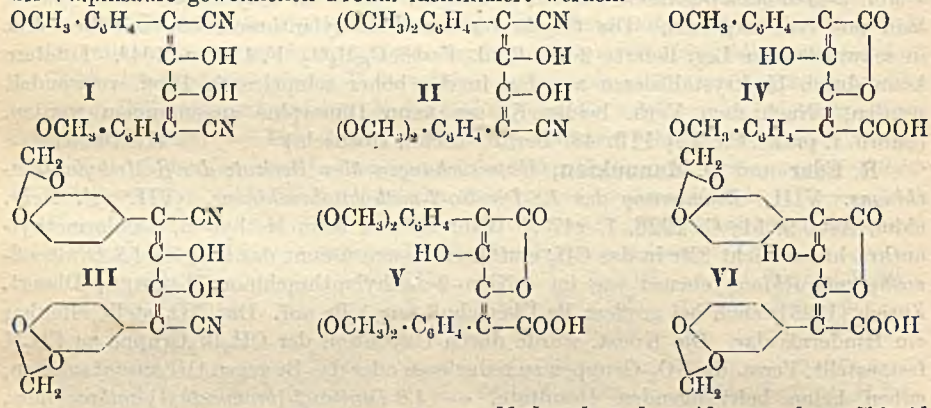
A. Schaarschmidt und **H. Lewyeff**, *Über Schwefelungs- und Oxydationsprodukte von Methylanthrachinonen.* Vff. versuchten, die Konst. des S-haltigen Küpenfarbstoffs „*Cibanon-Orange R*" (D. R. P. 209 232) aufzuklären. Die Analyse ergab, daß auf 1 Mol. *2-Methylanthrachinon* 1 Atom S kommt. Red.- u. Oxydationsverss. ergaben kein positives Ergebnis. Die Oxydation des 2-Methylanthrachinons mit Persulfat in schwefelsaurer Lsg. lieferte 2 alkaliunl. *Verbb.* $C_{15}H_8O_2$, F. 172° u. 164°. Letztere kann durch Umkrystallisieren aus Eg. in das höher schmelzende Prod. verwandelt werden. Nach dem Verh. beider Körper kann Dimorphie angenommen werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 48. Berlin, Techn. Hochsch.) Kindscher.

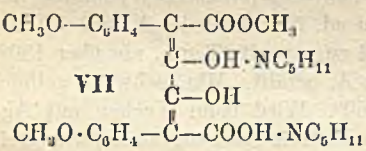
R. Eder und **O. Manoukian**, *Untersuchungen über Derivate des β-Methylanthrachinons.* VIII. *Bromierung des 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinons.* (VII. vgl. Helv. chim. Acta **9**. 51; C. **1926**. I. 2470.) Während sich beim Methyl- u. 1-Chlormethylanthrachinon leicht 2Br in das CH_3 einführen lassen, nimmt das CH_3 im *1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon* ebenso wie im 1-Nitro-2-methylanthrachinon (Locher, Dissert. Zürich [1925]) auch bei großem Br-Überschuß nur 1 Br auf. Das NO_2 stellt offenbar ein Hindernis dar. Die Konst. wurde durch Oxydation der CH_2Br-Gruppe zu CO_2H festgestellt. Verss., die NO_2-Gruppen zu reduzieren oder das Br gegen OH auszutauschen, gaben keine befriedigenden Resultate. — *1,8-Dinitro-2-[brommethyl]-anthrachinon*, $C_{15}H_7O_6N_2Br$. Dinitromethylanthrachinon wird in sd. Nitrobenzol gel., auf 170° abgekühlt, sehr langsam Lsg. von Br in Nitrobenzol zugetropft (Temp. nie über 180°!), noch einige Stdn. bei dieser Temp. belassen, mit A. gefällt. Mkr. schwach gelbliche Prismen aus Eg., Xylol, Nitrobenzol, F. 249—250°. Wird beim Kochen mit Ag_2O nicht verändert, während alkoh. NaOH schon das Br-freie Ausgangsmaterial angreift. Mit K-Acetat in sd. Eg. entstehen sehr wenig rote Kryställchen. Toluolsulfamid greift auch die NO_2-Gruppen an. Red. vor der Verseifung führt zu Br-freien, nicht krystallisierenden Prodd. Mit konz. H_2SO_4 entstehen dunkelviolette, in Soda tiefviolett l. Prodd., vielleicht eine 1-Amino-3-brom-8-nitroanthrachinon-2-carbonsäure (vgl. Locher l. c.). — *1,8-Dinitroanthrachinon-2-carbonsäure.* Nach D. R. P. 229394 in die Lsg. des vorigen in sd. 70%ig. HNO_3 langsam CrO_3 eintragen, längere Zeit kochen, mit W. fällen. F. 291—292°. Wurde zum Vergleich aus 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon nach demselben Verf. dargestellt. (Helv. chim. Acta **9**. 676—78.) Lindenbaum.

R. Eder und **O. Manoukian**, *Untersuchungen über Derivate des β-Methylanthrachinons.* IX. *Über die Einwirkung von Sulfit auf 1,5- und 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Da nach Fierz-David (D. R. P. 399741; C. **1924**. II. 1514) 1-Nitro-2-methylanthrachinon von Sulfit nicht in die entsprechende Sulfonsäure übergeführt, das NO_2 also durch das benachbarte CH_3 geschützt wird, haben Vff. das Verh. des *1,5-* u. *1,8-Dinitro-2-methylanthrachinons* gegen sd. Sulfitlsg. untersucht. Während das 1,8-Deriv. in einigen Stdn. gel. wird, bleibt das 1,5-Deriv. auffallenderweise unangegriffen. Man kann dies Verh. vorteilhaft benutzen, um aus dem Dinitrierungsgemisch (vgl. 4. Mitt.) das 1,5-Deriv. rein zu isolieren. So lieferten 4 g Gemisch nach 8—10-std. Kochen mit 20%ig. Sulfitlsg. 3 g 1,5-Deriv. vom F. über 325°. Aus

Eg., F. 330—345° (Zers., je nach Schnelligkeit des Erhitzens). (Helv. chim. Acta 9. 679. Zürich, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

Arnaldo Piutti und **F. P. Mazza**, *Synthesen einiger Oxyalkylderivate der Vulpinsäure.* Für die Herst. von Oxyalkylderivv. der *Vulpinsäure* benutzten Vff. die Synthese von Volhard (Liebigs Ann. 282. 1), indem sie statt vom Benzylcyanid vom *Methoxybenzyl-*, *Veratryl-* u. *Piperonylcyanid* ausgingen u. diese Verbb. mit *Diäthyloxalat* bei Ggw. von Na-Äthylat in Rk. brachten. Die dabei entstandenen Dinitrile I, II, III gaben bei Verseifung mit verd. H_2SO_4 oder HCl die Pulvinsäuren IV, V u. VI u. die drei Lactone, die mit methylalkoh. KOH die entsprechenden Methylester bildeten. Die substituierten Pulvin- u. *Vulpinsäuren* sind gut krystallisierte, gelbe, sehr stabile Verbb. von eigentümlichem, reizendem Geruch, l. in A., Ä., Bzl., ll. in Chlf., Essigester, wl. in W. Von den substituierten Vulpinsäuren wurden die Benzoyl- u. Acetylderivv. sowie die Piperidinsalze hergestellt. Doch konnte keine dieser Verbb. mit den von Vff. früher bei Unters. der Flechte Lepraria Chlorina (Sand in Taufers) gleichzeitig mit der Vulpinsäure gewonnenen Prodd. identifiziert werden.





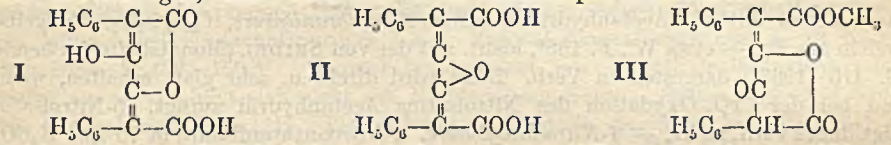
Methoxybenzylcyanid, aus dem Chlorid mit KCN, Tafeln, F. 68°. — *Dimethoxydiphenylketipinsäuredinitril*, I, aus vorstehender Verb., Na-Äthylat u. wasserfreiem Diäthyloxalat, aus Nitrobenzol gelbes Krystallpulver, bei 190° Bräunung, F. 250° unter Zers., unl. in W., wl. in Essigsäure. — *Dimethoxypulvinsäuredilacton* aus vorst. Verb. mit 50%ig. H_2SO_4, gelbe Substanz. — *Dimethoxypulvinsäure* (IV), aus vorst. Verb. mit 5%ig. Na_2CO_3, aus A. gelbe Tafeln, F. 195°. — *Dimethoxypulvinsäuremethylester* (*Dimethoxyvulpinsäure*) aus Dimethoxypulvinsäuredilacton mit methylalkoh. KOH, aus A. + Essigester gelbe Blättchen, F. 121°, l. in A., Bzl., ll. in Aceton, Chlf. — *Piperidinsalz* (VII), gelbe Nädelchen, F. 98°. — *Acetylderiv.* mit $(CH_3COO)_2$, aus Essigsäure schwach gelbe Krystalle, F. 111°. — *Benzoylderiv.*, gelblichweiße Krystalle aus Essigsäure u. darauf aus A., F. 151°.

Veratrylcyanid, $Kp._{15}$ 232—235°. — II, aus vorst. Verb. wie bei der entsprechenden Dimethoxyverb., aus Essigsäure u. Amylalkohol mikrokrystall. Pulver, F. 204°. — *Tetramethoxypulvinsäuredilacton.* — *Tetramethoxypulvinsäure* (V), dunkelgelbe Tafeln aus CH_3OH, F. 160°, l. in den gewöhnlichen Lösungsmm., wl. in Ä. u. PAe. — *Methylester* (*Tetramethoxyvulpinsäure*), citronengelbe Schuppen, F. 97°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. — *Piperidinsalz* aus A. durch Fällung mit Ä., F. 93°. — *Acetylderiv.*, gelbliche Nadeln aus A., F. 103°. — *Benzoylderiv.*, seidenglänzende Nadeln aus Essigsäure, F. 134°.

Piperonylcyanid, aus dem *Chlorid* in absol. alkoh. Lsg. mit reinem, trocknem KCN,

Kp. (im Kathodenvakuum) 180—190°. — III, kleine gelbe Krystalle aus Anilin, F. 225° unter Zers. — *Dimethylentetroxypulvinsäuredilacton* aus vorst. Verb. mit 30%ig. HCl. — *Dimethylentetroxypulvinsäure* (VI), gelbbraune Tafeln abwechselnd aus A. u. Essigester, F. 167°. — *Methylester* (*Dimethylentetroxyvulpinsäure*), glänzende gelbe Blättchen aus Essigsäure, F. 103°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. — *Piperidinsalz*, gelbliche Nädelchen, F. 101°. — *Acetylderiv.*, F. 122°. — *Benzoylderiv.* (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **31**. 148—55. 1925. Neapel, Univ.) Lehmann.

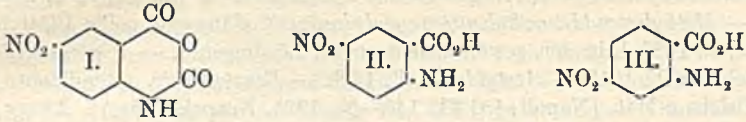
Franc. Paolo Mazza, *Konstitution und physikalische Eigenschaften der Vulpinsäure.* Die Konst. der *Vulpinsäure* ist durch die Synthese von Volhard (vgl. voriges Ref.) nicht geklärt, da der Austritt von 1 Mol. H_2O sowohl zwischen einer Carboxyl- u. Hydroxyl-, als auch zwischen 2 Hydroxylgruppen vor sich gehen kann. Im ersten Falle ergibt sich die von Spiegel angenommene Struktur (I) einer Hydroxylactocarbonsäure, im zweiten Falle die von Volhard vertretene Glycidformel II. Eine endgültige Entscheidung für eine der beiden Formeln war noch nicht getroffen. Mit sehr reinen, aus Lepraria Chlorina gewonnenen Präparaten von Vulpinsäure wurden die Konst.-Beststs. vom Vf. fortgesetzt. Falls die sauren Eigenschaften von einem enol. OH abhängen, müßte man Derivv. der desmotropen Ketonformel III herstellen



können. Kryoskop. Mol.-Gew.-Beststs. in Bzl. ergaben den Wert 319,9 (berechnet 322), der zugunsten der Lacton- u. Ketonformel spricht, da die Hydroxylverbb. in Bzl. leicht polymerisieren. In Lsg. von CH_3OH ist die Vulpinsäure nicht dissoziiert; in wss. Lsg. verhält sie sich wie eine sehr schwache Säure, $K. = 49{,}4 \cdot 10^{-7}$ bei 25°. Für das Na-Salz ergibt sich die Differenz der Leitfähigkeiten $\Delta_{1024-32} = 18{,}6$. — *Monobenzoylderiv. der Vulpinsäure*, schwach gelbliche, seidenglänzende Nadeln aus CH_3OH, F. 171°. — *Phenylurethanderiv.*, mit Phenylisocyanat bei 165°, seidige, gelbe Nädelchen aus A., F. 237°. — Die B. dieser Verbb. beweist die Unmöglichkeit der Formel II. Das OH erleidet jedoch durch Einw. acylierender Reagenzien oder in alkal. Lsg. bei bestimmten Tempp. eine enol. Umwandlung, was durch B. des *Semicarbazons*, gelbe, mikrokrystallin. Verb., F. 175°, bestätigt wird. Die Best. der Mol.-Refr. in Lsgg. von A., Chlf., Bzl. ergab zwar etwas erhöhte Werte, die aber immer noch niedriger als die für die Enolform berechneten waren, während die Brühlsche Differentialmethode in alkoh. Lsg. von Na-Äthylat zu Werten führte, die mit der Enolform in Einklang zu bringen sind. In wss. Lsg. zeigte sich mit anwachsender Verdünnung ein Steigen der Mol.-Refr. Das Absorptionsspektrum in Chlf.-Lsg. (Ketoform) besteht aus zwei Banden, in Lsgg. von Na-Äthylat (Enolform) aus drei. In wss. Lsgg. zeigt sich mit steigender Verdünnung ein Anwachsen der Enolisierung; hier liegt ein allelotropes Gemisch beider Formen vor. Die DE. wurde nach der Drudeschen Methode bei einer Frequenz von $400 \cdot 10^6$ pro Sek. u. $\lambda = 73{,}8$ cm zu 3,79 bestimmt. Die Vulpinsäure zeigt keine anomale Absorption elektr. Wellen, enthält also in festem Zustand kein freies OH. Eine schwache Absorption zeigte sich nach Erwärmen auf eine Temp. 50° über den F. hinaus. Der Vulpinsäure ist also Formel I zuzuschreiben. Nur unter bestimmten physikal. Bedingungen (Temp.) oder bei Einw. OH-haltiger Lösungsmm. tritt teilweise Enolisierung ein. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **31**. 182—90. 1925. Neapel, Univ.) Lehmann.

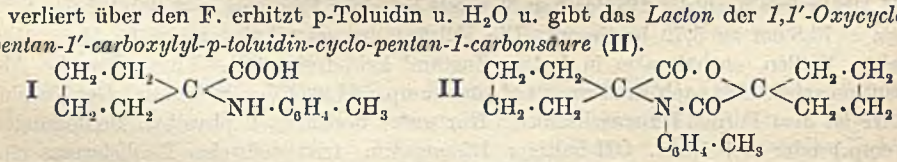
H. Rupe und **Leo Kersten**, *Über 5- und 6-Nitroisatin.* Für das schon von Baeyer dargestellte u. allgemein als *5-Nitroisatin* angesehene Nitrierungsprod. des Isatins vom F. 226—230° fehlt bisher der Konst.-Beweis. Vff. haben diese Lücke ausgefüllt, ebenso für das von Rupe u. Stöcklin (Helv. chim. Acta **7**. 566; C. **1924**. II.

39) dargestellte Isomere vom F. 244°. Die Auffassung des letzteren als *6-Nitroisatin* hat sich als richtig erwiesen. Vff. haben dasselbe Verf. benutzt, mit dem KOLBE das Isatin zur Isatosäure abgebaut hat.



Versuche. *5-Nitroisatosäureanhydrid*, $C_8H_4O_5N_2$ (I.). Aus BAEYERschem Nitroisatin u. CrO_3 in Eg. bei 50—70°, dunkelgrüne Lsg. mit W. verdünnen. Hellgelbe Schüppchen aus A., Nadelrosetten aus Eg., F. 244°. Liefert mit sd. konz. HCl (20 Stdn.) *5-Nitroanthranilsäure* (II.), gelbe Nädelchen aus A., F. 263°, womit die Konst. der BAEYERschen Verb. als *5-Nitroisatin* bewiesen ist. Bei dem Vers., II. durch Diazork. in die 5-Nitrosalicylsäure überzuführen, wurde CO_2 abgespalten u. *p-Nitrophenol* erhalten, ein weiterer Beweis für die Konst. des Nitroisatins. — *4-Nitroisatosäureanhydrid*, $C_8H_4O_5N_2$. Aus dem Nitroisatin von RUPE u. STÖCKLIN. Krystalle aus A., F. 245°. Wird von sd. konz. HCl noch langsamer zers. als obiges Isomere. Daher wurde mit konz. HCl u. Eg. $^1/_4$ Stde. gekocht. Erhalten *4-Nitroanthranilsäure* (III.), F. 264°. Diese liefert mit sd. Acetanhydrid *4-Nitroacetylanthranilsäure*, $C_9H_8O_5N_2$, blaßgelbe Nadeln aus Eg. + etwa W., F. 188°, ident. mit der von SEIDEL (Monatshefte f. Chemie **23**. 415 [1903]) dargestellten Verb. Diese wird direkt u. sehr glatt erhalten, wenn man bei der CrO_3-Oxydation des Nitroisatins Acetanhydrid zufügt. 5-Nitroisatin zeigt dieses Verh. nicht. — *4-Nitrosalicylsäure*. 4-Nitroanthranilsäure in 75%ig. H_2SO_4 diazotieren, dann kurz kochen. Aus verd. A., F. 235°. Wurde auch nach SEIDEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 4351 [1901]) dargestellt. Das Nitroisatin vom F. 244° ist also *6-Nitroisatin*. — Vff. teilen nebenbei mit, daß ihnen ebensowenig wie BORSCHE, WEUSSMANN u. FRITZSCHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1149; C. **1924**. II. 967) die Überführung der *Nitroisonitrosoacetanilide*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}N \cdot OH$ (*p-Deriv.*, F. 184°; *m-Deriv.*, F. 172°) in Nitroisatine nach dem Verf. von SANDMEYER gelungen ist. (Helv. chim. Acta **9**. 578—82. Basel, Univ.) LINDENBAUM.

Stephen Hellicar Oakeshott und **Sydney Glenn Preston Plant**, *Einige Reaktionen der 1-p-Toluidin-cyclo-pentan-1-carbonsäure. Eine neue Carbazolsynthese.* Die Carbazolsynthese von PLANT u. FACER (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2037; C. **1926**. I. 386), nach welcher aus 1-Anilino-cyclo-pentan-1-carbonsäure mit $NaOC_2H_5$ u. KOH Carbazol entsteht, kann entweder unter Öffnung des Cyclopentanringes u. B. des zweiten Benzolkernes des Carbazols mit Hilfe des Carboxyls verlaufen, oder das Carbazol entsteht ausschließlich aus der Anilinogruppe. Die Frage läßt sich am Beispiel der *1-p-Toluidin-cyclo-pentan-1-carbonsäure* (I) entscheiden, indem entweder *3-Methylcarbazol* oder *3,6-Dimethylcarbazol* entstehen muß. p-Toluidin u. Cyclopentanoncyanhydrin geben kondensiert *1-p-Toluidin-1-cyan-cyclo-pentan*, welches über das *Amid* I liefert. Hieraus entsteht mit KOH u. $NaOC_2H_5$ *3-Methylcarbazol*. I verliert über den F. erhitzt p-Toluidin u. H_2O u. gibt das *Lacton* der *1,1'-Oxycyclopentan-1'-carboxylyl-p-toluidin-cyclo-pentan-1-carbonsäure* (II).



Versuche. Aus Cyclopentanon u. p-Toluidin in Eg. mit KCN *1-p-Toluidin-1-cyan-cyclo-pentan*, $C_{13}H_{16}N_2$, aus PAe., F. 55°, *Nitrosamin*, aus Methylalkohol, F. 58°. Mit k. konz. H_2SO_4 entsteht bei 2-tägigem Stehen das *Amid*, aus verd. Methylalkohol, F. 120°. *Nitrosamin*, aus verd. Methylalkohol, F. 132°. Aus dem Amid durch Kochen mit konz. HCl *1-p-Toluidin-cyclo-pentan-1-carbonsäure*, $C_{13}H_{17}O_2N$ (I), aus Bzl. + PAe., F. 144°, *Nitrosamin*, F. 114° (Zers.). Beim Erhitzen über den F.

entsteht aus I das *Lacton* der *1,1'-Oxy-cyclo-pentan-1'-carboxylyl-p-toluidin-cyclo-pentan-1-carbonsäure*, $C_{19}H_{23}O_3N$ (II), aus PAc., F. 151°. Aus I mit KOH u. $NaOC_2H_5$ *3-Methylcarbazol* vom F. 207°, *Pikrat*, F. 179°. 3-Methylcarbazol entsteht ebenfalls durch Erhitzen einer Lsg. von 6-Methyltetrahydrocarbazol (aus p-Tolylhydrazin u. Cyclohexanon) mit S in reinem Chinolin. Ferner aus 4-Methyl-cyclo-hexanon u. p-Tolylhydrazin *4-Methyl-cyclo-hexanon-p-tolylhydrazon* u. hieraus mit verd. H_2SO_4 *3,6-Dimethyltetrahydrocarbazol*, $C_{14}H_{17}N$, aus PAc., F. 112°. Hieraus wie oben *3,6-Dimethylcarbazol*, F. 219°, *Pikrat*, F. 192°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1210 bis 1213. Oxford, Dyson Perrins Lab.) Taube.

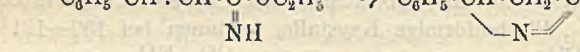
P. Pfeiffer und **O. Angern**, *Über eine Verbindung von Veronal mit Pyramidon.* II. (I. vgl. Pfeiffer, Ztschr. f. physiol. Ch. **146**. 98; C. **1925**. II. 1966.) Bei der B. der Molekülverb. aus *Pyramidon* u. *Veronal* (l. c.) spielt die $(CH_3)_2N$-Gruppe keine Rolle. Auch Acetylaminoantipyrin u. Antipyrin geben Molekularverbb. mit Veronal. Die Schmelzpunktskurve der Acetylaminoantipyrin-Veronal-Gemische zeigt ein Maximum bei den Molekulargemischen 1 : 1. Die Schmelzpunktskurve von Antipyrin u. Veronal besitzt auf dem vom reinen Veronal ausgehenden Ast einen Knick, der in Kombination mit der Lage der Auftaukurve die Existenz einer homogen schmelzenden Verb. 1 : 1 erkennen läßt. Die durch Zusammenschmelzen erhaltene Verb. aus 1 Mol. Acetylaminoantipyrin + 1 Mol. Veronal krystallisiert aus A. in Nädelchen vom F. 169—169,5°. Veronal krystallisiert aus Dimethylanilin unverändert wieder aus u. vereinigt sich nicht mit Michlerschem Keton. *Sarkosinanhydrid* bildet mit Veronal eine Verb. (I) . Plattenförmige Krystalle, beginnen bei 130—131° zu

$$\text{I}\quad CH_3\cdot N<\begin{matrix}CO-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>N\cdot CH_3,\qquad 2\,(C_2H_5)_2C<\begin{matrix}CO-NH\\CO-NH\end{matrix}>CO$$

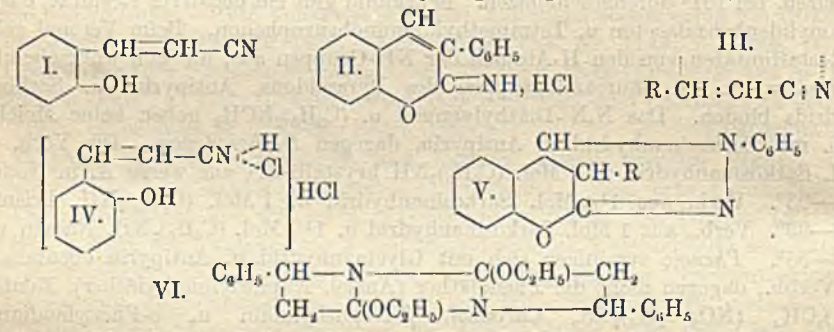
schmelzen, bei 151° durchgeschmolzen. Benzanilid gibt ein negatives Resultat, ebenso Cinnamylidenbenzalaceton u. Tetramethyldiaminobenzophenon. Beim Veronal gehen die Restaffinitäten von den H-Atomen der NH-Gruppen aus, die sich wahrscheinlich koordinativ an die Säureamidgruppen des Pyramidons, Antipyrins u. Sarkosinanhydrids binden. Das N,N'-Diäthylveronal u. $(C_6H_5)_2NCH_3$ geben keine Molekülverbb. mit Sarkosinanhydrid u. Antipyrin, dagegen *Diphenylamin*. Die Verb. aus 1 Mol. Sarkosinanhydrid u. 1 Mol. $(C_6H_5)_2NH$ krystallisiert aus wenig A. in Nadeln. F. 92—93°. Verb. aus $1^1/_2$ Mol. Sarkosinanhydrid u. 1 Mol. $(C_6H_5)_2NH$, Prismen. F. 92—93°. Verb., aus 1 Mol. Sarkosinanhydrid u. $1^1/_2$ Mol. $(C_6H_5)_2NH$, Nadeln vom F. 92—93°. *Phenole* vereinigen sich mit Glycinanhydrid u. Antipyrin ebenfalls zu Mol.-Verbb., dagegen nicht die Phenoläther (Anisol, Naphthylmethyläther), Menthol, $(C_6H_5)_3CH$, $(NO_2\cdot C_6H_4)_3CH$, Carbazol, β-Naphthylamin u. o-Phenylendiamin. Pyramidon ist indifferent gegen Benzimidazol. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 276—89. Bonn, Univ.) Guggenheim.

J. Houben und **E. Pfankuch**, *Über Iminolactone und Salze ungesättigter Nitrile.* Die Rk. von OH- u. CN-Gruppen unter dem Einfluß von Halogenwasserstoff, die bei primären u. sekundären Alkoholen u. Phenolen zur B. von Iminoäthern führt, findet auch statt, wenn beide Gruppen dem gleichen Mol. angehören u. das Hydroxyl in δ-Stellung zur CN-Gruppe steht. Unter intramolekularer Anlagerung u. Ringbildung entstehen *Imino-δ-lactone*. So führt die Einw. von HCl auf Ä.-Lsgg. von *Melilotsäurenitril, Cumarsäurenitril* (I) u. *α-Phenylcumarsäurenitril* zur B. der Chlorhydrate des *Iminomelilotins, Cumarimins* u. des *3-Phenylcumarimins* (II). Während sich das Iminomelilotinchlorhydrat mit W. äußerst leicht zersetzt, kommt dem Cumariminchlorhydrat, wohl infolge der Anwesenheit der Doppelbindung, eine auffallende Beständigkeit gegenüber W. u. Säuren selbst in der Wärme zu. Cumarsäurenitril zeigt ausgesprochene Halochromie. Das mit HCl entstehende Salz ist intensiv gelb gefärbt u. enthält 2 Moll. HCl auf 1 Mol. Nitril. Ähnliche Prodd. bilden sich mit HBr u. H_2SO_4. Ebenso reagieren *Methyläthercumarsäurenitril, p-Methoxy-*

zimtsäurenitril u. *Zimtsäurenitril*; letzteres bildet ein farbloses Monochlorhydrat. Nicht dagegen reagieren unter gleichen Bedingungen *Crotonnitril, Cinnamenylacrylsäurenitril, o-Chlor-* u. *o-Nitrozimtsäurenitril* u. *α-Phenylzimtsäurenitril.* Daraus läßt sich schließen, daß in dem System III das N-Atom dann über Restaffinitäten verfügt, die es zur Säureaddition befähigen, wenn R durch einen valenzbeanspruchenden Rest (Phenyl) ersetzt ist, der einen Teil der Restvalenzen des benachbarten C-Atoms bindet. Negative Substituenten in R verhindern die Salzbildung infolge Absättigung aller Restaffinitäten innerhalb des Moleküls, während Gruppen mit eigenen Restvalenzen (OH, OCH_3) dem Komplex als solchem die Möglichkeit zur Bindung eines weiteren Mols Säure geben (IV). Die Phenylhydrazone des Cumarins u. 3-Phenylcumarins geben mit Oxydationsmitteln die Knorrsche Pyrazolinrk., was zur Annahme der Formel V u. zur Bezeichnung als *Cumar-* bezw. *3-Phenylcumarpyrazolin* berechtigt. Das Cumarpyrazolin (Cumarinphenylhydrazon von Tiemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 1666 [1886]) existiert in zwei durch Farbe u. Krystallform verschiedenen Formen. — Die Einw. von HCl u. A. auf *Zimtsäurenitril* ergibt das Chlorhydrat des *Äthyl-α-iminocinnamyläthers.* Der freie Iminoäther dimerisiert sich zu einem isolierbaren Prod., dem Vf. die Konst. VI beilegt. Es entsteht durch intramolekulare Anlagerung der Iminogruppe an die Doppelbindung der Seitenkette, entsprechend der Pyrazolinumlagerung, u. nachfolgende Dimerisation oder Assoziation nach folgendem Schema:



Mit Mineralsäuren entstehen daraus die Salze des *β-Phenyl-β-aminopropionsäureesters,* die beim Kochen mit W. unter NH_3-Abspaltung *Zimtsäureester* geben.

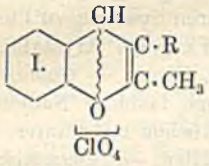


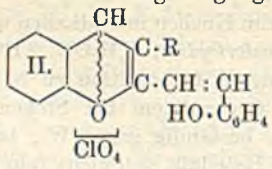
Versuche. *Acetyl-o-cumarsäurechlorid,* $C_{11}H_9O_3Cl$, aus Lg., F. 54°, aus Acetyl-o-cumarsäure u. Thionylchlorid unter Erwärmen. — *Amid,* $C_{11}H_{11}O_3N$, aus W., F. 123—125°. — *Nitril,* $C_{11}H_9O_2N$, aus verd. A. oder CCl_4, F. 68—69°. — *o-Cumarsäurenitril,* C_9H_7ON (I), aus vorigem mit 2-n. NaOH, meist schwach gelbe Nadeln aus W. oder A., F. 125—126°. Mit $FeCl_3$ in wss. Lsg. blaugrüne Färbung; in konz. H_2SO_4 mit rotgelber Farbe u. grüner Fluoreszenz l. — *Acetylmelilotsäureamid,* $C_{11}H_{13}O_3N$, aus Melilotsäureamid, Acetanhydrid u. Pyridin in der Kälte, aus W. oder Bzl., F. 68 bis 70°. — *Nitril,* $C_{11}H_{11}O_2N$, Kp.$_{1,3}$ 144°, erstarrt beim Stehen oder Impfen zu Krystallen, F. 60—61°. — *Melilotsäurenitril,* C_9H_9ON, Kp.$_1$ 147—149°. — *m-Nitrobenzoylderiv.* $C_{16}H_{12}O_4N_2$, aus Eg., F. 164—165°. — *2-Imino-3-phenylcumarin,* $C_{15}H_{11}ON$ (II), F. 105—106°, aus α-Phenyl-o-cumarsäurenitril. — *Chlorhydrat,* beständig gegen W., beim Kochen Abscheidung von 3-Phenylcumarin vom F. 140—141°, mit wenig Alkali entsteht das freie Imin, Überschuß führt unter Isomerisierung zu Phenylcumarsäurenitril. — *Oxim,* $C_{15}H_{11}O_2N$, Zers. bei 195—200°, aus verd. A. gelbliche Nadeln. — *Phenylhydrazon* (*3-Phenylcumarpyrazolin*), $C_{21}H_{16}ON_2$, F. 146—147°, aus A. gelbe Krystalle, nicht acetylierbar, mit Oxydationsmitteln blauviolett-blau-Färbung. —

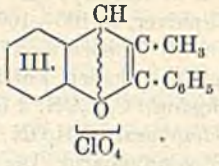
Hydrazon, $C_{15}H_{12}ON_2$, F. 108—110°. — *Semicarbazon*, $C_{16}H_{13}O_2N_3$, Zers. bei 210—213°, aus A. gelbes, krystallin. Pulver. — *Anthranilsäurederivat*, aus A., F. 180—185° unscharf, l. in Na_2CO_3-Lsg. — *Phenylcumarinsäurehydrazidin*, $C_{15}H_{15}ON_3$, aus A. gelbes Krystallpulver, F. 105—107°, beim Kochen mit Alkalien u. Säuren Spaltung zu Phenylcumarin. — *Cumarsäurenitrildichlorhydrat*, C_9H_7ON, 2 HCl (IV), gelbe Krystalle, mit W., Eg., u. Alkalien Entfärbung u. Dissoziation zu Nitril u. Säure. — *Cumariminidichlorhydrat*, C_9H_7ON, 2 HCl, aus vorigem bei Stehen, lange farblose Nadeln. — *Monochlorhydrat*, C_9H_7ON, HCl, beständig gegen W., beim Kochen mit Säuren langsame B. von Cumarin. Die freie Base läßt sich nicht rein darstellen. — *Cumarinphenylhydrazon* (*Cumarpyrazolin*), $C_{15}H_{12}ON_2$, F. 143—144°, tritt in einer goldgelben u. hellcitronengelben Form auf. Beide Formen geben die Pyrazolinrk. u. zeigen keine Schmelzpunktsdepression. — *Cumarinsemicarbazon*, $C_{10}H_9O_2N_3$, F. 218—220° (Zers.), gelbes, mikrokrystallin. Pulver. — *Iminomelilotinchlorhydrat*, C_9H_9ON, HCl, zähes Öl, leicht zersetzlich, mit W. B. von Melilotin. — *Verb.* $(C_9H_{11}O_2N)_x$, F. 164°, aus vorigem durch Lösen in Alkali u. Fällen mit Säure, halbfestes Öl, aus A. Krystalle; die Verb. zeigt den F. u. die prozentuale Zus. des Melilotsäureamids, ist aber wahrscheinlich dimolekular. — *o-Methoxyzimtsäurenitril*, $C_{10}H_9ON$, Kp. $_{0,7}$ 133—135°. — *Dichlorhydrat*, $C_{10}H_9ON$, 2 HCl, citronengelbes, hygroskop. Pulver, in W., A. u. Eg. unter Entfärbung l. — *p-Methoxyzimtsäurenitrildichlorhydrat*, $C_{10}H_9ON$, 2 HCl, orangegelb. — *Zimtsäurenitrilchlorhydrat*, C_9H_7N, HCl, farbloses, hygroskop. Pulver. Daraus bei mehrwöchigem Stehen *Äthyl-α-iminocinnamylätherchlorhydrat*, $C_{11}H_{13}ON$, HCl, beständig gegen W., beim Erwärmen Abscheidung von Zimtsäureester, mit Alkalien erfolgt Umlagerung in β-Phenyl-β-aminopropionsäureester. — *Verb.* $C_{22}H_{26}O_2N_2$ (VI), Nadeln, F. unscharf zwischen 100 u. 110°, aus dem Chlorhydrat durch Schütteln mit einer äther. K_2CO_3-Suspension. — *β-Phenyl-β-aminopropionsäureäthylester*, $C_{11}H_{15}O_2N$, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp.$_{13}$ 155°, aus vorigem mit Mineralsäuren. — *Chlorhydrat*, l. in W., gibt beim Kochen mit Säure Zimtsäureester. — *Nitrat*, F. 163—165°. — *Pikrat*, F. 180—182°. — *m-Oxy-α-cyanzimtsäure*, $C_{10}H_7O_3N$, Zers. bei 230—235°, aus einer alkal. Lsg. von cyanessigsaurem K u. m-Oxybenzaldehyd in A., aus W. rhombische Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1594—1605. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanstalt.) Siebert.

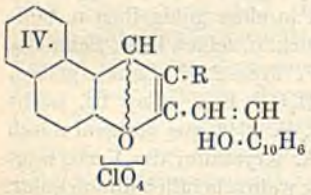
A. Löwenbein und **W. Katz**, *Über substituierte Spirodibenzopyrane.* Vff. haben gefunden, daß sich *α-Alkyl-β-ketonsäureester*, obwohl sie in α nur noch e i n bewegliches H enthalten, unter der Einw. von HCl mit o-Oxyaldehyden zu *Benzopyryliumsalzen* kondensieren, indem die CO_2R-Gruppe des Esters abgespalten wird. Die Salze wurden durchweg als Perchlorate isoliert. Z. B. bilden sich aus Salicylaldehyd u. α-Alkylacetessigester Salze der Formel II., indem sich das zweifellos primär entstandene Salz I. infolge der Reaktionsfähigkeit des CH_3 mit einem zweiten Mol. Aldehyd kondensiert. Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich aus folgenden Tatsachen: 1. α-Alkylacetessigester erleiden unter gleichen Bedingungen für sich keine Ketonspaltung. 2. α-Alkylacetessigsäuremethyl- u. -äthylester geben mit Salicylaldehyd dasselbe Prod. 3. α-Methylbenzoylessigester liefert mit Salicylaldehyd das Salz III., indem die sekundäre Kondensation hier wegfällt. III. ist ident. mit dem nach Decker aus Salicylaldehyd u. Propiophenon synthetisierten Prod. — Aus dem träger reagierenden β-Naphthol-α-aldehyd erhält man analog Salze der Formel IV. — Die aus der hydrolyt. Spaltung der Salze II. u. IV. hervorgehenden Pseudobasen sind nicht existenzfähig, sondern gehen unter innerer H_2O-Abspaltung in die *Spirodibenzopyrane* V. u. *Spirodinaphthopyrane* VI. über, welche von Säuren wieder zu den Salzen II. u. IV. aufgespalten werden. — Die Verbb. VI. sind dadurch ausgezeichnet, daß ihre farblosen Lsgg. in KW-stoffen beim Erwärmen von ca. 80° ab blauviolett werden. Die Färbung nimmt mit steigender Konz. u. Temp. zu, verschwindet beim Erkalten wieder, u. die Verbb. VI. werden nun unverändert zurückgewonnen. Vff. führen die

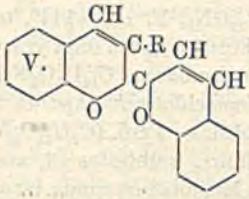
Erscheinung, die bei R = Benzyl am stärksten auftritt, auf eine Umlagerung zu den *β-naphthochinoiden Verbb.* VII. zurück. Die Verbb. V. zeigen diese Rk. nicht, offenbar weil zur B. von o-Benzochinonderivv. wenig Neigung besteht.

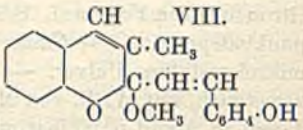


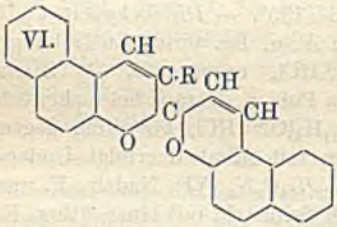


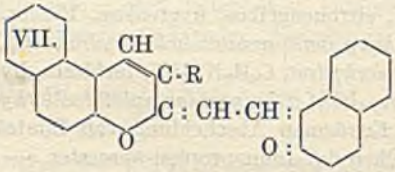












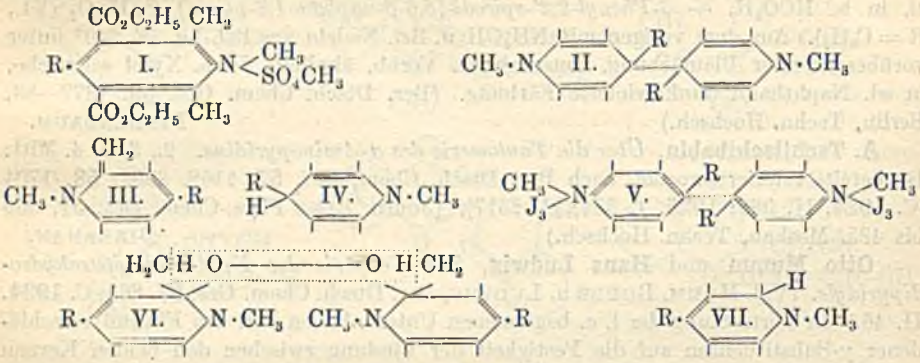
Versuche. *3-Methyl-2-[o-oxystyryl]-benzopyryliumperchlorat,* $C_{18}H_{15}O_6Cl$ (II., R = CH_3). Äther. Lsg. von 1 Mol. α-Methylacetessigester, 2 Moll. Salicylaldehyd u. 70%ig. $HClO_4$ mit HCl sättigen. Dunkle, lebhaft glänzende Krystalle aus Nitrobenzol oder HCO_2H, F. 243°. — *3-Methylspirodibenzopyran,* $C_{18}H_{14}O_2$ (V., R = CH_3). Voriges mit wasserfreiem Na_2SO_4 u. Ä. überschichten, vorsichtig konz. NH_4OH zugeben, bis zur Entfärbung schütteln. Weiße Nadeln aus PAe., F. 81°, ll. in A., Ä., Bzl., CS_2, wl. in Bzn., PAe. Lsg. in Eg. dunkelrot, in konz. H_2SO_4 orangefarbig. Mit A. + Spur HCl erfolgt Ringöffnung, mit $HClO_4$ fällt sodann voriges Salz aus. — *3-Methyl-2-methoxy-2-[o-oxystyryl]-α-chromen,* $C_{19}H_{18}O_3$ (VIII.). Aus dem vorigen mit einigen Tropfen konz. HCl in sd. CH_3OH. Krystalle aus Bzl.-Lg., F. 233°, ll. in Bzl., wl. in A., Lg. — *3-Benzyl-2-[o-oxystyryl]-benzopyryliumperchlorat,* $C_{24}H_{19}O_6Cl$ (II., R = $CH_2 \cdot C_6H_5$). Aus α-Benzylacetessigester. Aus Nitrobenzol oder HCO_2H, F. 234°. — *3-Benzylspirodibenzopyran,* $C_{24}H_{18}O_2$ (V., R = $CH_2 \cdot C_6H_5$), Krystalle aus Lg., F. 121°, ll. in A., Ä., Bzl., h. Lg., wl. in PAe. — *2-Phenyl-3-methylbenzopyryliumperchlorat,* $C_{16}H_{13}O_5Cl$ (III.). Aus α-Methylbenzoylessigester oder Propiophenon. Orangefarbige, violettglänzende Nadeln aus Eg., F. 177°. — *3-Methyl-2-[o-oxy-α-benzostyryl]-β-naphthopyryliumperchlorat,* $C_{26}H_{19}O_6Cl$ (IV., R = CH_3). Lsg. von β-Naphthol-α-aldehyd, α-Methylacetessigester u. $HClO_4$ in konz. HCO_2H in Druckflasche unter Kühlung mit HCl sättigen, verschlossen 2 Tage auf 50—60° erhitzen. Dunkle, lebhaft glänzende Krystalle aus HCO_2H, F. unscharf 320° (Zers.). — *3-Methyl-2,2'-spirodi-[5,6-β-naphtho-1,2-pyran],* $C_{26}H_{18}O_2$ (VI. R = CH_3). Darst. wie bei V., aber in Bzl. Nach Kochen mit Tierkohle unter Zusatz von hochsd. Bzn. das Bzl. verjagen. Krystalle, F. 203° unter Blaufärbung, unl. in Lg., PAe., Ä., l. in h. Bzl., Toluol, Xylol unter Blauviolettfärbung. — *3-Benzyl-2-[o-oxy-α-benzostyryl]-β-naphthopyryliumperchlorat,* $C_{32}H_{23}O_6Cl$ (IV., R = $CH_2 \cdot C_6H_5$). Aus α-Benzylacetessigester. Grüne Krystalle aus HCO_2H, F. 257° (Zers.). — *3-Benzyl-2,2'-spirodi-[5,6-β-naphtho-1,2-pyran],* $C_{32}H_{22}O_2$ (VI., R = $CH_2 \cdot C_6H_5$). Durch Lösen des vorigen in w. Pyridin, mit W. fällen. Nadeldrusen aus Bzl.-Lg., F. 207°, sonst dem Methylderiv. ähnlich. In h. hochsd. Lösungsmm. geben schon kleine Mengen

tiefe Färbungen. Sowohl kryoskop. in Bzl. wie ebullioskop. in Toluol wurde das richtige Mol.-Gew. gefunden, so daß keine Radikaldissoziation in Frage kommt. — *3-Phenyl-2-[o-oxy-α-benzostyryl]-β-naphthopyryliumperchlorat* (IV., R = C_6H_5). Aus α-Phenylacetessigsäurenitril in Ä. unter Druck. Dunkle, metallglänzende Krystalle, wl. in Eg., zl. in h. HCO_2H. — *3-Phenyl-2,2'-spirodi-[5,6-β-naphtho-1,2-pyran]*, $C_{31}H_{20}O_2$ (VI., R = C_6H_5). Aus dem vorigen mit NH_4OH u. Bzl. Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 240° unter vorübergehender Blaufärbung, sonst obigen Verbb. ähnlich. In h. Xylol schwache, in sd. Naphthalin dunkelviolette Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1377—83. Berlin, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

A. Tschitschibabin, *Über die Tautomerie des α-Aminopyridins.* 2., 3. u. 4. Mitt. Ist bereits referiert worden nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1168. 2092; **58**. 1704 (C. **1924**. II. 983; **1925**. I. 384; II. 2317). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 399 bis 425. Moskau, Techn. Hochsch.) Bikerman.

Otto Mumm und **Hans Ludwig**, *Zur Kenntnis der N,N'-Dialkyltetrahydrodipyridyle.* (Vgl. Mumm, Roder u. Ludwig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 865; C. **1924**. II. 46.) In Fortsetzung der l. c. begonnenen Unters. haben Vff. den Einfluß verschiedener γ-Substituenten auf die Festigkeit der Bindung zwischen den beiden Kernen der *N,N'-Dialkyltetrahydrodipyridyle* u. auf den Verlauf der B. dieser Verbb. (Hofmannsche Rk.) geprüft. Als Ausgangsmaterialien dienten die leicht zugänglichen *γ-substituierten Lutidindicarbonsäureester* bezw. ihre Dimethylsulfatverbb. (I.), u. zwar die mit R = C_2H_5, i-C_4H_9, C_6H_5 u. Furyl. Außerdem wurde der *2,6-Dimethylcinchomeronsäureester* mit herangezogen. — Die beiden aliphat. substituierten Verbb. I. liefern, wie zu erwarten, bei der Red. die Tetrahydrodipyridyle II., welche beide das „Triphenylmethylphänomen" nicht zeigen, aber bzgl. der Leichtigkeit, mit der die Bindung zwischen den beiden Kernen gesprengt wird, alle bisher untersuchten Vertreter dieser Körperklasse übertreffen. In der Reihenfolge R = H, CH_3, C_2H_5, i-C_4H_9, d. h. mit wachsender Größe des γ-Substituenten, nimmt die Haftfestigkeit der Kerne aneinander ab. Die beiden neuen Verbb. — besonders eingehend wurde die Isobutylverb. untersucht — verhalten sich durchaus wie die CH_3-Verb. (l. c.), so daß auf das dort Gesagte, auch bzgl. der theoret. Begründung, verwiesen werden kann. Sie sind nur noch reaktionsfähiger, weil der Ersatz des CH_3 durch die schwereren Radikale eine weitere Schwächung des am γ-C verbleibenden Valenzbetrages u. eine Stärkung der Partialvalenzen am N u. α-C zur Folge hat. Ausgeführt wurden folgende Rkk.: 1. Selbstzerfall in Lsg. u. trocken in III. u. IV. 2. Spaltung durch J in das Jodmethylat des Ausgangsesters. Mit mehr J entsteht das dimolekulare Perjodid V., bei dem der Valenzbetrag am γ-C gerade noch zur Verknüpfung der Kerne ausreicht. Wird das perjodidartige J weggenommen, so tritt sofort Spaltung ein. 3. Spaltung durch O über das Peroxyd VI. (l. c. fehlt die Bindung zwischen den O-Atomen) zu III. 4. Spaltung mit H zu VII. (isomer mit IV.). — Es war damit zu rechnen, daß in den Fällen R = C_6H_5 u. Furyl der Zusammenhang zwischen den beiden Kernen noch lockerer sein oder der Zusammenschluß zweier Moll. gar nicht mehr stattfinden würde. Dies hat sich bestätigt, aber die Erwartung, daß Radikale auftreten würden (vgl. Ziegler u. Fries, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 242; C. **1926**. I. 2353), hat sich nicht erfüllt. Vielmehr entstehen bei der Red. von I. gleich die Verbb. IV. Denselben Verlauf nimmt die Rk. beim 2,6-Dimethylcinchomeronsäureester. — Die Verbb. IV., die auch beim Selbstzerfall von II. entstehen (vgl. oben), sind isomer mit den Hydrierungsprodd. der entsprechenden Pyridonmethide (Mumm, Liebigs Ann. **443**. 272; C. **1925**. II. 819), welche unter sich zweifellos die gleiche Konst. besitzen. Da nun einerseits nur α- u. γ-Dihydroverbb. in Frage kommen, andererseits die γ-Phenyl- u. γ-Furylpyridonmethide nur α-Methide sein können, so sind die Hydrierungsprodd. aller Pyridonmethide zweifellos die α- u. ihre Isomeren die γ-Dihydroverbb. Damit steht auch die leichte weitere Aufnahme von 2 H seitens der eine Konjugation aufweisenden α-Di-

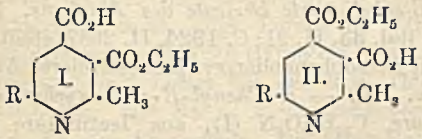
hydroverbb. im Einklang, während die Isomeren nicht weiter hydrierbar sind. — Die B. von IV. u. wohl auch die von II. aus I. führt jedenfalls über die freien Radikale, u. es hängt von der Natur des γ-Substituenten ab, ob dieselben Red. erleiden, sich zusammenschließen oder erhalten bleiben.



Versuche. *Hexamethyldiisobutyltetrahydrodipyridyltetracarbonsäureester*, $C_{36}H_{56}O_8N_2$ (II., R = i-C_4H_9). Aus I. (R = i-C_4H_9) mit 3%ig. Na-Amalgam in verd. Essigsäure in CO_2-at (Eiskühlung, Rühren, Rk. stets sauer). Gelbliche Nadeln aus Aceton + W., F. 75°, sehr luftempfindlich. Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. ergab nach 2 Min. 493, nach 20 Min. 328. Aus der Bzl.-Lsg. wurden die Spaltstücke III. u. IV. (vgl. unten) mit 0,5-n. HCl u. Ä. wie l. c. isoliert. — *Hexamethyldiäthyltetrahydrodipyridyltetracarbonsäureester*, $C_{32}H_{48}O_8N_2$ (II., R = C_2H_5), F. 72° (Zers.), ll. außer in W., PAc., nicht bas. — Läßt man die äth. Lsg. von II. (R = i-C_4H_9) in CO_2-at 10 Tage bei Zimmertemp. stehen u. schüttelt mit verd. Essigsäure aus, so erhält man aus der eingeengten sauren Lsg. mit $HClO_4$ das *γ-Isobutylpyridonmethidperchlorat* (nach III.), aus A., F. 140—141° (Mumm, l. c.). Die äth. Lsg. liefert *N-Methyl-γ-isobutyl-γ-dihydrolutidindicarbonsäureester*, $C_{18}H_{29}O_4N$ (IV.), Prismen aus 50%ig. A., F. 78—79°, l. außer in W., verd. Säuren u. Laugen. Infolge Luftoxydation entsteht verhältnismäßig etwas mehr III. als IV. Dieselbe Spaltung tritt in Bzl. u. A. sowie beim Schütteln der äth. Lsg. mit HCl, ferner auch beim Erhitzen von trockenem II. im CO_2-Strom auf 85—90° ein. — Selbstspaltung von II. (R = C_2H_5) im CO_2-Strom bei 100° u. Trennung mit 2-n. HCl ergibt *N-Methyl-γ-dihydroparvolindicarbonsäureester*, $C_{16}H_{25}O_4N$ (IV.), Rhomboeder aus Hexan, dann A., F. 89°, l. außer in W. u. verd. Säuren, u. das *γ-Äthylpyridonmethid* (III.), charakterisiert als Phenylsenfölverb. (Mumm, l. c.). — Spaltung von II. (R = i-C_4H_9) durch J wie l. c. liefert 96% *Isobutyllutidindicarbonsäureesterjodmethylat*, $C_{18}H_{28}O_4NJ$, aus A.-Ä., F. 148—150° (Zers.) nach Sinterung bei 140°. Mit $HClO_4$ geht es in obiges Perchlorat, F. 140—141°, über. Mit 4 Atomen J erhält man außerdem das *dimolekulare Perjodid*, $(C_{18}H_{28}O_4NJ_3)_2$ (V.), braunrote Tafeln aus A., F. 99—100°, unl. in W., Ä., Lg., l. in A., Essigester, Aceton, Eg. — Die Spaltung von II. (R = i-C_4H_9) durch O wurde wie l. c. ausgeführt, jedoch in Ggw. von 2-n. Essigsäure. Aus der sauren Lsg. wird III. als Perchlorat mit 92% Ausbeute isoliert u. im Destillat H_2O_2 nachgewiesen. Die Bzl.-Lsg. enthält etwas IV. — Bei der Hydrierung von II. (R = i-C_4H_9) wie l. c. entsteht *N-Methyl-γ-isobutyl-α-dihydrolutidindicarbonsäureester*, $C_{18}H_{29}O_4N$ (VII.), gelbes, oxydables Öl, $Kp._{0,1}$ 140°, l. außer in W., etwas l. in k., l. in h. verd. HCl, ident. mit dem Hydrierungsprod. des γ-Isobutylpyridonmethids (Mumm, l. c.). Nimmt in Eg. (+ Pt) noch 2 H auf zur *Tetrahydroverb.*, $C_{18}H_{31}O_4N$, hellcitronengelbes, oxydables Öl, $Kp._{0,2}$ 130—135°, l. außer in W.; *Styphnat*, gelbe Nadeldrusen aus A., F. 122—123°. — *N-Methyl-γ-phenyl-γ-dihydrolutidindicarbonsäureester*, $C_{20}H_{25}O_4N$ (IV., R = C_6H_5). Aus I. (R = C_6H_5) mit Na-Amalgam wie oben, gelbes, klebriges Rohprod. in CO_2-at bei 0° mit CH_3OH verreiben. Weiße,

blau fluorescierende Täfelchen aus verd. A., dann A., F. 132°, unl. in sd. verd. HCl u. NaOH. — *N-Methyl-γ-dihydro-2,6-dimethylcinchomeronsäureäthylester*, $C_{14}H_{21}O_4N$. Ebenso aus Dimethylcinchomeronsäureesterdimethylsulfat. Rotbraunes Öl (Dampf citronengelb), Kp.$_{17}$ 184—186°. Färbt sich schnell dunkel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1605—16.) Lindenbaum.

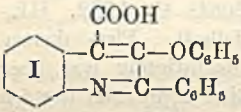
Otto Mumm und **Rudolf Neumann**, *Über zwei Homologe der Cinchomeronsäure und ihren Abbau.* Vorliegende Unters. betrifft den Abbau der nach Mumm u. Böhme (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 726; C. **1921**. I. 870) leicht zugänglichen *2-Methyl-6-tert.-butyl-* u. *2-Methyl-6-phenylcinchomeronsäure* zu den entsprechenden Monocarbonsäuren u. Pyridinhomologen. Halbverseifung der Diäthylester führt zu den *β-Halbestern* (I.), während die *γ-Halbester* (II.) durch Anlagerung von A. an die Säureanhydride entstehen. Daß diese Auffassung auf der Grundlage ster. Hinderung richtig ist, war zwar nach den Unterss. von Mumm u. Gottschaldt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2064; C. **1922**. III. 778) nicht zweifelhaft. Eine davon unabhängige Bestätigung war aber um so erwünschter, als der Halbester II. (R = C_6H_5) 40° höher schm. als der isomere Ester I., während sonst immer die γ-Halbester ca. 10° niedriger schm. als die β-Halbester. Diese Bestätigung folgt nun einwandfrei daraus, daß sämtliche *β-Monocarbonsäuren* (Nicotinsäuren) rund 80° niedriger schm. als die *γ-Monocarbonsäuren* (Isonicotinsäuren). — Die Tatsache der Anhydridbildung beweist zugleich die Konst. der substituierten Cinchomeronsäuren u. den Verlauf der Synthese ihrer Ester. — Auch das Anhydrid der Methylphenylcinchomeronsäure fällt mit seinem nur 20° unter dem der Säure liegenden F. aus der Reihe heraus, da sonst alle Anhydride 130—180° tiefer schm. als die Säuren. — Der Abbau der Säuren zu den Pyridinhomologen bietet keine Schwierigkeiten.



Versuche. *2-Methyl-6-phenylcinchomeronsäureanhydrid*, $C_{14}H_9O_3N$. Aus der Säure (Verseifung des Esters gelingt auch mit sd. konz. HCl) u. sd. Acetanhydrid (15 Min.), letzteres im Vakuum abdest. Nadeln aus Bzl., F. 196°, ll. in Ä., Essigester, Bzl., PAe. — *γ-Halbamid*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$. Aus dem vorigen mit k. gesätt. alkoh. NH_3, im Vakuum verdampfen, NH_4-Salz mit der berechneten Menge alkoh. HCl zerlegen. Aus A., F. 199°. — *Imid*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Anhydrid mit konz. NH_4OH eindampfen, Rückstand bei 240° sublimieren. Nadeln aus Aceton, F. 249°. — *γ-Halbester*, $C_{16}H_{15}O_4N$ (nach II.). Aus dem Anhydrid mit sd. absol. A. Nadeldrusen aus Essigester, F. 185°, ll. in HCl u. NaOH, wl. in W., zl. in Ä., Essigester, Bzl., PAe. — *β-Halbester*, $C_{16}H_{15}O_4N$ (nach I.). Diäthylester mit 1 Mol. absol. alkoh. KOH 12 Stdn. im Eisschrank stehen lassen, K-Salz mit 1 Mol. stark verd. HCl zerlegen, im Vakuum zur Trockne bringen. Nadeln aus A., dann PAe., F. 145°, ll. in HCl, NaOH, Aceton, Essigester, zl. in A., Ä., Bzl., PAe., swl. in W. — *2-Methyl-6-phenylnicotinsäureäthylester*, $C_{15}H_{15}O_2N$. Voriges K-Salz in W. mit $AgNO_3$ umsetzen, trockenes Ag-Salz im Vakuum dest. Dickes, stark lichtbrechendes Öl, Kp.$_{13}$ 185°, unl. in W., ll. in A., Ä. — *Freie Säure*, $C_{13}H_{11}O_2N$. Mit überschüssiger sd. 4-n. NaOH, mit der berechneten Menge HCl fällen. Dicke Stäbchen aus A., F. 190—191°, wl. in W., Ä., Bzl., PAe., zl. in Aceton, Essigester, ll. in NaOH u. HCl. — *2-Methyl-6-phenylisonicotinsäureäthylester*, $C_{15}H_{15}O_2N$. Analog aus dem Ag-Salz von II. Zu Nadeln erstarrendes Öl, Kp.$_{16}$ 194°, ll. — *Freie Säure*, $C_{13}H_{11}O_2N$, Stäbchen aus A., F. 272°, sonst der isomeren Säure ähnlich. — *2-Methyl-6-phenylpyridin*, $C_{12}H_{11}N$ (vgl. Scholtz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1726 [1895]). Durch Dest. des K-Salzes der Dicarbonsäure mit CaO. Aromat. riechendes, grünlich fluorescierendes Öl, Kp. 281—282° (korr.), D.° 1,0731, unl. in W., ll. in A., Ä., mit Ä.-Dämpfen flüchtig. *Pikrat*, goldgelbe Tafeln, F. 135°. *Chloroaurat*, dunkel-

goldgelbe Nadeln aus HCl-haltigem W., F. 150,5°. *Chloroplatinat*, weinrote Nadeln, F. 200°. — Die folgenden tert.-Butylderivv. werden wie die Phenylderivv. dargestellt u. sind diesen sehr ähnlich. — *2-Methyl-6-tert.-butylcinchomeronsäureanhydrid*, $C_{12}H_{13}O_3N$, Prismen aus Bzl. oder PAe., F. 75°. — *γ-Halbester*, $C_{14}H_{19}O_4N$ (nach II.). Mit absol. A. im Eisschrank. Rhomb. Krystalle aus PAe., F. 105°. — *β-Halbester*, $C_{14}H_{19}O_4N$ (nach I.), Nädelchen aus PAe., F. 116°. — *2-Methyl-6-tert.-butylnicotinsäureäthylester*, $C_{13}H_{19}O_2N$, Kp.$_{17}$ 180°. — *Freie Säure*, $C_{11}H_{15}O_2N$, Tafeln mit 2 H_2O aus W., F. 137—138°. — *2-Methyl-6-tert.-butylisonicotinsäureäthylester*, Kp.$_{14}$ 170—180°. — *Freie Säure*, $C_{11}H_{15}O_2N$, Tafeln mit 1 H_2O aus W., F. 219°. — *2-Methyl-6-tert.-butylpyridin*, $C_{10}H_{15}N$, Kp. 179—180° (korr.), D.$_0$ 0,9158, von lutidinähnlichem Geruch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1616—24. Kiel, Univ.) Lindenbaum.

S. Berlingozzi und **A. Turco**, *Über β-substituierte Derivate des Atophans.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Gazz. chim. ital. **33**. II. 91; C. **1924**. II. 2657) stellten Vff. durch Kondensation von *Isatinsäure* mit Acetophenonderivv. β-substituierte Atophanderivv. her. — *α-Phenyl-β-phenoxychinolin-γ-carbonsäure*, $C_{22}H_{15}O_3N$ (I), aus Isatinsäure in 33%ig. KOH u. alkoh. Lsg. von *ω-Phenoxyacetophenon*, aus A. schwach gelbe Nädelchen, F. 232°, l. in der Kälte in Alkalicarbonaten, fällt mit Säuren, unl. in W., Ä., wl. in A. in der Kälte, zl. in sd. A. Die wss. Lsg. des NH_4-Salzes gibt mit $CuSO_4$ hellgrünen, pulverigen Nd., mit $FeCl_3$ hellgelben Nd., mit $NiSO_4$ schwach grünen Nd., mit $Co(NO_3)_2$ schwache Aufhellung, mit $HgCl_2$ weiße Trübung, mit $BaCl_2$ keinen Nd., mit neutralem Pb-Acetat weißen flockigen Nd., mit $AgNO_3$ flockigen, in NH_4OH l. Nd. — *α-Phenyl-β-phenoxychinolin*, $C_{21}H_{15}ON$, aus vorst. Verb. beim Erhitzen auf 232—238° aus A. Prismen, F. 130—131°, unl. in W. u. Alkalien, ll. in verd. Mineralsäuren, aus deren Lsgg. die Verb. durch NH_4OH oder andere mineral. Basen gefällt wird. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **31**. 191—93. 1925. Neapel, Univ.) Lehmann.



Alexander Killen Macbeth, Thomas Henry Nunan und **David Traill**, *Die labile Natur des Halogenatoms in organischen Verbindungen.* XII. *Halogenverbindungen der Barbitursäuren.* (XI. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 1118; C. **1925**. II. 815.) Hydrazinhydrat reduziert *Dibrom-* u. *Dichlorbarbitursäuren* zu den Monohalogenderivv., die Rk. läßt sich durch Messung des gebildeten N_2 leicht verfolgen. Ebenso verlieren auch die Halogenderivv. der *1-Phenyl-* u. *1,3-Diphenylbarbitursäuren* bei der Behandlung mit Hydrazinhydrat nur ein Halogenatom. Die Stabilität der Monohalogenderivv. der Barbitursäuren läßt sich durch die Annahme einer enolischen Form (I u. II) erklären. Auch Unterss. der Absorptionsspektren der genannten Verbb. zeigen, daß die freie Barbitursäure in wss. Lsg. in der Enolform vorliegt, während sie in sauren Lsgg. sich hauptsächlich in die Ketoform umlagert. Die Dihalogenderivv. sind sämtlich vom C-Dihalogentypus, was die Reaktionsfähigkeit des einen Halogenatoms durch Sauerstoffbindung ausschließt.

Versuche. Dichlorbarbitursäure, F. 219—220°, reagiert bei 10,5° augenblicklich mit Hydrazinhydrat unter N_2-Entw. u. aus der Lsg. läßt sich *Monochlorbarbitursäurehydrazid*, $C_4H_7O_3N_4Cl$, isolieren, kein F. bis 300°. Analog mit Dibrombarbitursäure, F. 234°, *Monobrombarbitursäurehydrazid*, $C_4H_7O_3N_4Br$, kein F. bis 300°. Ferner aus 5,5-Dibrom-1,3-diphenylbarbitursäure *5-Brom-1,3-diphenylbarbitursäurehydrazid*, $C_{16}H_{15}O_3N_4Br$, aus A., F. 220°. Malonsäure, Phosphoroxychlorid u.

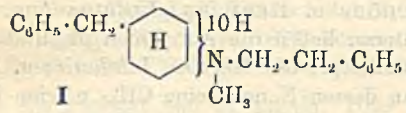
Phenylcarbamid geben in Chlf. 6 Stdn. rückfließend erhitzt *1-Phenylbarbitursäure*, $C_{10}H_8O_3N_2$, aus A., F. 262°. Mit Br in Eg. hieraus *3,3-Dibrom-1-phenylbarbitursäure*, $C_{10}H_6O_3N_2Br_2$, F. 204°. Mit Hydrazinhydrat wie oben *3-Brom-1-phenylbarbitursäurehydrazid*, $C_{10}H_{11}O_3N_4Br$, F. 146° (im Original 5-Brom-). Ferner durch Bromierung von 1-Phenylbarbitursäure mit der berechneten Menge Br *3-Brom-1-phenylbarbitursäure*, $C_{10}H_7O_3N_2Br$, aus A., F. 213°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1248—53. Durham, Univ.) Taube.

Clemens Schöpf und **Ernst Boettcher**, *Synthetische Versuche zur Konstitution der Lobeliaalkaloide.* (Vgl. Wieland, Schöpf u. Hermsen, Liebigs Ann. **444**. 40; C. **1925**. II. 1438.) Die früheren Unterss. ließen die Annahmen diskutabel erscheinen, daß das *Lobelan*, der O-freie Grundkörper des *Lobelins*, *Lobelanins* u. *Lobelanidins* ein *Benzylamino-cyclo-hexan* sei, an dessen N noch eine CH_3- u. eine Phenäthylgruppe steht. (Vgl. Formel I.) Vff. haben daher das *1-Benzyl-2-(β-phenäthylmethylamino)-cyclo-hexan* (II) in cis- u. trans-Form dargestellt. Das *Oxim des 1-Benzyl-cyclo-hexanon-2* liefert bei der Red. Gemische von *cis-* u. *trans-1-Benzyl-2-amino-cyclo-hexan*. Mit Na u. A. entsteht vorwiegend die trans-Form, mit Na-Amalgam in A.-Eg. das Stereomere. Die *trans-Base* läßt sich über die Benzoylverb. rein darstellen. Durch Erwärmen mit β-Phenäthylbromid geht sie glatt in das Hydrobromid des *1-cis-Benzyl-2-trans-(β-phenäthylamino)-cyclo-hexans* (III) über. — Die Reinigung der *cis-Base* ist mit großen Verlusten verknüpft. Daher wurde in diesem Falle das Rohprod. mit β-Phenäthylbromid umgesetzt. Die beiden Hydrobromide der stereomeren *1-Benzyl-2-(β-phenäthylamino)-cyclo-hexane* lassen sich durch Krystallisation aus A. trennen, in dem die cis-Form schwerer l. ist. Die beiden Basen addieren glatt CH_3J. Bei der trans-Form entsteht zuerst das Hydrojodid der tertiären Base, die erst bei 100° in ihr Methyljodid übergeht. Die cis-Form liefert schon in der Kälte sofort das Methyljodid der tertiären Base. Beide Methyljodide sind verschieden von dem des Lobelans.

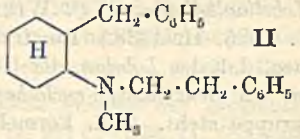
Weniger glatt verläuft die Synthese dieser Verbb. aus dem *1-Benzyl-cyclo-hexen-1*. Es addiert glatt 2 Atome Br zu einem zersetzlichen *Dibromid*, das bei der Behandlung mit Methylamin ein Brom als HBr abspaltet, das andere gegen $NH \cdot CH_3$ austauscht. Von den beiden Isomeren IV u. V entsteht *1-Benzyl-2-(methylamino)-cyclo-hexen-6* (IV) als Hauptprod. Seine Doppelbindung ist recht schwer zu hydrieren. Daher wird auch teilweise der Benzolring mit hydriert. Eine völlige Trennung der Red.-Prodd. gelang nicht. Diejenige Fraktion, die der Formel $C_{14}H_{21}N$ entsprach, lieferte mit Phenacylbromid das Hydrobromid des *1-cis-Benzyl-2-trans-(β-phenäthylmethylamino)-cyclo-hexans*. — Im Gegensatz zum Lobelan verhalten sich die beiden hier beschriebenen cyclo-Hexanderivv. beim Hofmannschen Abbau normal. Sie liefern als Endprodd. *1-Benzyl-2-dimethylamino-cyclo-hexan*, *Styrol* u. W. Das gleiche Verh. kann man auch für diejenigen Isomeren voraussagen, die den Benzylrest u. N in 1,3 u. 1,4-Stellung am cyclo-Hexanring tragen. Daraus folgt, daß im *Lobelan* kein cyclo-Hexanring enthalten sein kann. Der 3. Benzolkern der unter den Abbauprodd. des Lobelanins im Fluoren u. Benzhydrol auftritt, kann also nicht durch Aromatisierung eines hydrierten Benzolringes entstanden sein, sondern muß aus einem durch Abspaltung von Acetophenon u. Methylamin resultierenden, äußerst instabilen Komplex durch Umlagerung hervorgegangen sein.

Versuche. *Oxim des 1-Benzyl-cyclo-hexanons-2*, $C_{13}H_{17}ON$, aus A. Nadeln vom F. 126—127°. — Zur Darst. von *1-cis-Benzyl-2-trans-amino-cyclo-hexan* $C_{13}H_{19}N$, wird dieses Oxim mit Na u. sd. A. reduziert. Rohprod. zeigt $Kp._{10}$ 148—150°. Zur Reindarst. wird es mit Benzoylchlorid in Pyridin zuletzt kurze Zeit bei 100°, behandelt. Mit W. fällt ein Sirup, der beim Anreiben mit Ä. erstarrt u. aus dem *Monobenzoylderiv.*, $C_{20}H_{23}ON$, besteht. Aus Essigester feine Nadeln vom F. 162—163°. Durch erschöpfendes Ausäthern der wss. Fl. erhält man die *Dibenzoylverb.*, $C_{27}H_{27}O_2N$, aus

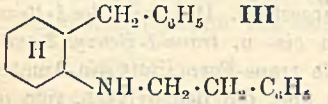
CH_3OH dicke, würfelförmige Krystalle vom F. 134—135°. Zur Spaltung der Benzoylverbb. werden sie im Einschlußrohr 6 Stdn. mit 20%ig. HCl auf 150—155° erhitzt. Die freie CO_2-empfindliche Base zeigt Kp.$_{10}$ 148°; *Hydrochlorid* aus konz. HCl anfangs Büschel sehr feiner Nadeln, die in derbe kleine Prismen übergehen. F. 236—237°. *Hydrobromid* verhält sich ebenso. F. 217—218°. *Pikrat*, aus W., F. 157—158°. *Acetat*, aus der äther. Lsg. der Base mit Eg., Nadeln vom F. 164°. *Jodmethylat*, $C_{16}H_{26}NJ$, aus A. kurze, dicke Nadeln vom F. 205° (Zers.). — *1-cis-Benzyl-2-trans-(β-phenäthylamino)-cyclo-hexan*, $C_{21}H_{27}N$, aus dem primären Amin mit β-Phenäthylbromid 5 Stdn.



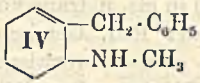
I

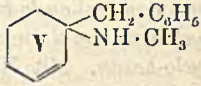


II



III





bei 80° neben dem Hydrobromid des Ausgangsmaterials. Farbloses, stark lichtbrechendes, sehr viscöses Öl vom Kp.$_1$ 170°. *Hydrobromid*, aus W. feine federförmige Krystalle vom F. 167—168°. *Hydrochlorid*, F. 177°, *Hydrojodid*, F. 185°. *Benzoylderiv.* aus PAc. Derbe Prismen vom F. 102°. — *1-cis-Benzyl-2-trans-(β-phenäthylmethylamino)-cyclo-hexan*, $C_{22}H_{29}N$, sehr dickflüssiges, stark lichtbrechendes Öl vom Kp.$_1$ 186°. *Hydrochlorid*, aus A. Nadeln vom F. 180—181°. *Methyljodid*, F. 178—179°, aus viel W. oder A. breite, schief abgeschnittene Nadeln. Die daraus mit Ag_2O bereitete Ammoniumbase zerfällt beim Eindampfen ihrer wss. Lsg. glatt in *1-cis-Benzyl-2-trans-(dimethylamino)-cyclo-hexan* vom Kp.$_{11}$ 160—170°, identifiziert als *Jodmethylat* vom F. 205°, u. *Styrol*, identifiziert als *Dibromid* vom F. 72—73°. — *1-cis-Benzyl-2-cis-amino-cyclo-hexan*, $C_{13}H_{19}N$, aus Benzyl-cyclo-hexanonoxim in A. mit Na-Amalgam u. Eg., die Rohbase hat Kp.$_{12}$ 150—154°. Bei der Benzoylierung mit 2,5 Moll. Benzoylchlorid in Pyridin liefert sie neben der in CH_3OH wl. Dibenzoylverb. des Stereomeren die ll. *Monobenzoylverb.* der cis-Base, $C_{20}H_{23}ON$, die durch abwechselndes Fraktionieren aus CH_3OH u. Bzl. u. schließlich durch kurzes Erhitzen mit alkoh. KOH gereinigt wird. Aus CH_3OH Nadeln vom F. 155°. — *Acetat* aus der äther. Lsg. der Rohbase mit Eg., aus A.-Ä., F. 170—171.° *Hydrochlorid*, F. 223—224°. *Hydrobromid*, F. 226 bis 227°. *Methyljodid*, F. 215—216°. — *1-cis-Benzyl-2-cis-(β-phenäthylamino)-cyclo-hexan*, $C_{21}H_{27}N$, sehr viscoses Öl vom Kp.$_1$ 195°. *Hydrochlorid*, F. 204°, *Hydrobromid*, aus A. blattartige breite Krystalle vom F. 214—215°. *Benzoylderiv.*, aus PAc. Derbe Prismen vom F. 103—104°. — *Methyljodid des 1-cis-Benzyl-2-cis-(β-phenäthylmethylamino)-cyclo-hexans*, $C_{23}H_{32}NJ$, aus A. oder W., F. 178°. Aus dem *Ammoniumhydroxyd* beim Eindampfen der wss. Lsg. *Styrol* u. *1-cis-Benzyl-2-cis-(dimethylamino)-cyclo-hexan*; *Hydrochlorid* aus W. 6-seitige Blättchen vom F. 229—230° (mit 1 H_2O); *Methyljodid* aus A., F. 214—215°. — *1-Benzyl-2-(methylamino)-cyclo-hexan*, $C_{14}H_{19}N$, aus dem Dibromid des Benzyl-cyclo-hexens mit Methylamin in Bzl. 9 Stdn. bei 115—120°. Nach Abtrennung von neutralen, diphenylmethanartig riechenden Nebenprodd. destilliert die Rohbase bei 142—148°/10 mm als gelbliches Öl von unangenehmem Geruch. Sie entfärbt in schwefelsaurer Lsg. $KMnO_4$ u. zers. sich beim Kochen mit W. oder Säuren teilweise. Die Zersetzlichkeit der Base wird durch Verunreinigungen bedingt. — *Hydrobromid*, aus W. Prismen vom F. 136—137°. — Die mit Dimethylamin in analoger Weise gewonnene *Base* $C_{15}H_{21}N$ hat Kp.$_{10}$ 137—139°. — Die *Hydrierung des 1-Benzyl-2-(methylamino)-cyclo-hexens-6* gelingt nur unter folgenden Bedingungen: 7,05 g reines Hydrobromid, 7 ccm Eg., 15 ccm W., 15 ccm A. u. 0,25 g Platinoxyd (nach Adams u. Shriner, (Journ. Amer. Chem. Soc. **45**. 2171; C. **1924**.

I. 281) werden bei 50° mit H_2 behandelt. Nach Aufnahme von 710 ccm H_2 wird abgebrochen. Beim Einengen der mit Ä. ausgeschüttelten wss. Lsg. scheidet sich das *Hydrobromid des 1-cis-Benzyl-2-trans-(methylamino)-cyclo-hexans* ab. Aus W. + Aceton lange Krystalle vom F. 162—163°. Die freie Base hat $Kp._{10,5}$ 149°. Sie setzt sich mit β-Phenäthylbromid viel schwerer um als die primäre Base. Die Rk. ist erst nach 5 Stdn. bei 110° u. 5 Stdn. bei 120—140° beendet. (Liebigs Ann. **448**. 1—19. Freiburg i. B., Univ.) Ohle.

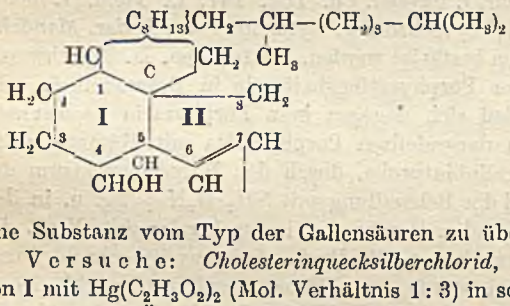
Walter A. Jacobs und **Alexander Hoffmann**, *Die Strukturverwandtschaft der Herzgifte.* Es scheint, daß die Aglucone des *Ouabains*, der *Digitalisglucoside* u. vielleicht auch anderer Substanzen dieser pharmakolog. Gruppe gleich dem *Strophanthidin* (vgl. Jacobs u. Collins, Journ. Biol. Chem. **65**. 491; C. **1926**. I. 953) eine ungesätt. Lactongruppe besitzen, die, vielleicht in Verb. mit anderen Struktureigentümlichkeiten, für die pharmakolog. Wrkg. dieser Stoffe wesentlich sein dürfte. Charakterist. für Strophanthidin u. alle seine Derivv., die noch die Doppelbindung der Muttersubstanz haben, ist ihre reduzierende Wrkg. gegenüber dem Reagens von Tollens in Pyridinlsg., ferner die intensive Rotfärbung mit Nitroprussidlsg. u. wenig Alkali in Pyridinlsg. Die ungesätt. Natur des *Ouabains* (g-Strophanthins) ist bei Unterss., über die demnächst ausführlichere Mitteilung erfolgen soll, bestätigt worden, seine Lactonnatur ist schon durch die Unterss. Arnauds bekannt. Hier ergaben sich gleiche Unterschiede zwischen Ouabain einerseits, seinem Dihydroprod. u. seinem Verseifungsprod. in den angegebenen Rkk. *Gitoxin* u. *Digitoxogenin* reagieren positiv, ihre Verseifungsprodd. negativ. *Bufagin* (vgl. Abel u. Macht, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **3**. 334 [1911—1912]) macht eine Ausnahme, indem es zwar mit Tollensschem Reagens, nicht aber mit Nitroprussid reagiert. (Journ. Biol. Chem. **67**. 333—39. New York, Rockefeller Inst. f. med. res.) Spiegel.

O. Schumm, *Über das Porphyratin aus Hefe und Pflanzensamen.* Fortsetzung der Untersuchung. (Vgl. S. 440.) Die Verwandtschaft des Cytochroms bezw. seiner Umwandlungsprodd. mit dem α-Hämatin bezw. Hämochromogen u. α-Porphyroidin (Hämaterindicarbonsäure) (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **152**. 147; C. **1926**. I. 3057) konnte auch in weiteren Verss. an Hefecytochrom u. Cytochrom aus Hafer, Mandeln, Kakaobohnen, Malz, Weizen u. Roggen bestätigt werden. In frischen, ca. 8 g schweren Austern ergab sich ein etwa gleicher Porphyratingehalt wie in Brennereihefe. In vollkommen frischen Hühnereiern ließ sich dagegen kein Porphyratin nachweisen. Die Ähnlichkeit des aus Cytochrom dargestellten Porphyratins mit Hämatin zeigt sich im Verh. der Pyridin- u. Benzidinblutprobe, durch das Hämatinspektrum der Lsg. in Eg. oder Eg-haltigem Ä., bei der Behandlung mit $NH_2 \cdot H_2N$ + Eg. u. in den spektrochem. Rkk. des dabei entstehenden Porphyrins, im spektralanalyt. Verh. des mit HBr-Eg. bezw. 98%ig. H_2SO_4 erhaltenen Rk.-Prod. Das aus Cytochrom durch Fe-Abspaltung dargestellte Porphyrin wurde von Hämatoporphyrin-Nencki, Mesoporphyrin, Hämoporphyrin, Kopratoporphyrin, Uroporphyrin, Koproporphyrin, α-Phylloporphyrin, β-Phylloporphyrin u. Ätioporphyrin eindeutig unterschieden. Dagegen zeigen die spektrometr. Grundwerte der aus den verschiedenen Pflanzen gewonnenen Porphyrine eine sehr gute Übereinstimmung. Aus dem spektrochem. Verh. der Glycerinextrakte, Kali-Glycerin- u. Kaliextrakte der Hefe selbst, sowie des Saftes der autolysierten u. bei 100° verflüssigten Hefe ergibt sich der Schluß, daß frische Brennereihefe Blutfarbstoff in spektr. wahrnehmbaren u. identifizierbaren Mengen nicht enthält, während Cytochrom (mit dem Spektrum: I. 603—605, II. 563 bis 565, III. 549—551, IV. 520—522) regelmäßig nachgewiesen werden konnte. Von den Komplexverbb. der aus dem Cytochrom dargestellten Porphyrine mit Fe, Cu, Mn u. Zn geben nur die Fe-Verbb. die Rk. mit Benzidin u. H_2O_2. Die allen pflanzlichen Porphyratinen eigentümliche Peroxydasewrkg. des Hämatins spricht für eine

biolog. Bedeutung des Cytochroms. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 171—97. Eppendorfer Krankenh. d. Univ. Hamburg.) Guggenheim.

O. Schumm, *Enthält Hefe Blutfarbstoff?* Kurze Mitt. Die im Titel aufgeworfene Frage wird verneint bezw. unentschieden gelassen, da das in den Hefeauszügen nachweisbare Cytochrom ein vom Blutfarbstoff verschiedenes Spektrum aufweist. Das Spektrum des Cytochroms gleicht mehr dem Muskelfarbstoff. Das aus dem Cytochrom nach der Eg.-Methode abspaltbare Porphyratin zeigt ein ähnliches spektr. Verh. wie α-Hämatin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 314—17. Hamburg, Allg. Krankenh. Eppendorf d. Univ.) Guggenheim.

Wilhelm Merz, *Über die Einwirkung von Mercuriacetat auf Cholesterin.* Auf Grund älterer, nicht veröffentlichter Verss. von Percy Brigl zur Dehydrierung des *Cholesterins* (I) stellte Vf. ein Mercurierungsprod. von I dar, dessen Konst. als *Cholesterinquecksilberchlorid* (II) festgelegt wurde. Bei der Mercurierung entsteht ein Gemisch, das eigentliche Oxydationsprod. konnte nicht gefaßt werden. Verb. II bildet charakterist. *Doppelverbb.* (III) mit I. Die Ergebnisse der pharmakolog. Prüfung von II u. III werden mitgeteilt. Daß II ein Substitutionsprod. von I ist, wird durch Rückverwandlung in I auf 2 Wegen bewiesen. — 1. mit Ä.-HCl erfolgt Spaltung in I u. $HgCl_2$, — 2. aus II wird ein *Monojodcholesterin* (IV) hergestellt, welches mit Al-Amalgam in I überführt wird. Durch Acetylierung wird die Ggw. der ursprünglichen OH-Gruppe, durch die Additionsfähigkeit für Br, die der Doppelbindung nachgewiesen. Was die Eintrittsstelle des Hg im Molekül betrifft, so spricht gegen die o-Stellung zur OH Gruppe die außerordentlich geringe Neigung zur HJ-Abspaltung bei Behandlung mit alkal. Mitteln, sowie die B. einer *Joddicarbonsäure* (beschrieben als *Silbersalz*) u. nicht einer Jodoxydicarbonsäure bei der Oxydation mit KOBr. Die Aufspaltung ist am C-Atom 3 u. 4 erfolgt (siehe Fig.). C-Atom 3 kommt daher als Ort für Hg nicht in Frage. Bei der Oxydation von II mit $KMnO_4$ wurde eine *Tetraoxydicarbonsäure* erhalten, bei etwas anderer Aufarbeitung eine *Tetraoxymonocarbonsäure.* Durch die wahrscheinliche Stellung der OH-Gruppen (eine die ursprüngliche OH-Gruppe von I, 2 an der Doppelbindung, eine an der Eintrittsstelle des Hg entstanden) sind auch die C-Atome 6 u. 7 als Angriffspunkte der Substitution auszuschließen. Die beiden Carboxylgruppen müssen in der Seitenkette gebildet worden sein. Bei Annahme dieser Deutung wäre es zum 1. Mal im Laboratorium geglückt, Cholesterin direkt in eine Substanz vom Typ der Gallensäuren zu überführen.



Versuche: *Cholesterinquecksilberchlorid*, $C_{27}H_{45}OHgCl$, durch Mercurierung von I mit $Hg(C_2H_3O_2)_2$ (Mol. Verhältnis 1 : 3) in sd. Eg., Rk.-Prod. in konz. NaCl-Lsg. gegossen, mit Ä. aufgenommen, aus Aceton wiederholt umkrystallisiert. Farblose Nadeln, F. 206—208°, swl. in fast allen Lösungsm., ll. in Chlf. Aus den Acetonmutterlaugen krystallisiert in warzenförmigen Drusen *Doppelverb.* zwischen I u. II, F. 153 bis 154°, auch erhalten durch Zusammenlösen von 1,8 g I mit 1,2 g II. Zur Analyse von II werden besondere Vorschriften angegeben. Zur Überführung von II in I wird II (3 g) mit Ä.-HCl (10 ccm) stehen gelassen (15 Stdn.), aus Aceton umkrystallisiert. — *Monojodcholesterin*, $C_{25}H_{45}OJ$, aus II (15 g) mit 6,5 g J in Chlf. geschüttelt, mit KJ-Lsg. gewaschen, aus Lg. umkrystallisiert. Lange, weiße Nadeln, F. 158°. — *Monojodcholesterylacetat*, $C_{29}H_{47}O_2J$, aus IV mit Essigsäureanhydrid-Pyridin (k. 24 Stdn.), farblose Nadeln, F. 116,5° aus A. umkrystallisiert. — *Joddicarbonsäure*, $C_{27}H_{43}O_4J$, aus IV mit KOBr nach Diels-Abderhalden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3179; C. **1903**. II. 935), Reaktionsprod. in Ä. aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Ä.

wurde die Säure über das K-Salz gereinigt. Leicht gelbe, amorphe Substanz, F. 90 bis 95° unter Zers. — *Silbersalz*, $C_{27}H_{44}O_4JAg_2$, aus dem K-Salz mit $AgNO_3$-Lsg. ausgefällt, gelblichweiß, unl. in organ. Lösungsmm. u. in W. — *Tetraoxydicarbonsäure*, $C_{27}H_{44}O_8$, aus II (2 g) mit doppelter Gewichtsmenge $KMnO_4$ in Aceton gekocht (20 Min.). Reaktionsprod. im MnO_2-Nd. auf übliche Weise isoliert, aus Aceton umkrystallisiert. Farblose, schwer krystallisierende Substanz, F. 120°, ll. in A. u. Aceton, swl. in PAc. — *Tetraoxymonocarbonsäure*, $C_{27}H_{46}O_6$, Darst. wie vorherige Säure, nach längerer Behandlung mit Alkali u. mehrmonatigem Stehen erhalten. Farblose Nadeln, F. 172 bis 173°, l. in k. A. u. Eg. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 225—51. Tübingen, Univ., Hohenheim, Landw. Hochsch.) MERZ.

Shigeru Komatsu und **Chuichi Okinaka**, *Studien über Proteine.* II. *Die Einwirkung von überhitztem Wasser auf Proteine.* I. *Edestin, Gliadin* u. *Casein* werden in geschlossenen Flaschen mit W. auf 110 u. 120° erhitzt u. nach verschiedenen Zeiten Menge, Zus. u. N-Verteilung (Gesamt-N, Amid- u. Diamino-N) der l. u. unl. Bestandteile u. die p_H der Lsg. bestimmt. Die Menge der l. Prodd. nimmt mit der Dauer der Hydrolyse zu. Der unl. Rückstand ist bei Edestin an C u. H reicher, bei Gliadin an C ärmer u. an H reicher, bei Casein an H ärmer u. an C reicher als das Ausgangsmaterial. Bei Edestin wird zu Anfang hauptsächlich Amid-N, bei Casein Diamino-N abgespalten. Der Amid-N der gesamten Hydrolysate ist höher, der Diamino-N niedriger als der der ursprünglichen Substanz; d. h. es findet Umwandlung von Amid-N in Diamino-N statt. (Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 102—08. Kyoto Imperial Univ.) KRÜGER.

E. Biochemie.

V. E. Hall, **F. de Eds** und **P. J. Hanzlik**, *Öl-Wasser-Modelle zur Veranschaulichung von Oberflächenkräften und -schichten bei biologischen Erscheinungen.* Vff. schildern einfache Vorlesungs- bezw. Praktikumsverss., durch die zahlreiche Zelloberflächenerscheinungen veranschaulicht werden können. Es gelingt z. B. leicht, Brownsche Bewegung, amöboide Bewegung, Pseudopodenbildung, Kontraktilität, Cytolyse, Chromatolyse, Phagocytose, Anästhesie u. selektive Schwellung nachzuahmen. (Science **63**. 572—75. Dep. of Pharmacology, Stanford Univ., San Francisco.) LESZYNSKI.

J. König, *Die Formgebilde der Zellmembran und ihr Verhalten bei der Zersetzung derselben.* Um die Frage, ob die Steinkohle aus der Cellulose oder dem Lignin des Holzes entstanden ist, aufzuklären, gibt der Vf. eine Darst. der Struktur der Zellmembran, wie ihre chem. Zus. Als Bestandteile werden erkannt: die Cellulose u. die Hexosane, Pentosane, Lignine u. Cutine. Das Cutin hat eine abweichende Konst. es ähnelt in seinem Verh. dem eines Wachses. Die Zellmembranbestandteile sind zwar in der Struktur gleich aber nicht in dem chem Verh. z. B. in bezug auf die Löslichkeit. Es wird ferner berichtet von Verss. über die Verdaulichkeit der einzelnen Zellmembranbestandteile im Tiermagen; ebenso wie bei der Vermoderung wird das Lignin in viel geringerem Ausmaße angegriffen als die Cellulose. Aus Verss. über die Humusbildung im Boden, zusammen mit den vorhergehenden Verss., kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die Steinkohle aus dem Lignin, die Wachse, die bituminösen Stoffe aus dem Cutin, wobei unter Umständen auch die Cellulose mitgeholfen hat, entstanden sind. (Biochem. Ztschr. **171**. 261—76. Münster i. Westf., Landw. Vers.-Stat.) HAASE.

E_2. Pflanzenchemie.

H. Prophète, *Beitrag zur Kenntnis der Blumenwachse: Rosenwachs.* I. Die Eigenschaften des Rosenwachses: olivengrüne, trübe, harte M., F. 55—58,5° (Maquennescher Block), F. 61° (im Capillarröhrchen), E. im Capillarröhrchen 58,5—59,5°.

L. in k. Chlf., CS_2, Bzn., teilweise l. in A., Ä., Eg., VZ. 29,8, JZ. 13, Reichert-Meisslsche Zahl 1,35, Hehnersche Zahl 97,4, Acetylzahl 31—32, SZ. 3,15, EZ. 26,55. Das Unverseifbare (80,2% des Wachses) hat F. 54°, JZ. 8,6, Acetylzahl 33,3 u. besteht zu 56,5% aus KW-stoffen, zu 20,2% aus Alkoholen u. zu 3,2% aus Oxysäuren. Die gesätt. Säuren konnten nicht rein isoliert werden; der F. des Rohprod. ist 56—57°. Der F. der ungesätt. Säuren 57—59°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1559—61.) BKM.

H. O. Calvery, *Die Darstellung von Adeninnucleotid aus Teeblättern.* Nach der von STEUDEL u. PEISER bei der Hydrolyse von Hefenucleinsäure benutzten Methode wurde aus Teeblättern eine krystallin. Substanz erhalten, die sich mit dem Adeninnucleotid aus jener ident. zeigte. (Journ. Biol. Chem. **68**. 593—99. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) SPIEGEL.

Alb. Frey, *Über die Farbstoffe der Sterigmatocystis nigra.* Der von MILBURN (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. **13**. 269; C. **1905**. I. 40) entdeckte goldgelbe Farbstoff der Sterigmatocistis nigra entsteht auch, wenn man die Sporenbildung des auf dem Molliardschen Nährboden (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 41; C. **1924**. I. 1213) wachsenden Pilzes durch Ansäuerung ($p_H < 2,2$) verhindert. Diese Ansäuerung wird u. a. erzielt, wenn man NH_4NO_3 des Nährbodens durch NH_4Cl ersetzt; in diesem Falle geht ein besonders großer Bruchteil des Farbstoffs aus dem Pilz in den Nährboden über. Unter gleichen Bedingungen entsteht noch ein *Chromogen*, farblos in neutralen u. sauren, gelb in alkal. Lsgg. Es wird in allen Lsgg. durch Licht oder H_2O_2 zers., durch $Ba(OH)_2$ gefällt. Es dient wahrscheinlich als Ausgangsstoff bei Darst. des *Aspergillins* (vgl. LINOSSIER, C. r. d. l'Acad. des sciences **112**. 489. 807; C. **91**. I. 676) in der Pflanze. Der goldgelbe Farbstoff von MILBURN ist dagegen kein Zwischenprod., bei Oxydation (mittels H_2O_2) wird er fast völlig entfärbt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1552 bis 54.) BIKERMAN.

J. H. Priestley und **Edgar Rhodes**, *Über die Makrochemie der Endodermis.* Das Material wurde aus Potamogetonaceen u. Hyacinthen hergestellt. Die Endodermis enthält im ersten Stadium freie Fette u. Fettderivv., die bei der Verseifung Fettsäuren u. Oxyfettsäuren geben, im sekundären u. tertiären suberinartige Stoffe, die denen der Kartoffelschale ähneln, u. die ebenfalls aus fettartigen Substanzen durch oxydative u. austrocknende Prozesse gebildet werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **100**. 119—28.) LOHMANN.

Hubert Bradford Vickery, *Einfachere Stickstoffbestandteile der Hefe.* I. *Cholin und Nicotinsäure.* Die Verarbeitung des Extraktes von Hefe nach den bei Luzernesaft benutzten Methoden (vgl. VICKERY u. VINSON, Journ. Biol. Chem. **65**. 91; C. **1926**. I. 136) ist in Angriff genommen. Zunächst werden die durch NEUBERGs Reagens nicht gefällten bas. Substanzen behandelt, die 3,35% des N des Hefeextraktes enthielten. Bei Fraktionierung mit $HgCl_2$ in saurer Lsg. wurden im Nd. 2,41% des Extrakt-N gefunden, davon ca. 86% als Cholin u. 6% als Nicotinsäure, von der weitere Mengen im Filtrat waren. Basen vom Betaintypus können, wenn überhaupt, nur in sehr kleinen Mengen vorhanden sein. (Journ. Biol. Chem. **68**. 585—92. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Stat.) SPIEGEL.

P. A. Levene, *Über die stickstoffhaltigen Bestandteile der Hefenucleinsäure.* (Vgl. LEVENE u. SIMMS, Journ. Biol. Chem. **65**. 519; C. **1926**. I. 1208.) Wenn die Ansicht von JONES u. PERKINS (Journ. Biol. Chem. **62**. 557; C. **1925**. I. 1742), daß die *Uridinphosphorsäure* bei der üblichen Hydrolyse der Hefenucleinsäure erst durch Spaltung der Cytosinderivv. entstehe, richtig wäre, müßte *Cytidinphosphorsäure* bei jenen Bedingungen in jene übergehen. Dies müßte sich durch Verminderung des Drehungsvermögens zu erkennen geben. Dieses blieb aber bei 2—3-std. Erhitzen der Lsg. in 5%ig. NH_3-Fl. auf 100° unverändert, u. aus der Lsg. konnte unveränderte Cytidinphosphorsäure in gleicher Ausbeute wie ohne Erhitzen wiedergewonnen werden. (Journ. Biol. Chem. **67**. 325—27. New York, Rockefeller Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

L. Maume und **J. Dulac**, *Physikochemische Definition des Giftigkeitsminimums einer Mischung von zwei Salzen hinsichtlich der Pflanzen.* Im Anschluß an Unterss. von OSTERHOUT über das Minimum der Hemmung der Keimung von Getreide durch Mischungen von NaCl u. $CaCl_2$ fand Vf. in einigen Verss., daß dieses Minimum eintritt, wenn die Mengen beider Salze, für sich in einem dem Vol. der Mischung gleichen Vol. W. gel., den gleichen Ionisationskoeffizienten besitzen. (C. r. soc. de biologie **95**. 23 bis 24.) SPIEGEL.

Carl Neuberg und **Günther Gorr**, *Über den Mechanismus der Milchsäurebildung bei Phanerogamen.* (Biochem. Ztschr. **171**. 475—84. — C. **1926**. II. 235.) HAASE.

N. Kondratjew, *Zum Problem der Zellatmung.* I. Mitt. *Über die Wirkung der Radiumstrahlen auf den Oxydationsmechanismus in der Zelle.* Theoret. auf den Anschauungen von BAUDISCH u. WELO (vgl. Journ. Biol. Chem. **61**. 261; C. **1924**. II. 2315. Chem.-Ztg. **49**. 661; C. **1925**. II. 1580) fußend, verfolgt Vf. an Epidermis- u. Spaltöffnungszellen von Blättern der weißen Lilie mittels einer mikrochem. Methode, die Nachweis von Fe^{II} u. Fe^{III} nebeneinander gestattet, die Verteilung beider u. sucht, da sich hierbei eine Beeinflussung der Vorgänge durch mancherlei Stoffe ergab, die Beurteilung gegenüber derartigen Fehlerquellen durch vergleichendes Studium von mit Ra bestrahlten Zellen zu sichern. Die Ergebnisse sind: Zentrum der Oxydations-Red.-Prozesse ist die Chromatinsubstanz des Kernes. Durch die Bestrahlung werden jene Prozesse herabgesetzt. Bei mäßiger Dosis geht die Zelle in den nachfolgenden Perioden zu n. oder übernormalen Funktionen über, nach hoher Dosis erfolgt solche Rückkehr zur Norm nicht u. treten degenerative Strukturveränderungen auf. (Strahlentherapie **20**. 771—92. 1925. Odessa, Anat. Inst.; Ber. ges. Physiol. **35**. 10—11. Ref. KIRCHNER.) SPIEGEL.

R. Combes, *Die Wanderung stickstoffhaltiger Substanzen bei der Buche im Verlauf der herbstlichen Gelbfärbung.* (Vgl. S. 236.) Die Ergebnisse bei der Unters. der Wanderung der Stickstoffsubstanzen der Eiche konnten auch bei der Buche bestätigt werden. Weiter wurde gefunden, daß die Abnahme des N_2-Gehalts mit dem Beginn der Verfärbung ihren Anfang nimmt u. gegen Ende stark bis zum Absterben an Geschwindigkeit zunimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1169—71.) ENSZLIN.

Gustave Rivière und **Georges Pichard**, *Relative Untersuchungen über den Gewichtsverlust, den die weißen Calvilleäpfel während ihres Verweilens in der Obstkammer erleiden.* Um die ungefähren natürlichen Bedingungen nachzuahmen, brachte Vf. einen Apfel unter eine Glasglocke, die mit zwei Absorptionsrohren, welche Barytwasser enthielten, um die freiwerdende CO_2 zu entfernen, verbunden war. Unter der Glocke sollte nun ungefähr der gleiche Zustand herrschen, der in den Obstkammern zu finden ist. Der Apfel war vor u. nach dem Versuch gewogen worden; der Gewichtsverlust betrug 3,33%, davon entfallen auf CO_2 ca. 0,3%. Der Rest wird mit Verdunstung erklärt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 802—03. Versailles, Stat. agronomique.) HAASE.

Th. Sabalitschka, *Über die Ernährung von Pflanzen mit Aldehyden.* **Th. Sabalitschka** und **H. Weidling**, VI. Mitt. *Polymerisation des Formaldehyds durch Elodea canadensis zu höheren Kohlehydraten.* (V. vgl. Biochem. Ztschr. **148**. 370; C. **1924**. II. 1105.) Wie bereits früher gezeigt (V. Mitt.) wurde *Formaldehyd* von der Wasserpest zu höheren Kohlehydraten polymerisiert, jetzt wurde festgestellt, daß das Licht keinen entscheidenden Einfluß ausübte, die optimale Formaldehydkonz. betrug in der Nährlsg. 0,024%. Höhere Konzz. schädigten die Pflanzen u. hinderten so die B. von Stärke. Vf. sieht hierin einen Beweis, daß das Formaldehyd eine Vorstufe zur B. der Stärke ist. (Biochem. Ztschr. **172**. 45—57. Berlin, Univ. Pharmazeut. Inst.) HAA.

A. Dubosc, *Chlorophyll und Licht.* Zusammenstellung von Arbeiten über das Verh.

des Chlorophylls in physikal. u. chem. Beziehung unter hauptsächlicher Berücksichtigung französ. Autoren. (Moniteur scient. [5] **16**. 49—58.) SCHUSTER.

Th. Sabalitschka und **A. Wiese**, *Das Verhalten des Kalis vor und bei dem herbstlichen Absterben der Blätter von Populus nigra L. und Hedera Helix L.* Die Verss. ergaben sowohl bei der Pappel als beim Efeu eine Red. auf $^1/_3$ bis $^1/_4$ des K_2O-Gehaltes der nicht im Abbau begriffenen Blätter. Besonders stark bemerkbar ist die Abnahme kurz vor u. bei der Verfärbung der Blätter. Die Abnahme wird auf ein Zurückwandern des K_2O in die erhalten bleibenden Teile der Pflanze zurückgeführt. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. **7**. 166—73. Berlin, Pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Th. Sabalitschka und **C. Jungermann**, *Einfluß des Lichtes auf den Alkaloidgehalt von Lupinus luteus L.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **163**. 445; C. **1926**. I. 3241). Stets hatte der Entzug des Lichts eine Erniedrigung des absol. Alkaloidgehaltes gegenüber normalen, im Tageslicht sich befindenden Pflanzen zur Folge. Gegenüber letzteren zeigten die im Dunkeln gekeimten Pflanzen bei nachträglichem Verbringen in Tageslicht eine stärkere Produktion sowohl an Alkaloid wie auch an Gesamtpflanzensubstanz. Die Produktion von Alkaloid fand dabei ohne N-Zufuhr statt, der zur Alkaloidsynthese benötigte Stickstoff mußte also von anderen N-haltigen Substanzen in der Pflanze herrühren. (Biochem. Ztschr. **164**. 279—87. 1925. Berlin, Univ.) BEHRLE.

Werner Kollath, *Über Vitamine und Bakterien.* Der Inhalt der Arbeit deckt sich mit dem früherer Arbeiten des Vfs. (vgl. KOLLATH u. LEICHTENTRITT, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **97**. 65. 119; C. **1926**. I. 1589. 2376). (Klin. Wchschr. **5**. 930—32. Breslau, Hygien. Inst.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Paul Courmont, **A. Morel** und **I. Bay**, *Über die Veränderungen der Reaktion und des Ammoniakstickstoffs in homogenen Kulturen des Bacillus tuberculosis humanus A in bestimmtem Milieu mit Ammoniakgrundlage.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **94**. 864; C. **1926**. I. 3480.) In dem NH_3-Nährboden setzte sich die früher während eines Monats verfolgte Verminderung von p_H u. NH_3 während der beiden folgenden Monate in sehr ausgesprochenem Maße fort. In Peptonmedium kann sich der Bacillus bei von Anfang saurer Rk. entwickeln. (C. r. soc. de biologie **95**. 41. Lyon, Inst. bactériol.) SPIEGEL.

Gilbert T. Morgan, **E. Ashley Cooper** und **Arthur Edward Rawson**, *Das baktericide Vermögen der Cyclotelluropentandione und ihrer Derivate.* Vff. prüfen die Wrkg. ihrer *Cyclotelluropentandionderivv.* am B. coli communis u. finden, daß durch normale aliphat. Reste substituierte Derivv. am stärksten baktericid wirken; dann folgen die Sekundär- u. schließlich die Isoverbb. Durch Überführung der Ketogruppen in die entsprechenden Oxime sinkt die Wrkg. außerordentlich. Der Prozentgehalt von Telluroverbb. an Te ist nicht maßgebend für ihre keimtötende Wrkg., *Ditellurodiessigsäure*, $[COOH \cdot CH_2 \cdot Te\text{-}]_2$, die 68% Te enthält, ist nur wenig wirksam. Bei 20° wirken die Verbb. bis auf eine Ausnahme stärker als bei 37°. Sie zeigen gegen dem B. coli verwandte Bakterien ein sehr selektives Verh.; diese werden teils bedeutend stärker, teils weniger angegriffen. Von großem Einfluß auf die bactericide Wrkg. ist die Art des Lösungsm. Vff. konnten zeigen, daß in Serum, in lecithin- u. fetthaltigen Lsgg. das keimtötende Vermögen sehr gering wird. Sie führen dieses Verh. auf die Adsorption der Tellurverbb. an die wss. Emulsionen zurück. Zur Best. der *Cyclotelluropentandione* in geringer Konz. wird eine colorimetr. Methode angegeben, die auf der B. von TeS durch H_2S beruht. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 106—09. Birmingham, Univ.) RAECKE.

Fritz Kauffmann, *Über die Beziehungen zwischen dem d'Herelleschen Lysin, dem Antilysin und den „Autotoxinen"* (*Conradi-Kurpjuweit*). Identität des d'Herelleschen Lysins mit dem „Autotoxin" wird abgelehnt, die Ggw. des letzteren in Bouillonkulturen bestritten. In d'Herelleschem Antilysin sind 2 verschiedene Antikörper unabhängig voneinander nachweisbar, das eigentliche Antilysin u. ein antibakterieller,

Agglutinationswrkg. ausübender Antikörper. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **106**. 308—13. Berlin, Inst. „Robert Koch".) SPIEGEL.

Lloyd Arnold und **Emil Weiss**, *Trennung des Bakteriophagen von Bakterieneiweiß.* Ein von antigen wirkenden bakteriellen Proteinen freies, die lyt. Substanz enthaltendes Filtrat läßt sich durch Aussalzen mit 14% Na_2SO_4 oder Zusatz von 1% Trypsin für 48 Stdn. gewinnnen. Mit der gereinigten Lsg. kann man Antisera von rein antibakteriophager Wrkg., aber keine Antikörper für den homologen Bakterienstamm oder seine Proteine erzeugen. (Journ. of infect. dis. **37**. 411—17. 1925. Chicago, LOYOLA Univ. school of med.; Ber. ges. Physiol. **35**. 171. Ref. v. GUTFELD.) SP.

L. Dienes und **E. W. Schoenheit**, *Die spezifische Fraktion der spezifischen alkohollöslichen Substanz des Tuberkelbacillus.* Bericht über weitere Verss. zur Reindarst. der Antigensubstanz (vgl. Journ. Immunology **10**. 631; C. **1925**. II. 930). (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 106—08. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 354. Asheville, VON RUCK res. lab. f. tubercul. Ref. VON GUTFELD.) SPIEGEL.

M. H. Finkelstein, *Eine Übersicht über die gegenwärtigen Arbeiten über die Biochemie des Pneumococcus.* Zusammenfassende Übersicht der Arbeiten amerikan. Forscher in den Abschnitten Unterss. über die spezif. Stoffe des Pneumococcus, Unterss. über seine Enzyme u. Unterss. über sein Oxydations-Reduktionssystem. (Science Progress **21**. 74—82. Edinburgh, Univ.) SPIEGEL.

Hugo Haehn und **Max Glaubitz**, *Die Hefegärungen vom biologischen Standpunkt aus betrachtet.* 1. *Die Brenztraubensäuregärung.* (Vorl. Mitt.) Verss. mit verschiedenen Hefen zeigten, daß die Brenztraubensäuregärung meist in kleinerem Umfange u. mit wenigen Ausnahmen langsamer verlief als die Zuckergärung, im Gegensatz zu dieser Hefeüberschuß erforderte u. mit heftiger Erkrankung oder Tod der Zelle endete. In einigen Fällen wurde die Brenztraubensäure von Zucker gut vergärenden Heferassen überhaupt nicht gespalten. Innerhalb derselben Heferasse bestehen oft sehr erhebliche Unterschiede, bedingt durch den jeweiligen physiol. Zustand. Nie wurde in den Brenztraubensäuregärungen eine sprossende Zelle gefunden. Brenztraubensaures Salz zu vergären (die Prüfung erfolgte lediglich durch Feststellung der Entw. von CO_2) gelang den Vff. überhaupt nicht, auch nicht bei schwach saurer Rk. ($p_H = 6,36$). Bei geringer Konz. der Brenztraubensäure ließ die Giftigkeit nach, blieb aber der Gäreffekt aus. Die [H'] bei Verwendung von freier Brenztraubensäure in der erforderlichen Konz. ist größer, als selbst die an stark saure Umgebung angepaßten Essigbakterien erzeugen. Verss., die Hefe durch N-Nahrung zu kräftigen u. gleichzeitig die Säure durch Aminoverbb. zu puffern (Hefeautolysat), gaben bisher nur sehr geringen Erfolg. Die Aldehydkonzz., die bei den durchgeführten Brenztraubensäurespaltungen auftreten konnten, erwiesen sich für den Hefezellorganismus als unschädlich. — Nach alledem darf sich bei der natürlichen Zuckerspaltung durch Hefe die, wenn man die Neubergsche Theorie gelten läßt, als Zwischenprod. gebildete Brenztraubensäure nicht ansammeln. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **13**. 86—118. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) SPIEGEL.

Alfred Maubert, *Der Einfluß des Thoriums X auf die ammoniakalische Gärung.* (Vgl. AVERSENQ, JALOUSTRE u. MAURIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 193; C. **1923**. III. 633.) Die ammoniakal. Gärung des *Harns* durch Micrococ. ureae wird durch ThX in Konz. bis zu 6,7γ pro ccm verstärkt. Konzz. unter 0,1γ sind ohne Wrkg., die bei 0,5—1γ deutlich ist, dann bis zu 5γ ständig abnimmt. Das ThX für sich bewirkt keine Zers. des Harnstoffs in W. oder Harn. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1182—85.) SPIEGEL.

George W. Freiberg, *Beobachtungen über den Kohlenhydratumsatz der Aceton-Butylalkoholgärungen.* Während des eigentlichen Umsatzes entstehen Aceton u. Butylalkohol nach den Gleichungen:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O = C_3H_6O + 3\,CO_2 + 4\,H_2 \quad \text{u.} \quad C_6H_{12}O_6 = C_4H_{10}O + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Nebenprodd. entstehen durch Red. von Essig- u. Buttersäure, die beim Anfangsstadium der Kultur entstehen, wobei ein Teil der Kohlenhydrate dem Aufbau der Protoplasmasubstanz dient. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 72—73. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 160. Ref. HIRSCH.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden, *Nachtrag zu der Mitteilung „Versuche über den Einfluß der Züchtung von Hefe auf Galaktose auf die Vergärbarkeit dieses Kohlenhydrates durch diese.“* Für einen Teil der in der genannten Abhandlung (vgl. Fermentforschung **8**. 474; C. **1926**. I. 143) angeführten Beobachtungen gebührt EULER u. LÖVGREN (Ztschr. f. physiol. Ch. **146**. 44; C. **1925**. II. 1992) die Priorität. (Fermentforschung **8**. 584. Halle a. S., Univ.) SPIEGEL.

Fred Berry, *Untersuchungen über Milchzucker vergärende Bakterien.* (Vgl. BERRY u. EY, Amer. Journ. Publ. Health **16**. 494; C. **1926**. II. 242.) Die Ergebnisse bei Unters. von 640 Grundwasserproben bestätigen die Ansicht, daß Bakterien, die in 1%ig. Milchzuckerbouillon bei 37° in 48 Stdn. nicht 10% oder mehr Gas erzeugen, von geringer hygien. Bedeutung sind. In 79 innerhalb 48 Stdn. negativen Proben wurden bei weiterer 7-tägiger Bebrütung >10% Gas gebildet. Von den hieraus isolierten Kulturen der Coligruppe waren 91% wahrscheinlich Bodentypen. Ca. 20% der isolierten Kulturen greifen Lactose zunächst sehr wenig u. zögernd an, die meisten von ihnen vergoren diesen Zucker aber nach der 2. Übertragung u. folgenden ziemlich prompt. Wahrscheinlich beruht die geringe Vergärungsfähigkeit vielfach mehr auf dem Einfluß beigemengter Bakterien als auf wirklicher Schwächung. (Amer. Journ. Publ. Health **16**. 590—94. Columbus [O.], Ohio State Dep. of Health.) SPIEGEL.

Mosca F. Traetta, *Brenztraubensäure bei der alkoholischen Gärung.* Es gelang die Isolierung von Brenztraubensäure als Zwischenprod. der alkoh. Gärung von Glucose mit Saccharomyces cerevisiae. Gearbeitet wurde über das Brucinsalz. (Annali Chim. Appl. **16**. 167—69. Rom.) GRIMME.

Kornel Maurer, *Nachweis und Bestimmung von Formaldehyd bei Gärungen.* Im *Sauerkraut, sauren Gurken* u. *Rüben* findet sich 0,1—0,4 mg CH_2O in 1 kg Substanz. Dies wird auf Bakterium braassic. acidae zurückgeführt. Es vermag bei künstlicher Beimpfung von Rohrzucker u. Traubenzucker — nicht Milchzucker — Bouillon u. sterilisiertem Kraut ebenso CH_2O zu bilden. (Biochem. Ztschr. **173**. 201 bis 206. Budapest, Hygienisches Institut.) MEIER.

E_5. Tierphysiologie.

H. Pénau und **H. Simonnet**, *Studien über den wirksamen Bestandteil des Hinterlappens der Hypophyse. I. Technik der Dosierung der Wirksamkeit von Präparaten.* (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 125—35.) MEIER.

J. Mellanby, *Die Absonderung von Pankreassaft. Secretin* ist als *Prosecretin* in der Schleimhaut des Dünndarms enthalten. Es wird als Prosecretin extrahiert durch 5%ig. oder 0,85%ig. NaCl, 0,2% HCl oder 0,1% NaOH, 75%ig. A. oder Aceton. Mit der Magensaftsekretion hat die Pankreassekretion nichts direkt zu tun.— Sekretin ist der adäquate Reiz für das Pankreas. Im Blut der Pfortader ist Sekretin zusammen mit gallensauren Salzen, die vom Darm resorbiert sind. — Einführung von Galle in das Duodenum der Katze erzeugt starke Pankreassaftsekretion. Der aktive Stoff ist die *Cholsäure.* Ihre Wrkg. wird aber stark beeinflußt durch das gleichzeitig vorhandene *Taurin* u. *Glycin,* sowie das *Gallenmucin.* — Im Hungerstadium ist die optimale Rk. p_H 7,8; während der Magenverdauung 6,5. — Vaguslähmung durch *Atropin* oder motor. Sympathicuslähmung durch *Ergamin* beeinflußt die Gallen-Sekretionanregung nicht. — Die Dauer der Pankreassaftabsonderung hängt von der gerade in der *Dünndarmschleimhaut* vorhandener Sekretinmenge ab. — So erklären sich die schweren Verdauungsanomalien bei katarrhal. Ikterus. (Journ. of Physiol. **61**. 419—35. St. Thomas Hosp. London.) MÜLLER.

Swale Vincent, E. C. Dodds und **F. Dickens**, *Das Pankreas der Teleostier und die Quelle des Insulins.* Aus den getrennt liegenden Inseln verschiedener Teleostier ließ sich ca. 6-mal so viel Insulin gewinnen wie aus gleichen Gewichtsmengen Säugetierpankreas. Da das inselfreie Pankreas dieser Tiere noch ebensoviel Insulin enthält wie Säugetierpankreas, ist es fraglich, ob Insulin ausschließlich in den Inseln gebildet wird. (Quart. journ. of exp. physiol. **15**. 313—17. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 307. London, Middlesex Hosp. med. school. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

W. Koskowski und **A. C. Ivy**, *Die Wirkung der Pankreasektomie auf die Sekretion des Darmsaftes.* Totaloperation des Pankreas änderte die Menge der Darmsaftsekretion nicht wesentlich, steigerte den Invertasegehalt für 3—7 Tage mit Schwankungen u. Tendenz zur Rückkehr zu einem nur wenig über der Norm liegenden Gehalt, verminderte zeitweilig den Amylasegehalt, ließ den Lipasegehalt unbeeinflußt. Kompensator. Vorgänge konnten innerhalb der ersten 18 Tage nach der Operation nicht festgestellt werden. (Amer. Journ. Physiol. **75**. 640—44. Univ. of Chicago.) SP.

Josè Carra, *Gemischte Kulturen von Organen mit innerer Sekretion. Thyreoidea-Milz*: Leichte Hemmung der Milz. *Thyreoidea-Nebennierenrinde*: Gegenseitige Stimulation. *Thyreoidea-Hoden*: Begünstigung des Hodens, anscheinend Hemmung der Thyreoidea. *Thyreoidea-Niere*: Anscheinend keine gegenseitige Beeinflussung. *Thyreoidea-Leber*: Gegenseitige Begünstigung. *Nebennierenrinde-Niere*: Niere gehemmt. *Nebennierenrinde-Milz*: Diese sehr stark gehemmt, jene leicht gefördert. *Nebennierenrinde-Leber*: Diese gefördert. *Nebennierenrinde-Hoden*: Dieser stark, jene weniger gefördert. *Hoden-Niere*: Jener etwas gehemmt, diese mehr als durch andere Organe gefördert. *Hoden-Milz*: Kein besonderer Einfluß aufeinander. *Hoden-Leber*: Beim Hoden Tubuli contorti gehemmt, Bindegewebe nicht; Leber anscheinend gehemmt. *Leber-Milz*: Kein Einfluß. *Leber-Niere*: Diese nicht beeinflußt, jene etwas gehemmt. *Milz-Niere*: Diese gefördert, jene eher gehemmt. (Endocrinol. e patol. costituz. **3**. 84—96. 1925. Modena, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 32. Ref. HARTMANN.) SPIEGEL.

R. Courrier, *Die Ovarialhormone.* (Rev. franç. d'endocrinol. **3**. 94—101. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 125. Ref. RISSE.) SPIEGEL.

Estelle E. Hawley und **John R. Murlin**, *Die Bedeutung der Änderung der Sauerstoffaufnahme bei normalen Kaninchen nach Insulin.* Bei mehreren Insulinperioden steigt der respirator. Quotient in der ersten nicht, sondern sinkt, steigt dagegen in der zweiten, um in einer dritten u. vierten n. zu bleiben. Die O_2-Aufnahme steigt in 1, sinkt in 2 beträchtlich unter die Norm, die CO_2-Ausgabe steigt in 1, in 2 erheblich stärker, ist in 3 u. 4 noch leicht erhöht. Der Gesamtumsatz steigt in der 1. Stde. nach Insulin um 16%, in der 2. findet plötzliche Umstellung des Stoffwechsels von Fett auf Kohlenhydrat statt. Der auf Grund des Respirationsvers. berechnete Zuckerschwund ist größer, als dem Schwund von Blut- u. Gewebszucker entspricht, es muß also beim Hungertier auch zu Glykogenschwund kommen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 130—31. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 265. Rochester, Univ. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

T. E. Friedemann und **P. K. Webb**, *Injektionen von Trypsin und Insulin in die Arteria pancreatico-duodenalis.* Die Ergebnisse von EPSTEIN, ROSENTHAL, MAECHLING u. DE BECK (Amer. Journ. Physiol. **71**. 316; C. **1925**. I. 1760) konnten in Verss. an Hunden nicht bestätigt werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 69 bis 72. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 268. St. Louis, Washington Univ. school of med. Ref. HILDEBRANDT.) SPIEGEL.

E. Hédon, *Bemerkungen über die Ernährung eines völlig pankreaslosen Hundes, der seit 30 Monaten mit Insulin behandelt wird.* Das Tier ist in durchaus gutem Zustande, zeigt aber trotz sorgfältiger Pflege u. einer Überernährung, die das Körpergewicht u. die Fettreserven auf hohe Werte brachte, ständig Hungererscheinungen.

Dies dürfte nicht dem Insulin, sondern dem Fehlen des Pankreas zuzuschreiben sein. (C. r. soc. de biologie **95**. 187—89.) SPIEGEL.

Luigi Villa, *Die Leber bei der Insulinhypoglykämie (experimentelle Untersuchung).* Aus den Versuchsergebnissen wird gefolgert, daß bei der Wrkg. des Insulins die Leber vorwiegend, die Muskeln jedenfalls nur in geringerem Maße beteiligt seien, u. zwar nicht durch vermehrte B., sondern durch verminderte Spaltung von Glykogen. Diese Hemmung wird durch *Adrenalin* sofort aufgehoben, das also das rationelle Antidot gegen akute Insulinhypoglykämie ist. (Arch. di fisiol. **23**. 71—78. 1925. Milano, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 73. Ref. SCHULZ.) SPIEGEL.

Nello Bindi, *Einfluß des Insulins auf das Leberglykogen.* Bei Durchblutung der isolierten Hundeleber wurde durch Insulin stets eine Vermehrung des Glykogengehaltes herbeigeführt. Vf. schreibt dem Insulin eine Förderung der Glykogenbildung zu im Gegensatz zu BINDI (vgl. vorst. Ref.), dessen Verss. kritisiert werden. (Arch. di fisiol. **23**. 99—123. 1925. Padova, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 73—74. Ref. SCHULZ.) SPIEGEL.

Luigi Condorelli, *Über den Mechanismus der Insulinhypoglykämie.* Nach den Verss. an Kaninchen wird unter dem Einfluß des Insulins, auch bei kleinen Gaben, der an Eiweiß gebundene Zucker stark vermehrt u. scheint dann größtenteils wieder in die Gewebe abzuströmen. Die gleiche Bindung erfährt auch intravenös eingeführter Traubenzucker. In der Muskulatur läßt sich die Vermehrung des gebundenen Zuckers nicht nachweisen, was bei der zu erwartenden prozentual geringen Menge, auch abgesehen von der Umwandlung in Glykogen, erklärlich ist. Auf die Glykolyse übt Insulin weder in vitro noch nach vorheriger Behandlung der Versuchstiere Einfluß aus. Diabetiker, bei denen der gebundene Zucker im Blute im allgemeinen stark herabgesetzt ist, vermehren ihn unter Insulinwrkg. Vf. meint, daß unter dieser Wrkg. die Umwandlung von freiem Zucker in gebundenen u. dessen Fixierung in den Geweben so schnell verlaufe, daß die Leber mit der Zuckermobilisierung nicht nachkomme u. so die Hypoglykämie unvermeidlich sei. (Policlinico, sez. med. **32**. 317—34. 1925. Roma, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 105—06. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

James Percy Baumberger, *Beziehungen zwischen dem Gehalt des Blutes an Kohlensäureanhydrid und an Dicarbonaten und seiner Gerinnungsfähigkeit beim Hunde.* Der Gegensatz zwischen dem Effekt eines Durchleitens von CO_2 durch n. Blut (Verzögerung der Gerinnung) u. Peptonblut (Eintritt der spontan nicht erfolgenden Gerinnung) ist nur scheinbar. In beiden Fällen tritt die Gerinnung ein, sobald man sich dem Optimum des Gehaltes an Dicarbonaten u. des CO_2-Drucks genügend genähert hat. (C. r. soc. de biologie **95**. 241—42. Bruxelles, Univ.) SPIEGEL.

E. W. H. Cruickshank, *Über die Ausschüttung von Hämoglobin und Blut durch die Milz.* Plethysmograph. läßt sich die Milz nicht in einem n. Ruhezustand beobachten. Sie ist gegen Änderungen der Umgebung äußerst empfindlich. — In Narkose wurde vorsichtig Zugang zu den zu- u. abführenden Milzgefäßen geschafft u. unter zeitweiser Sperrung aller benachbarter Blutbahnen das Milzvenenblut ohne Störung der Zirkulation entnommen. — Es ist oft reicher an Hämoglobin als das sonstige zirkulierende Blut (bis 20—40%). — Bei Reizung der Splanchnici kann die Milz 2,6 bis 5,6% der gesamten zirkulierenden Blutmenge ausschütten, entsprechend etwa dem doppelten Gewicht der Milz nach dem Tode des Tieres. In den ersten 1,5 Min. der Reizung werden die ersten 5 ccm Blut, entsprechend $^1/_2$ der ganzen ausschüttbaren Menge, ausgetrieben. Das Maximum der Milzverkleinerung ist in 5—8 Min. erreicht. (Bei 3—3,2 kg Körpergewicht im ganzen 9,5—13,5 ccm Blutauswurf.) — Die Steigerung der Hämoglobinkonz. durch Blutausschüttung der Milz ist nur von Bedeutung, wenn die Kontraktionen rhythm. u. dauernd erfolgen. — Bei Kontraktion der Zunge durch Hypoglossusreizung wurde kein konzentriertes Blut ausgetrieben. Reine Muskelkontraktion tut es also nicht. (Journ. f. Physiol. **61**. 455—64. Cambridge.) MÜLLER.

L. E. Bayliss, Phyllis Tookey Kerridge und **Ruth Conway Verney**, *Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration des Blutes.* Prinzipielle Fehler bei Feststellung der [H'] des Blutes mittels H-Elektrode oder Glaselektrode oder colorimetr. nach *Dale-Evans* wurden nicht gefunden. — In langen Reihen wurden die folgenden Fehlergrößen festgestellt: H-Elektrode 0,003 p_H, Glaselektrode 0,008 p_H, colorimetr. 0,011 p_H. (Journ. of Physiol. **61**. 448—54. Univ. Coll. London.) MÜLLER.

Jean La Barre, *Über die Veränderungen des p_H des Plasmas im Gefolge des Histaminshocks und ihre Beziehungen zur Senkung der Oberflächenspannung.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **90**. 1041; C. **1924**. II. 495.) Nach intravenöser Injektion von Histamin sinken die alkal. Rk. u. die Oberflächenspannung des Plasmas, im ganzen um so stärker, je heftiger der Shock ist. Das Plasma strebt mehr u. mehr zur Neutralität u. kann sogar sauer werden. Während in der Verminderung des p_H kein Unterschied zwischen dem Histaminshock des Meerschweinchens u. dem anaphylakt. Serumshock besteht, erreicht die Verminderung der Oberflächenspannung im ersten nur geringere Werte. (C. r. soc. de biologie **95**. 237—38.) SPIEGEL.

Jean La Barre, *Über die Veränderungen der Blutalkalinität im Verlauf des Histaminshocks.* (Vgl. vorst. Ref.) Wie beim anaphylakt. Shock (vgl. C. r. soc. de biologie **91**. 1293; C. **1925**. I. 685) kann auch beim Histaminshock eine Verminderung der Alkalireserve u. des Gehaltes an PO_4-Ion festgestellt werden, die das beobachtete Sinken der Alkalinität zum großen Teile zu erklären vermag. (C. r. soc. de biologie **95**. 238—40. Bruxelles, Univ.) SPIEGEL.

Stanislaus Kon und **Casimir Funk**, *Über die Beziehung zwischen der chemischen Struktur und Wirkung auf Blutzucker.* Unters. verschiedener Derivv. von *Pyridin, Imidazol* u. *Cystin* ergab, daß die sauer reagierenden im allgemeinen den Blutzuckergehalt erhöhen. Dabei spielt die chem. Konst. eine Rolle. So erhöht *Pikolinsäure* stärker als *Nicotinsäure, Isonicotinsäure* gar nicht. Die bas. reagierenden Substanzen haben Tendenz, den Blutzucker zu erniedrigen. Von den S-haltigen Derivv. scheint nur *Cystein* diese Wrkg. in geringem Grade zu besitzen. Es scheint nicht unmöglich, daß die Blutzucker erniedrigende Gruppe im *Insulin* auf Histidin u. Cystein zurückzuführen ist. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **13**. 39—43. Warschau, Staatl. Hygieneschule.) SPIEGEL.

Romana Milicer-Szymańska und **Casimir Funk**, *Die Wirkung von einigen Pyridinderivaten auf reisgefütterte Tauben.* Ähnlich wie *Nicotinsäure* (vgl. FUNK, Journ. of Physiol. **46**. 173; C. **1913**. II. 894), deren appetiterregende u. den Gewichtsverlust sparende Wrkg. bestätigt wurde, verhalten sich *Nicotinsäureäthylester* u. *Pikolinsäure,* während *Isonicotinsäure* nur die erste Wrkg. hat, *Pyridinsulfat* u. *Nicotinsäureamid* gar keine. Vergleich mit der Wrkg. auf Blutzucker (vgl. vorst. Ref.) läßt nur diejenigen Verbb. als bei den reisgefütterten Tauben wirksam erscheinen, die den Blutzuckerspiegel beeinflussen können. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **13**. 44—45. Warschau, Staatl. Hygieneschule.) SPIEGEL.

T. A. Hughes, *Wirkung des Chinins auf den Blutzucker.* Tox. Chiningaben bewirken beim Kaninchen Glykogenolyse, die ebenso wie die Adrenalinhyperglykämie durch *Ergotoxin, Pituitrin* u. *Insulin* gemildert wird. Kleinere Dosen Chinin, wie die bei Malaria verwendeten, erniedrigen den Blutzucker. (Indian Journ. of med. research **13**. 321—36. 1925. Lahore, King Edward med. coll.; Ber. ges. Physiol. **35**. 107. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

P. Emile Weil und **R. Stieffel**, *Vergleichende Untersuchung der hämolysierenden Eigenschaften von Plasma und Serum bei der Hämoglobinurie.* Die hämolysierende Wrkg. des Serums ist immer stärker als die des Plasmas. Im hämoglobinur. Anfall ist das Plasma, durch rasches Zentrifugieren von Venenblut gewonnen, stark hämolyt. Bald nach dem Anfall ist das Plasma hell, das Serum hämolyt., u. schließlich läßt sich die Hämolyse auch im Serum nur durch Abkühlungsverss. auslösen. Citrat u.

Oxalat beeinflussen die Rk. nicht. Die hämolyt. Wrkg. scheint mit dem Moment der Gerinnung aufzutreten. In Perioden starker Hämolyse ist die Gerinnungszeit stark verkürzt, die Retraktion des Blutkuchens herabgesetzt; letzterer zerfällt auch leicht wieder, es kommt dann beim Zentrifugieren zu nochmaliger Gerinnung des Serums. (Bull. et mém. de la soc. méd. des hôp. de Paris **41**. 1553—56. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 284. Ref. SIMMEL.) SPIEGEL.

H. J. Stander und **A. H. Radelet**, *Blutchemismus bei Eklampsie.* Es findet sich konstant starke Vermehrung der *Harnsäure* u. *Milchsäure* im Blut, deutliche des Zuckers, herabgesetzte CO_2-Bindungsfähigkeit u. häufig erhöhter Gehalt an anorgan. P. Die Erhöhung der Milchsäure ist nicht ausschließlich durch die Krämpfe bedingt. Durch Insulin können die Veränderungen für kurze Zeit der Norm genähert werden. (Bull. Johns Hopkins Hospital **38**. 423—30. Johns Hopkins University and Hospital.) M.

Pietro Albertoni, *Kritisch-experimentelle Untersuchungen über Glykolyse.* Unterss. an Rinderblut. Im defibrinierten Blut ist die Glykolyse schwächer als im spontan geronnenen, Zusatz von Fibrin zu jenem steigert sie wieder. Sättigung mit *CO* hemmt sie mehr oder weniger, *NaF* verringert sie bei 0,4%, hebt sie bei 1% auf, auch wenn durch Zusatz von $CaCl_2$ die Gerinnbarkeit wieder hergestellt wird. Da Ggw. von Blutkörperchen für die Glykolyse erforderlich ist, könnte die Wrkg. des NaF auf Protoplasmaschädigung beruhen. *Cocain* hemmt bei 0,1% die Glykolyse völlig, das schwächere Zellgift *Novocain* bei 0,2% nur teilweise. *Chinin* (0,1%) hemmt in vitro nicht, wohl aber *Urotropin* (0,1%). (Arch. di fisiol. **23**. 21—29. 1925. Bologna, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 106—07. Ref. SCHULZ.) SPIEGEL.

W. Hausmann und **A. Loewy**, *Die hämolysierende Wirkung der Sonnenstrahlen im Hochgebirge.* Nicht vorbehandelte Kaninchenblutkörperchen hämolysieren nach mehrstündiger Bestrahlung; vorher geht der Blutfarbstoff in ein gelbes Umwandlungsprodukt über. (Biochem. Ztschr. **173**. 1—6. Davos, Inst. f. Hochgebirgsphysiologie.) M.

J. B. Pincus, **H. A. Peterson** und **Benjamin Kramer**, *Eine Untersuchung des Zustandes mehrerer anorganischer Bestandteile des Blutserums bei Krankheit mittels Ultrafiltration.* Unter der Voraussetzung, daß die durch das Ultrafilter (Kollodiumfilter unter mäßigem Druck) hindurchgehenden Ionen „frei", die zurückgehaltenen gebunden sind, ergab sich bei kindlicher wie bei experimenteller Tetanie deutlicher Abfall des freien *Ca* im Serum, n. Gehalt bei chron. Nephritis ohne Komplikation durch uräm. Krämpfe, in einem Falle bei Auftreten von Krämpfen aber wieder deutliche Verminderung. Anorgan. P war stets hoch bei Parathyreoprivatetanie u. schwerer chron. Nephritis mit oder ohne Krämpfe, nicht entsprechend bei infantiler Tetanie. — Die Gesamteiweißkonz. ist bei den verschiedenen Tetanieformen fast n. im Blute. — Bei $p_H = 4,7$ ist das gesamte Ca des Serums ultrafiltrierbar. — Während bei infantiler Tetanie Bestrahlung mit der Hg-Dampflampe die Ca-Konz. des Serums steigert, ist dies bei parathyreopriver Tetanie nicht der Fall. Jene dürfte also keine Form der zweiten sein, worauf auch die Unterschiede bzgl. des P hinweisen. (Journ. Biol. Chem. **68**. 601—09. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) SPIEGEL.

E. B. Verney, *Der osmotische Druck der Eiweißkörper des menschlichen Serums und Plasmas.* Bei Verdünnung von menschlichem Serum oder Plasma u. Best. im Osmometer ist der osmot. Druck der Eiweißkörper $p\,(v - b) = k$, wenn v das Reziproke des Eiweiß-N u. b eine Konstante ist, bei Plasmaverdd. bis zu 50% der ursprünglichen Konz. — b ist 50% des Originalvolumens des Plasmas. — Verdünnung des Plasmas mit Ringerlsg. bewirkt also einen stärkeren Abfall des osmot. Drucks p als der Konz. des Eiweißes. (Journ. f .Physiol. **61**. 319—28. Univ. Coll. Hosp. Med. School.) MÜLLER.

Edwin W. Schultz und **Gladys Newman**, *Das Blutfibrin bei der Anaphylaxie des Hundes.* Mit Sinken des Blutdrucks steiler Fall des Fibringehaltes, der erst nach einiger Zeit wieder steigt. Zugleich mit jenem Fall steigen die Hämatokritwerte

(Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 151—53. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 348. Stanford Univ. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Albert P. Krueger und **Edwin W. Schultz**, *Die Blutplättchen bei der Anaphylaxie des Hundes.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei tödlichem Shock ergab sich Abnahme der Blutplättchen um 47—71%, je nach Zeitpunkt der Blutentnahme. Durch Zusatz gewisser Mengen Blutplättchen kann die Ungerinnbarkeit des Shockblutes aufgehoben werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 153—55. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 348. Stanford Univ. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

E. Faerber, *Zur Frage der Fettausscheidung im Harn.* Zur Best. werden 10 l Harn bei schwach alkal. Rk. eingedampft, der Rückstand mit Seesand verrieben, bei 80° getrocknet, im Soxhletapp. 30 Stdn. mit Ä. extrahiert, gewogen u. bei 80° getrocknet. Aus dem Gesamtextrakt werden die in h. W. l. Bestandteile abgetrennt u. gesondert gewogen. Der Ä.-l. Teil wird noch mit k. PAe. extrahiert u. der l. Anteil bestimmt. In 2 Verss. an n. Kindern wurden aus 10 l Harn erhalten: I 1,4044 g, II 0,7584 g Gesamtextrakt. In Ä. l.: I 0,9846 g, II 0,6273 g. In W. l.: I 0,4198 g, II 0,1232 g. In PAe. l.: I 0,0033 g, II 0,0069 g. Die Extrakte bestanden nicht aus reinem Neutralfett, sondern enthielten noch N u. Asche. Auch der PAe.-Extrakt enthielt noch 4,7% N u. 0,17% Asche. Aus diesem Grunde sind die bisherigen Angaben über den Fettgehalt des Harns bei Chylurie, bei denen dieser Umstand nicht berücksichtigt wurde, voraussichtlich zu hoch. Hunde zeigen auch im n. Zustand eine deutliche Lipurie, wahrscheinlich von Nierenfett herrührend. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 302—09. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

I. Cohen, *Veränderungen im Diastasegehalt des Blutes und Urins in Beziehung zu Mahlzeiten.* Die im Harn ausgeschiedene Menge Diastase, bei Hunger im Laufe des Tages erheblich schwankend u. bei n. Personen in der absol. Größe sehr wechselnd, wächst stets nach einer Fleischmahlzeit. Der geringe Gehalt im Blute ist sehr konstant. (Brit. Journ. of exp. pathol. **6**. 173—79. 1925. London, Middlesex Hosp.; Ber. ges. Physiol. **35**. 107. Ref. MEIER.) SPIEGEL.

H. Barthélemy, *Die Wirkung des Glykogens und des Hühnereiereiweißes auf die Spermatozoiden des roten Frosches* (*Rana fusca*). Nachdem BATAILLON u. KONOPACKI in der Perivitellinfl. des befruchteten Froscheis Eiweißstoffe u. Glykogen nachgewiesen haben, erhob sich die Frage, ob deren Ggw. Ursache der n. Monospermie ist, ob sie schädlich oder hemmend auf die Spermatozoiden wirken. Die Verss. ergaben für Glykogen keinerlei hemmende, bei genügend hoher Dosis sogar anscheinend fördernde Wrkg., für das Eiweiß aus Hühnerei eine in kleineren Mengen fördernde, in größeren hemmende Wrkg. nur auf Grund des Salzgehaltes. Auf diesen glauben Vff. daher die Monospermie zurückführen zu müssen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1242—44.) SPIEGEL.

Hanns Pollitzer und **Ernst Stolz**, *Untersuchungen zur Pathologie des respiratorischen Stoffwechsels.* III. *Die spezifisch-dynamische Wirkung der Kohlenhydrate und ihre Abhängigkeit von der Steuerung des intermediären Wasserhaushaltes.* Verfütterung von 100 g Brot steigerte bei verschiedenen Krankheitszuständen den O-Verbrauch gegenüber dem Grundumsatz im Mittel um 8%, bei einzelnen Fällen fand sich Senkung, bei anderen beträchtliche Steigerung. Keine konstante Beziehung zur Umsatzsteigerung nach Eiweißzufuhr, auch keine Gesetzmäßigkeit bzgl. derjenigen nach 100 g Traubenzucker peroral oder 2 g intramuskulär. Zufuhr von W. wirkt bei Basedowscher Krankheit häufig umsatzsteigernd, bei Icterus catarrhalis (wie hier einmal auch Brot) umsatzsenkend. Nach Ansicht der Vff. setzt sich die sogenannte spezif.-dynam. Wrkg. der Nahrungsmittel zusammen aus einer den Stoffwechsel steigernden Wrkg. vermehrter Verbrennungen u. einer stoffwechselsenkenden Wrkg., die aus Erregung des hemmenden Pankreas-Lebersystems hervorgeht u. mit

der Regulierung des W.-Haushalts verknüpft ist. (Wien. Arch. f. klin. Med. **11**. 319—56. 1925. Wien, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 84. Ref. PORGES.) SPIEGEL.

Angelo Rabbeno, *Wirkung der Magnesiumsalze auf den respiratorischen Gaswechsel.* (Arch. di scienze biol. **7**. 313—25. 1925. Torino, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 97—98. Ref. KAISER. — C. **1926**. I. 3411.) SPIEGEL.

Kurt Grassheim, *Neue Untersuchungen zur Frage der Gewebsatmung.* Mit Hilfe der Warburgschen Methodik wird in vitro die Atmung überlebenden Organgewebes (Leber, Niere) nach Funktionsänderungen im lebenden Organismus untersucht. Eine Steigerung der Atmungsgröße der überlebenden Zellen konnte in keinem Falle beobachtet werden, eine Herabsetzung nur bei Verminderung oder Schädigung der atmenden Zellen, die z. T. histolog. festgestellt wurde, bei Adsorption von Giften u. vielleicht bei Einlagerungen nicht oxydabler Stoffe in die Zelle. Im einzelnen wies das Gewebe von in der Narkose mit Ä. getöteten Ratten gegenüber der Norm keine Änderung auf, mit Chlf. nur bei solchen Tieren eine (z. T. reversible) Hemmung, bei denen in der Narkose Atmungsstillstand eingetreten war, deren Herz aber bei der Tötung noch schlug. Durch Exstirpation der einen Niere u. reichliche Harnstoffgaben, wodurch in vivo der O_2-Verbrauch der Niere erhöht wird, wurde die Atmungsgröße der überlebenden Niere nicht verändert. Dasselbe Ergebnis hatten Fieberverss. Bei P-Vergiftung war nur bei den patholog. veränderten Lebern die Atmung verkleinert. (Ztschr. f. klin. Med. **103**. 380—426. Berlin, I. Med. Klinik d. Charité.) LOHMANN.

Stefan Weiser, *Einfluß länger dauernden Stickstoffgleichgewichts auf den wachsenden tierischen Organismus.* 118 bezw. 155 Tage im N-Gleichgewicht gehaltene Ferkel nahmen an Körpergewicht 10 bezw. 20% ab. Dabei zeigten in bezug auf 1 kg Gewicht Gehirn, Leber, Herz, Niere, Milz u. Knochen n. Werte u. absolute Gewichtszunahme, während Blut u. Muskulatur sowohl absolut als prozentual Abnahme ergaben. Das Trockengewicht war bei Muskel, Blut, Herz u. Knochen u. der Fettgehalt erheblich herabgesetzt, bei der Niere nur der Fettgehalt vermindert, während Leber u. Gehirn in jeder Weise n. Zus. hatten. (Biochem. Ztschr. **173**. 14—25. Budapest, Tierphysiolog. Versuchsstation.) MEIER.

Howard H. Beard, *Studien bei der Ernährung weißer Mäuse.* II. *Die Wirkung von proteinreichen Nahrungsstoffen und von verschiedenen Salzgemischen. Die Rolle gewisser Schwefelkomponenten.* Mäuse wurden mit verschiedenen Diäten (nach SHERMAN-PAPPENHEIMER u. nach OSBORNE, MENDEL u. PARK) gefüttert, um ähnlich wie bei den Ratten eine experimentelle Rachitis zu erzeugen. Makroskop. u. histolog. Unterss. der Knochen ergaben keinen Anhaltspunkt für Rachitis. Das Wachstum der Tiere bei einem calciumreichen u. phosphorfreien Salzgemisch war besser als bei phosphorhaltigem u. calciumfreien Gemisch. Bei der Nahrung von Mäusen kann Cystin nicht durch Taurin ersetzt werden, da der Organismus nicht den „Schwefel" an u. für sich, sondern den „Cystinschwefel" benötigt. Da das Casein nur wenig Cystin enthält, ist für ein gutes Wachstum eine Beifütterung von Cystin erforderlich. (Amer. Journ. Physiol. **75**. 658—67. New Haven, Connecticut, Yale Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Howard H. Beard, *Studien bei der Ernährung weißer Mäuse.* III. *Vitaminfaktoren bei der Ernährung der Mäuse.* (Vgl. vorst. Ref.) Für das n. Wachstum der Tiere ist das Vitamin C nicht unbedingt notwendig. (Amer. Journ. Physiol. **75**. 668 bis 681.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Howard H. Beard, *Studien bei der Ernährung weißer Mäuse.* IV. *Die Beziehung zwischen Nahrung und Nachkommenschaft.* (Vgl. vorst. Ref.) Eine n. Nachkommenschaft hängt nicht von dem Gehalt der Nahrung an Eiweiß, Fett u. Kohlehydraten, Salzen u. den Vitaminen A u. B ab, sondern von einem neuen Faktor, vielleicht dem Vitamin E oder X, das bei Ratten zur Erzeugung eines n. Nachwuchses erforderlich ist. Histolog. Unterss. der Hoden zeigten bei Mäusen eine geringe Degeneration

nach 105-tägiger Verfütterung der Standarddiät, nach 180-tägiger eine hochgradige Degeneration. Zugaben von frischem Salat dreimal wöchentlich zur Standarddiät beseitigt die Sterilität u. garantiert eine n. Nachkommenschaft. (Amer. Journ. Physiol. **75**. 682—95.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Harry G. Miller, *Kalium bei tierischer Ernährung.* III. *Einfluß des Kaliums auf die Gesamtausscheidung von Natrium, Chlor, Calcium und Phosphor.* (II. vgl. Journ. Biol. Chem. **55**. 45; C. **1923**. I. 1096.) Nach Beigabe von Kaliumsalzen zu einer Grundkost trat bei ausgewachsenen Ratten eine vermehrte Ausscheidung von Na, Cl, Gesamtkalk u. P in geringem Maße auf. (Journ. Biol. Chem. **67**. 71 bis 77.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Paul Hári, *Tierische Calorimetrie.* VII. Mitt. *Beitrag zur spezifisch-dynamischen Wirkung des Fleisches (Eiweißes).* Gibt man dem hungernden Hunde verschieden große Fleischmengen, so erhöht sich der Stoffwechsel nicht in konstanter Beziehung zum Energiegehalt des zugeführten Fleisches oder des zugeführten Eiweißes oder des verbrannten oder des über den Hungerwert verbrannten Eiweißes, sondern proportional dem Verhältnis zwischen zugeführter Energie u. Hungerwert. (Biochem. Ztschr. **173**. 26—40. Budapest, Physiolog. chemisches Institut.) MEIER.

Richard Wagner und **Hans Wimberger**, *Über den Einfluß von Lebertranverfütterung an Milchkühe auf den Vitamingehalt der Milch. Eine klinisch-experimentelle Studie.* Die Milch solcher Kühe brachte bei florid rachit. Säuglingen keine Heilung u. zeigte auch im Rattenvers. nur unbedeutende Erhöhung des antirachit. Wertes. (Ztschr. f. Kinderheilk. **40**. 295—308. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 264. Wien, Univ.; London, Lister-Inst. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

Skúli V. Gudjonsson, *Findet eine Sekretion des Vitamins A durch das Fell statt? Experimentelle Untersuchungen über den Vitamin-A-Gehalt des Schafwollfettes.* Fett, das durch Ätherextraktion der „gewaschenen" argentin. Wolle gewonnen wurde, gab mit H_2SO_4 keine Farbrk. Es verhielt sich ähnlich den oxydierten Fetten, die kein Vitamin A enthalten, sondern im Gegenteil eine das Vitamin A zerstörende Fähigkeit zu besitzen scheinen. Auf das im Butterfett vorhandene Vitamin A hatte das argentin. Wollfett im Rattenvers. keine zerstörende Wrkg. Wollfett aus frischer isländ. ungewaschener Schafwolle ergab mit H_2SO_4 eine grüne Farbrk., die nach 42-std. Erhitzen bei 110° verschwand. Dieses isländ. Wollfett enthielt reichlich Vitamin A, das durch Erhitzen zerstört wurde, aber eine zerstörende Eigenschaft auf das Vitamin A im Butterfett konnte dadurch nicht erwiesen werden. Eine Sekretion des A-Vitamins durch das Fell scheint also stattzufinden. (Amer. Journ. Physiol. **75**. 533—41. Kopenhagen, Hygien. Inst. der Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

W. Butomo, *Einige Angaben über den Stoffwechsel des gesunden und kranken Organismus bei parenteralen Milchinjektionen.* Gesunde Hunde reagierten auf Milchinjektion stets mit erhöhter N-Ausscheidung, mit Stapyhlococcus albus oder Proteus vulgaris infizierte meist mit positiver N-Bilanz. Von Frauen mit chron. entzündlichen Genitalerkrankungen zeigte auch die Mehrzahl Abnahme der N-Ausscheidung, u. die so reagierenden ließen günstigeren therapeut. Einfluß der Milchinjektion erkennen als diejenigen, bei denen die Ausscheidung vermehrt war. Ausscheidung von P ging derjenigen von N parallel. (Arch. f. Gynäkol. **126**. 291—309. 1925. Leningrad, Milit.-med. Akad.; Ber. ges. Physiol. **35**. 78. Ref. MEYER-BISCH.) SPIEGEL.

W. Denis und **R. C. Corley**, *Kalkstoffwechsel der Gewebe unter Einfluß von Kalksalzen und ultraviolettem Licht.* Es konnten keine Veränderungen im Ca-Gehalt der Gewebe von Kaninchen nach den genannten Behandlungen festgestellt werden. (Bzgl. Methodik vgl. Journ. Biol. Chem. **66**. 601; C. **1926**. I. 2613.) (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 159. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 208. New Orleans, Tulane Univ. Ref. BALINT.) SPIEGEL.

H. D. Dakin, *Mitteilungen über den Amino- und Fettsäurestoffwechsel.* Als Säure, bei der β-Oxydation ausgeschlossen ist, α-Oxydation aber eintreten könnte, wurde *β-Triphenylpropionsäure*, $(C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Kaninchen peroral u. auch intravenös gegeben. Sie wurde zu 55—72% unverändert aus dem Harn wiedergewonnen, ohne daß in diesem außer n. Menge Hippursäure eine andere aromat. Säure nachgewiesen werden konnte. Auch kein Anzeichen für ein Glycin- oder ähnliches Deriv. von Triphenylpropionsäure oder Triphenylessigsäure wurde gefunden, also keinerlei Zeichen für ursprüngliche α-Oxydation, ohne daß der bei Phenylessigsäure wahrscheinliche Hinderungsgrund der Paarung vorliegt. — Die bekannte Umwandlung von α-Amino- u. α-Ketosäuren im Organismus, für die KNOOP B. einer α-Iminosäure als Zwischenprod. annahm, könnte auch so vor sich gehen, daß durch die für n. Fettsäuren als Regel erwiesene β-Oxydation eine α-β-ungesätt. Aminosäure, $R \cdot CH{=}C(NH_2) \cdot CO_2H$ als Zwischenprod. entsteht. Wenn diese Annahme zuträfe, müßten α-Aminosäuren, die am β-C-Atom kein H enthalten, im Organismus widerstandsfähiger sein. Zur Prüfung wurde, nachdem Verss. zur Synthese von Triphenylalanin oder β-Phenyl-β-dimethylalanin gescheitert waren, *α-Amino-β-trimethylpropionsäure* benutzt. Es wurden in Form der Uraminosäure durchschnittlich 46% der eingegebenen Substanz wiedergewonnen statt ca. 10% beim isomeren Leucin. *α-Uramino-β-trimethylpropionsäure*, $C_7H_{14}O_3N_2$, aus der Aminosäure mit KCNO, hexagonale Tafeln, gelegentlich auch Nadeln (aus sd. W.), F. 221° (unkorr.) unter Aufschäumen, swl. in k. W. u. Ä., ll. in A. — *Tert.-Butylhydantoin*, $C_7H_{12}O_2N_2$, hexagonale Prismen (aus sd. W.), F. 242 bis 243° (unkorr.) ohne Zers., wl. in k. W. u. Ä., ll. in A. — Nach verschiedenen Angaben liefert Propionsäure im Organismus Milchsäure, was bei direktem Übergange ein alleinstehendes Beispiel von α-Oxydation einer n. Fettsäure wäre. Gemäß der obigen Annahme von B. einer α-β-ungesätt. Verb. als Zwischenprod. würde hier zunächst Acrylsäure entstehen, die in Hydracrylsäure oder Milchsäuren übergehen könnte. Bei Einw. von *Muskel- u. Lebergewebe auf Acryl- u. Hydracrylsäure* wurde indessen kein Anhalt für eine gegenseitige Umwandlung dieser Säuren gewonnen. — Schicksal einiger Uraminosäuren u. Hydantoine im Tierkörper. *α-Uraminoisobutylessigsäure* aus d,l-Leucin u. das zugehörige *i-Butylhydantoin* wurden vom Kaninchen nach peroraler Zufuhr zu mindestens 72—95% unverändert ausgeschieden, ebenso *α-Uraminophenylpropionsäure* u. *Benzylhydantoin* aus d,l-Phenylalanin, ohne daß Anzeichen von Kernhydroxylierung auftraten. Alle Prodd. waren opt.-inakt. Anders bei Derivv. der Glutamin- u. Asparaginsäure. Von *Uraminoglutarsäure* aus d-Glutaminsäure u. der entsprechenden *Hydantoinpropionsäure* waren nur ca. 10% unverändert im Harn nachzuweisen, von *Hydantoinessigsäure* aus l-Asparaginsäure 20—36%. (Journ. Biol. Chem. **67**. 341—50. Sarborough-on-Hudson.) SPIEGEL.

Joseph B. Muenzen, Leopold R. Cerecedo und **Carl P. Sherwin**, *Vergleich des Stoffwechsels gewisser aromatischer Säuren. X. Das Schicksal von m-Nitro-, m-Amino-, m-Oxy- und m-Chlorphenylessigsäure in Mensch, Hund und Kaninchen.* (IX. vgl. NOVELLO, MIRIAM u. SHERWIN, Journ. Biol. Chem. **67**. 555; C. **1926**. II. 257.) Ähnlich wie p-Nitrophenylessigsäure (vgl. SHERWIN u. HELFAND, Journ. Biol. Chem. **40**. 17; C. **1920**. III. 696) geht auch *m-Nitrophenylessigsäure* unverändert durch Mensch (I) u. Kaninchen (II), wird aber im Hunde (III) mit Glykokoll kombiniert, während *o-Nitrophenylessigsäure* bei allen 3 Arten unverändert ausgeschieden wird. *m-Aminophenylessigsäure* wird wie die o-Säure (vgl. CERECEDO u. SHERWIN, Journ. Biol. Chem. **58**. 215; C. **1924**. I. 931) u. im Gegensatz zur p-Verb. (dieselben, Journ. Biol. Chem. **62**. 217; C. **1925**. I. 698) von I u. III nicht verändert, von II acetyliert. *m-Oxyphenylessigsäure* wird wieder in Übereinstimmung mit der o-, hier aber auch mit der p-Säure durch I, II u. III unverändert ausgeschieden, *m-Chlorphenylessigsäure* abweichend von den Isomeren von allen mit Glykokoll kombiniert.

m-Nitrobenzylcyanid, F. 63°, $Kp._{13}$ 175—180°. — *m-Nitrophenylessigsäure*, F. 122°.

— *m-Nitrophenylacetylchlorid*, gelb, krystallin., F. 77°, Kp.$_7$ 66°, sehr unbeständig bei höherer Temp. — *m-Nitrophenylessigsäureäthylester*, unbeständige ölige Fl., Kp.$_{12}$ 39°. — *m-Nitrophenacetursäure*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$, Krystalle (aus W.), F. 176°, l. in A. u. Essigester, unl. in Ä. u. Aceton. — *Acetyl-m-aminophenylessigsäure*, $C_{10}H_{11}O_3N$, gelbliche Blättchen (aus W.), F. 122—124°, ll. in W., bei Kochen der Lsg. langsam verseift. — *m-Oxyphenylessigsäure*, F. 128°. — *m-Chlorphenacetylchlorid*, $C_8H_6OCl_2$, gelbgrüne Fl., Kp.$_{16}$ 52°. — *m-Chlorphenacetursäure*, $C_{10}H_{10}O_3NCl$, Nadeln (aus W.), F. 144—145°. (Journ. Biol. Chem. **68**. 503—11. New York, Fordham Univ.) SPIEGEL.

M. Wierzuchowski, *Intermediärer Kohlenhydratstoffwechsel. I. Die Wirkung von Insulin auf intravenös verabreichte Lävulose und Glucose.* Nur für ständige Injektion der Zucker bei n. Hunden zu 2 g pro kg Körpergewicht u. Stde. gelten die folgenden Versuchsergebnisse: 1. Bei intravenöser Injektion in Ggw. von n. Insulingehalt im Körper wird ein gewisser Teil derselben, ca. 90% bei den vorliegenden Verss., in den Geweben chem. verändert, der Rest im Harn ausgeschieden. — 2. Der injizierte Zucker erscheint im Harn, von irgendeiner beträchtlichen Umwandlung beider ineinander war nichts festzustellen. — 3. Bei demselben Tiere steigert Glucose unter gleichen Bedingungen den Blutzuckergehalt mehr als Lävulose. — 4. Während der Perioden, wo die Ausscheidung prakt. konstant ist, findet keine Ablagerung von Lävulose im Körper als „Fremdkörper" statt. Nach Unterbrechung der Zufuhr werden noch Spuren Lävulose, 0,15% der Gesamtmenge, während weniger Stdn. ausgeschieden. — 5. Wird während der Glucoseinjektion der Insulingehalt des Körpers künstlich gesteigert, so nimmt die Ausscheidung im Harn in einer Kurve, die derjenigen einer Enzymwrkg. ähnelt, von 10% bis < 1% der Zufuhr ab. Die Maximalwrkg. zeigt sich nach 4—8 Stdn. u. hängt von der Dosierung des Insulins in den Grenzen von 1,9—8,5 Einheiten nicht ab, sie macht sich meist schon während der 1. Stde. geltend. — 6. Die Lävuloseausscheidung während Injektion dieses Zuckers wird durch Insulin in keiner Weise beeinflußt. — 7. Der Blutzuckerabfall durch Insulin ist deutlich bei Glucose-, schwächer bei Lävuloseinjektion. — 8. Die spezif. Drehungen der im Harn ausgeschiedenen Zucker werden durch die Insulininjektion nicht verändert. (Journ. Biol. Chem. **68**. 631—52. Chicago, Rush med. coll.) SPIEGEL.

A. Palladin und **O. Feinschmidt**, *Über den Einfluß der Zusammensetzung der Nahrung auf die Oxydation des Phenols.* Die Oxydation wird begünstigt, wenn in der Nahrung die Anionen die Kationen überwiegen. (Žurnal eksperimentalnoj biologii i mediciny **1925**. 112—19. Charkow, Staatl. med. Inst.; Ber. ges. Physiol. **35**. 79. Autoreferat.) SPIEGEL.

J. Giaja, *Der Spitzenstoffwechsel und der Stoffwechselquotient.* Als *Spitzenstoffwechsel* bezeichnet Vf. den Maximalwert, der bei Warmblütern bei Abnahme der Außentemp. sich einstellt, als Stoffwechselquotient das Verhältnis von jenem zum Basalstoffwechsel (Ruhestoffwechsel bei therm. Neutralität). Dieser Quotient, ein Ausdruck für die Wärmeregulierbarkeit des Organismus, wurde für einige Tierarten bestimmt. (Vgl. auch GIAJA u. CHAHOVITCH, C. r. soc. de biologie **93**. 1330; C. **1926**. I. 1832). (Ann. de physiol. et de physicochim. biol. **1**. 596—627. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 81. Ref. LEHMANN.) SPIEGEL.

J. A. Wetochin, *Versuche über den Nachweis der alkalischen Reaktion des frischen Muskels und der Säurereaktion in den tätigen Muskeln mittels Fuchsinfärbung.* Durch Abänderung der Vorschläge von DRESER (Zentralblatt f. Physiol. **1887**. Nr. 9. 195) hat Vf. ein Verf. ausgearbeitet, welches die fraglichen Erscheinungen mit größerer Schärfe bei kürzerer Versuchsdauer nachzuweisen gestattet. — 0,2—0,4%ig. Fuchsinlsg. in Ringerfl. in die Arterie eines Präparats der Hinterschenkel vom Frosch eingeführt, wird durch die alkal. Rk. der Muskeln innerhalb 1 Stde. entfärbt. Durch Nervenreizung mittels Induktionsstroms tritt infolge Muskelarbeit im gereizten Schenkel Säuerung u. Rötung des Fuchsins auf. Die B. der sauren Atmungsprodd.

im ruhenden Muskel wird durch die Rötung von mit Alkali entfärbter Fuchsinlsg. gezeigt, in welche die Gewebsstücke eingelegt werden. (PFLÜGERs Arch d. Physiol. **212**. 569—73. Kasan, Univ.) MERZ.

H. B. Goodrich und **J. A. Scott**, *Die Wirkung ungefilterter Radiumstrahlen auf embryonales Herzmuskelgewebe von Hühnchen, in vitro kultiviert.* Als einziger wesentlicher Unterschied fand sich in den bestrahlten Präparaten gegenüber unbestrahlten nach Färbung eine Verringerung der in Mitose befindlichen Zellen bis zum Verschwinden. Ein großer Teil der Wrkg. wird den β-Strahlen zugeschrieben. Mathemat. Formeln zur Errechnung der Intensität flächenhaft verteilter Ra-Präparate u. der bei bekannter Intensität zur Erreichung eines gewünschten Effektes erforderlichen Zeit. (Journ. of cancer research **9**. 374—80. 1925. Liddletown, Wesleyan Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 30. Ref. HARTMANN.) SPIEGEL.

W. Hausmann und **L. Lchner**, *Über photobiologische Desensibilisation von Warmblütern im luftverdünnten Raume.* Die nach Vorbehandlung mit Hämatoporphyrin auftretende Lichtkrankheit wird durch Herabsetzung des Luftdruckes abgeschwächt oder aufgehoben. (Biochem. Ztschr. **173**. 7—13. Davos, Institut für Hochgebirgsphysiologie.) MEIER.

G. v. Hevesy, *Über die Anwendung von radioaktiven Indicatoren in der Biologie.* Durch Beimischung eines radioaktiven Isotops zu Pb- u. Bi-Salzen wird das Metall elektroskop. bestimmt. Es wird untersucht, die Aufnahme von Pb durch Vicia faba, Verteilung von Pb u. Bi im tier. Organismus u. Ausscheidung von Bi nach Einführung verschiedener Präparate. (Biochem. Ztschr. **173**. 175—80.) MEIER.

A. H. Roffo und **L. M. Correa**, *Die cytolytische Wirkung des Selens und seiner Verbindungen.* Die Wrkg. von Se-Verbb. ist in hohem Grade vom Kation abhängig. Rb_2SeO_4 ist für Meerschweinchen $12^1/_2$-mal weniger giftig als K_2SeO_4, $RbSeCN$ 5-mal weniger als $KSeCN$. Die letzten beiden Verbb. wirken auf n. Zellen ziemlich gleich, auf neoplast. Zellen, denen gegenüber beide erheblich stärker wirken, ist die Wrkg. des Rb-Salzes größer. (Bol. de inst. de med. exp. **1**. 717—21. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 357—58. Autoreferat.) SPIEGEL.

Henry Jackson, jr., und **Margaret D. Riggs**, *Die Wirkung hochwertiger Proteine auf eine Rattenniere.* Bei Fütterung hochwertiger Proteine (Casein, Eieralbumin usw.) 10—20 Monate lang gelang es nicht, bei Ratten eine Nephritis zu erzeugen. (Journ. Biol. Chem. **67**. 101—07.) HIRSCH-KAUFFMANN.

A. H. W. Caulfeild, *Hautreaktionen bei Heufieberkranken mit (chemisch) verschiedenen Fraktionen von Ragweedpollen.* Bei chem. Zerlegung der Pollen ergaben sich im Meerschweinchenvers. u. an heufieberempfindlichen Menschen verschieden sensibilisierende Substanzen. Von 16 verschiedenen Präparaten erwiesen sich als beachtlich: 1. Mischung von Albumin u. Proteose. — 2. Proteose. — 3. Glutinin. — 4. Extrakt in 95%ig. A. Die geprüften Patienten reagierten individuell mit einem oder mehreren Extrakten mehr oder weniger positiv, Gesunde u. gegen andere Pollenarten empfindliche nicht. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 38—40. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 347. Toronto, Univ.; Toronto D. S. C. R. chest clin. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Kiyoshi Ogasawara, *Experimentelle Beiträge zum Schicksal vom intravenös injizierten Olivenöl.* Die minimale tödliche Dosis Olivenöl für Kaninchen ist im allgemeinen bei intravenöser Zufuhr 1 ccm pro kg. Die Injektion soll möglichst langsam erfolgen. Der Hauptteil bleibt als Embolien in den Lungencapillaren, so daß in den Arterien keine Vermehrung des Blutfettes festzustellen ist, die sich nach Einführung in den Magen nach 30 Min. in geringem Grade, nach 3—5 Stdn. maximal findet, nach 24 Stdn. verschwunden ist. Subcutan injiziertes Öl wird langsam resorbiert, bleibt aber zunächst in Embolieform in den benachbarten Lymphdrüsen. Das in den Lungencapillaren embolierte Fett gelangt langsam in die Blutbahn, so daß man

es nach ca. 2 Wochen zum Teil auch in Nierenepithelien u. Sternzellen der Leber findet. (Kinki Fujinkwa Gakkwai Zassi **8**. 18—19. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 359. Kyoto, Kaiserl. Univ. Ref. OGASAWARA.) SPIEGEL.

Antonio Tommaselli, *Über die Wirkung von Tuberkulin auf den isolierten Uterus von Meerschweinchen.* Keine spezif. Erscheinung. Die festgestellte Wrkg. kommt ebenso durch analog hergestellte einfache Glycerinbouillon zustande. (Arch. di scienze biol. **7**. 269—77. 1925. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 183. Ref. KAISER.) SPIEGEL.

Hermann Uhlmann, *Der Einfluß des Salzmilieus auf die Erregbarkeit der Nerven.* Die Lokalanästhesie am isolierten Froschherzen durch *Novocain* wird durch Zusatz bezw. Injektion von K verzögert, durch Ca beschleunigt. Die Aufhebung der Leitungsanästhesie durch Entzündung wird nicht beeinflußt. (Biochem. Ztschr. **173**. 139—53. Bern, Physiolog. Inst.) MEIER.

Birger Carlström, *Untersuchungen über die Einwirkung der gewöhnlichsten narkotischen Arzneimittel der Alkoholgruppe auf glatte Muskulatur vom Blutegel und auf den isolierten Darm.* Unterss. über *A.* (I), *Chlf.* (II), *Chloralhydrat* (III) u. *A.* (IV) an genannten Objekten ergaben bei eben noch überhaupt wirkenden Konzz. ausschließlich Reizung mit Vergrößerung der Amplituden der Pendelbewegungen, oft auch schwache, vorübergehende Tonussteigerung, in hinreichend starken vollständige Lähmung der Pendelbewegungen, des Tonus des Darmes, der nach I, III u. IV erst rasch vorübergehende Steigerung zeigt, nach II oft nicht. In mittelstarken Konzz. setzen alle die Größe der Pendelbewegungen herab, der Tonus der Darmbewegungen wird dabei durch I u. II sehr rasch gelähmt, durch I stets, durch II nur manchmal nach vorheriger Steigerung; III macht in solchen Konzz. fast unmittelbar starke Tonussteigerung, die entweder sehr langsam sinkt oder bestehen bleibt, zuweilen keine Veränderung des Tonus, IV zuerst ziemlich starke, nur sehr langsam wieder verschwindende Tonussteigerung. — Die Reizbarkeit der Darmpräparate für elektr. Reizung wird durch I u. II sehr rasch vermindert, durch III u. IV anscheinend nur wenig beeinflußt. — Die Änderungen der Darmfunktionen sind bei den benutzten Konzz. reversibel. (Skand. Arch. f. Physiol. **48**. 8—54. Stockholm, Veterinärhochschule.) SPIEGEL.

Klaus Hansen, *Über Aufnahme und Verteilung von indifferenten Narkotica im Organismus von Kaltblütern.* Aus Verss. über Verteilung von A. zwischen Seewasser u. den Geweben des Dorsches schließt Vf., daß der A. sich zwischen Fett u. W. in den Geweben ebenso wie in vitro verteilt, ohne von Eiweiß oder anderen N-haltigen Bestandteilen gebunden zu werden. (Med. rev. **42**. 266—71. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 183. Ref. RUNNSTRÖM.) SPIEGEL.

L. Velluz, *Beitrag zum Studium der Narkose. Über den Verteilungskoeffizienten der Hypnotica zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln, besonders Äthylenbindungen besitzenden Lösungsmitteln.* Die Unterss. ergeben, daß bei verschiedenen Klassen von narkot. Mitteln (Sulfonen, Barbitursäurederivv. u. Hydantoinen) der Verteilungskoeffizient zwischen W. u. organ. Lösungsmm. zugunsten der letzten mit steigender Nichtsättigung wächst. Ggw. von freien COOH-Gruppen erniedrigt, Ggw. von alkoh. OH-Gruppen erhöht ihn. (C. r. soc. de biologie **182**. 1178—80.) SP.

Akil Moukhtar und **Sedad**, *Der Einfluß des Bariumchlorids und einiger anderer Salze auf die Wirkung der Lokalanästhetica.* Die Wrkg. verschiedener Chloride auf die Endigungen der sensiblen Nerven wurde für sich u. in Kombination mit *Cocain, Stovain* u. *Novocain* geprüft. *Na* ist ohne jede Wrkg., NH_4, für sich von zweifelhafter Wrkg., verlängert die Wirkungsdauer der Anästhetica, *KCl* wirkt schwächer als Ca auf diese, K_2SO_4 stärker als das Chlorid. *Sr* wirkt etwas stärker als Ca, *Ba* noch viel stärker. Das letzte bewirkt beim Meerschweinchen eine vollständige Anästhesie von $1^1/_2$ Stdn. Dauer, steigert aber die Wrkg. von Cocain auf die Hornhaut nicht. Die

antagonist. Wrkg., die *Ca* u. *Mg* bei motor. Nerven zeigen, findet sich bei den sensiblen nicht. (C. r. soc. de biologie **95**. 152—54. Konstantinopel, Med. Fakultät.) SP.

Pierre Fredet und **René Fabre**, *Neue Untersuchungen über die Allgemeinnarkose durch Alkylderivate der Barbitursäure.* Bei kombinierter Narkose durch Schlafmittel der Barbitursäurereihe mit Morphin u. Scopolamin erwies sich reine *Allylisopropylbarbitursäure* vorteilhafter als *Somnifen* u. *Veronal.* (Vgl. auch Bull. Soc. Chim. Biol. **7**. 1071; C. **1926**. I. 1673.) (Gynécologie **24**. 527—29. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 180—81. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Rosina Issakova, *Die neueren kolloidchemischen Betrachtungen über Diurese sowie eigene Untersuchungen über Serumviscosität.* Die eigenen Unterss. ergaben nach RONA-MICHAELIS (die Ergebnisse sind hier etwas niedriger als mit dem ursprünglichen Ostwaldschen Viscosimeter) in Menschenserum als „Normalwert" $\eta = 1{,}24$, bei schweren Nierenstörungen 1,32, bei Arteriosklerose 1,21, bei Hypertonien 1,28. Verss. über den Einfluß des Zusatzes geringer Mengen von W. oder isoton. Salzlsgg. gaben noch keine eindeutigen Resultate. (Folia haematol. **31**. 227—52. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 286. Berlin, Univ. Ref. RHODE.) SPIEGEL.

Walter Dieter, *Über den Zusammenhang zwischen osmotischem Druck, Blutdruck, insbesondere Capillardruck, und Augendruck nach neuen experimentellen und klinischen Untersuchungen.* Aus dem umfangreichen Originalreferat kann hier nur eine Tabelle über den Einfluß einiger Pharmaca wiedergegeben werden.

Pharmakon	Angriffsort	Angriffsart	Gefäßwrkg.	Capillardruckwrkg.	Intraoculare Druckwrkg.
Adrenalin 1‰	Wrkg. genau wie sympath. Reizung (WESSELY)		Kontraktion	Senkung	Senkung
Cocain 5% .	smpath. Endapp.	Erregbarkeit steigernd	„	„	„
Atropin 1% .	parasympath. Endapp.	lähmend	„	Steigerung	Steigerung
Pilocarpin 2%	„	erregend	Dilatation	Senkung	Senkung
Eserin 1% .	„	Erregbarkeit steigernd	„	„	„
Amylnitrit .	zentral		„	Steigerung	Steigerung

(Arch. f. Augenheilk. **96**. 179—264. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 320—22. Leipzig, Univ. Ref. MEESMANN.) SPIEGEL.

C. Jacobj und **H. Walbaum**, *Pharmakologische Untersuchungen über eine unerwartete Nebenwirkung des Lobelinpräparates-Ingelheim.* Auf Grund der Beobachtung von tetan. Erscheinungen an asphykt. Neugeborenen vorgenommene Unters. ergab, daß wohl infolge Fehlers bei der Darst. eine Reihe von Präparaten Giftwrkg. ähnlich dem Strychnin hatte, während andere in der gebotenen Dosis völlig ungiftig waren. Die giftigen Präparate sind aus dem Verkehr gezogen. (Zentralbl. f. Gynäkol. **49**. 1796—1803. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 192. Tübingen, Univ. Ref. BINZ.) SP.

O. Lang, *Über eine Nebenwirkung von Lobelin-Ingelheim.* Bei subcutaner u. intracutaner Injektion Vertiefung u. Beschleunigung der Atmung nach momentanem völligen Stocken, die Vertiefung hält nur kurze Zeit an. Als Nebenerscheinungen wurden auch Kieferklemme, weiterhin tetan. Starre der gesamten Körpermuskulatur, von blitzartigen Zuckungen unterbrochen, beobachtet. (Zentralbl. f. Gynäkol. **49**. 1853—55. 1925. Stuttgart, Charlottenhaus; Ber. ges. Physiol. **35**. 192. Ref. GREIL.) SP.

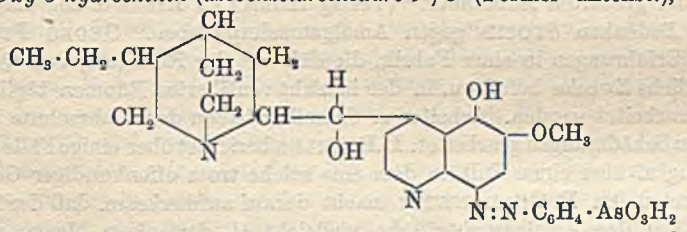
Masakazu Nakamura, *Über die lokale Reizwirkung des Digitalisinfuses.* Intracutan in die mit Calciumsulfid enthaarte Bauchhaut von Kaninchen injiziert, hatte 1%ig. Digitalisinfus bei 10-facher Verd. schwerste, bei 50—100-facher leichte Reizwrkg. Mehrtägiges Stehen verändert die Wrkg. nicht, Aufkochen oder 6-std. Stehen mit 0,2% HCl bei 27° hebt sie auf. *Digitoxin, Digitalein, Digitalin,* etwas stärker

auch *Digitonin*, haben in 0,005%ig. Lsg. schwache, in 0,05%ig. Lsg. starke Reizwrkg., durch 0,2%ig. HCl nicht aufgehoben. (Tohoku journ. of exp. med. **6**. 278 bis 285. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 190. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Emil Leyko, *Über den therapeutischen Wirkungswert der nach den Vorschriften der verschiedenen Pharmakopöen hergestellten Digitalisinfuse auf Grund experimenteller Untersuchungen.* Vergleichende Unterss. mittels Froschmethode u. Katzenmethode, von denen die zweite in ihrer Zuverlässigkeit durch individuelle Empfindlichkeitsschwankungen der Tiere beeinträchtigt wird, ergaben bei den einzelnen Zubereitungen nur prakt. bedeutungslose Unterschiede. (Medycyna dóswiadczalna i. spoteczna **4**. 247—49. 1925. Warschau, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 190. Ref. OPPENHEIMER.) SP.

Gino Meldolesi, *Wirkung von Chinin und Cinchonin auf das Herz.* An gesunden Menschen nach intravenöser Injektion von 0,25—0,30 cg je kg bei Chinin 1. 15 bis 20 Sekunden anhaltende Verlangsamung u. Irregularität mit Herzdilatation, 2. für 1—2 Min. Beschleunigung mit krampfartigen Herzkontraktionen, 3. Bradykardie bei kleinerem Herzvol. 1. wird als Vagusreizung, 2. als Acceleransreizung, 3. als Herzmuskelwrkg. aufgefaßt. Dem sonst ähnliche Phasen zeigenden Cinchonin geht die Besserung des Herzmuskeltonus ab. (Cuore e circolazione **9**. 353—75. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 184. Roma, Univ. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

G. Giemsa, *Über die Wirkung von Chinin und Chininderivaten auf Naganatrypanosomen. Oxy-5-hydrochinin-(azobenzolarsinsäure-4')-8* (Formel untenst.), aus Amino-



hydrochinin u. diazotierter Arsanilsäure gewonnen, besitzt trypanocide Wrkg., die bei Vermeidung jeder Erhitzung entstehende *Amino-5-hydrochinin-(azobenzolarsinsäure-4')-8* ist 50-mal giftiger, dabei gegen die Trypanosomen unwirksam. Die Verbb. haben ausgesprochenen Farbstoffcharakter. (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhyg. **29**. 479 bis 485. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 183—84. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankh. Ref. SCHNITZER.) SPIEGEL.

R. Delas und **L. C. Soula**, *Die herztonische Wirkung des Sparteins.* Am Kaninchenherzen fanden Vff. bei Durchströmung mit Lockelsg. mit 0,05—0,20 g Spartein pro l Verminderung der Amplituden bei erhaltenem Rhythmus, verursacht durch Steigerung des Tonus u. Verminderung der diastol. Erschlaffung. Diesen Beobachtungen ganz parallel verliefen die Erscheinungen am Gastrocnemius der Kröte. (Arch. internat. de physiol. **25**. 57—62. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 191. Toulouse, Univ. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

P. Walravens, *Tryparsamid und Trypanosomiase. Neuritis optica.* Tryparsamid kann ganz ähnliche Erscheinungen am Sehorgan hervorrufen wie Atoxyl, scheint aber insofern weniger schädlich, als diese Erkrankung nicht immer zur Erblindung führt. (C. r. soc. de biologie **95**. 254—56. Elisabethville, Lab.) SPIEGEL.

Teishichi Saéki, *Der Einfluß physikalischer Bedingungen auf die Wirkung von Giften. I. Die Wirkung der Wärme. II. Versuche an den Blutgefäßen des Frosches [Rana esculenta].* Durch erhöhte Temp. wird bei *Adrenalin* die dilatator. Wrkg. eben wirksamer Schwellenkonzz. u. die konstriktor. mittlerer Dosen gesteigert, ebenso die Wrkg. mittlerer Dosen von *Veratrin*, während hier die konstriktor. Wrkg. der Schwellendosen verhindert wird. Wrkg. von *Cocain* wird nicht beeinflußt oder wenig

gesteigert, bei *Chinin* war ein Einfluß nicht sicher feststellbar. (Acta scholae med. Kioto **7**. 547—52. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 363. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Luigi Scremin, *Über experimentelle Bleivergiftung.* Es wird das Verh. verschiedener Pb-Salze bei oraler Zufuhr auf die Magenverdauung untersucht mit dem Ergebnis, daß zur Erzeugung einer chron. Vergiftung die Verabreichung von wl. Salzen in kleinen Gaben am geeignetsten ist. Bei subcutaner Injektion wird l. Salz in wl. Phosphat verwandelt u. läßt sich höchstens subakute Vergiftung erhalten. Das reine Bild der Pb-Vergiftung liefert nur intravenöse Verabreichung. Vf. glaubt, daß im Organismus ein von den bekannten Phosphaten verschiedenes Doppelsalz von großer Löslichkeit u. Giftigkeit gebildet wird. (Clin. med. ital. **56**. 244—55. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 177. Padova, Univ. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

Ludwig Teleky und **Walther Schulz**, *Die Streckerschwäche bei Bleieinwirkung.* Die Prüfung von Veränderungen in der Stärke der Hand- u. Fingerstrecker wurde verbessert. Die so ausgeführten Unterss. ergaben das Vorhandensein einer „Streckerschwäche" bei Bleiarbeitern, auch wenn sonst keinerlei Zeichen von Bleiwrkg. vorhanden waren. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **106**. 394—420.) SPIEGEL.

A. Schmidt, **Georg Pinkus**, **H. Reihlen**, **F. Gradenwitz** und **Ludwig Wolf**, *Zur Frage der Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes.* (Vgl. STOCK, Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 461; C. **1926**. I. 3214.) A. SCHMIDT weist auf 2 Bücher hin von Dr. J. HERMANN, Wien: „Es gibt keine konstitutionelle Syphilis" u. „Die Quecksilberkur ist ein Verbrechen an der gesamten Menschheit" (Verlag HERMANN RISEL & Co., Hagen i. W.) u. teilt die Bedenken STOCKs gegen Amalgamzahnplomben. GEORG PINKUS berichtet über Erfahrungen in einer Fabrik, die sich mit der Reinigung von Quecksilber für zahnärztliche Zwecke befaßt u. in der in nicht ventilierten Räumen täglich bis zu 50 kg Hg verarbeitet werden. Arbeiter u. Chemiker haben dort Jahrzehnte lang ohne die geringsten Schädigungen gearbeitet. H. REIHLEN berichtet über einige Fälle leichterer Hg-Vergiftung u. über einen Fall, in dem eine solche trotz offenkundiger Gefährdung nicht eingetreten ist. F. GRADENWITZ macht darauf aufmerksam, daß der im Munde freiliegende Teil der Amalgamoberfläche vielleicht $^1/_5$ derjenigen Menge ausmacht, die STOCK zu seinen Verss. verwendete. L. WOLF berichtet über eine schwere Vergiftung, an der er selbst jahrelang litt. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 786—90. Charlottenburg, Berlin-Friedenau, Karlsruhe, Berlin.) JUNG.

Julius Ruska, *Beobachtungen über Quecksilbervergiftungen bei arabischen Alchemisten und Ärzten.* (Vgl. STOCK, Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 461; C. **1926**. I. 3214.) Der Vf. weist auf seine 1896 veröffentlichten arab. Beschreibungen von Quecksilbervergiftungen hin u. erwähnt eine bisher unbekannte Darst. aus dem „Buch der Gifte" von GABIR IBN HAJJÂN. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 790. Heidelberg.) JUNG.

Alfred Stock, *Die Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes. Bemerkungen zu den Mitteilungen der Herren Gradenwitz, Pinkus, Reihlen, Ruska und Schmidt.* (Vgl. vorst. Reff.) In Ergänzung früherer Verss. wurde festgestellt, wieviel Hg-Silberamalgamfüllungen in ausgezogenen Zähnen verloren, wenn sie 3 Tage im Vakuum auf 30° erwärmt wurden. Drei große Füllungen, Oberfläche 300 qmm in zwei Zähnen verloren dabei 150 mg Hg, eine Füllung von 70 qmm Oberfläche 1,3 mg. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 790—91.) JUNG.

St. Rothman und **R. Kurz**, *Über den Chemismus des Wismutsaumes.* Wismutvergiftete Hunde wurden nach Entw. eines starken Wismutsaumes getötet, die abgetrennte Mundschleimhaut fein zerkleinert, getrocknet u. im Porzellantiegel verascht. Im *wasserlösl.* Teil der Asche konnten weder Wismut noch Sulfate nachgewiesen werden, hingegen gab die salpetersaure Lsg. der *wasserunlösl.* Asche starke Sulfatrk. (Nachw. des Wismuts durch die Mikrork. mit NaJ u. CsCl). Während die Asche der n. Mundschleimhaut bei der gleichen Methodik keine Sulfate enthielt, auch dann nicht, wenn man zur Schleimhaut vor der Zerstörung metall. Wismut hinzufügt,

war bei der Wismutvergiftung das Wismut in Form von Wismutsulfid in der Mundschleimhaut vorhanden. Hiermit wird die Almkvistsche Theorie über die Pathogenese der Schwermetallstomatitiden (B. u. Resorption von H_2S durch eiweißzersetzende Bakterien der Mundhöhle u. daher Fällung des zirkulierenden Hg bezw. Bi als Quecksilbersulfid bezw. Wismutsulfid in der lebenden Zelle) bestätigt. (Klin. Wchschr. **5**. 943—44. Gießen, Univ.-Hautklinik.) HIRSCH-KAUFFMANN.

G. Pennetti, *Die Nierenveränderungen bei chronischer Wismutvergiftung, festgestellt durch Vitalfärbung.* Es werden nicht nur die Tubuli contorti, sondern auch distalere Teile betroffen, so daß das histolog. Bild dem bei $HgCl_2$-, Cantharidin- u. As-Vergiftung gleicht. (Arch. di scienze biol. **7**. 431—34. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 177. Napoli, Univ. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

Tarcisio Benzi, *Untersuchungen und experimentelle Beobachtungen über die gewerbliche Vergiftung mit Tetrachloräthan* [$C_2H_2Cl_4$]. Als Stufen der Vergiftung werden hervorgehoben Verdauungsstörungen, gutartiger Ikterus, bösartiger Ikterus mit Toxämie, Ikterus mit Lebercirrhose. Bei wiederholter Einatmung steigt die Empfindlichkeit. Bei chron. Vergiftung fand sich Degeneration u. Nekrose der Leberzellen, bei Einnahme durch den Verdauungstrakt noch Reizerscheinungen an diesem. Bei Arbeitern wurde auch Polyneuritis beobachtet, auch direkte Wrkg. auf das Großhirn scheint vorzukommen. Zur Verhütung der gewerblichen Vergiftung werden die üblichen Schutzmaßnahmen empfohlen. (Boll. d. soc. med.-chir. Pavia **37**. 537 bis 572; Ber. ges. Physiol. **35**. 179—80. Pavia, Univ. Ref. TELEKY.) SPIEGEL.

Kaethe W. Dewey, *Die Wirkung des Paraphenylendiamins. Eine experimentelle Untersuchung.* Hauptsächlich Literaturbericht. Das p-Phenylendiamin ist ähnlich Histamin in die Reihe der Capillargifte zu rechnen. Es wird auch percutan resorbiert u. relativ langsam eliminiert. (Arch. of internal med. **36**. 724—34. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 180. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Karl Harpuder, *Die Giftwirkung der Ketonsäuren auf den Organismus. β-Oxybuttersäure* erinnert iu verschiedensten Wrkgg., besonders auch gegenüber Fermenten u. Eiweißkörpern, sehr an die Narkotica u. dürfte dadurch beim diabet. Coma eine große Rolle spielen. (Verhandl. d. Dtsch. Ges. f. inn. Med. **1925**. 324—26; Ber. ges. Physiol. **35**. 76—77. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

Keinosuke Samejima, *Experimentelle Studie über die Vergiftung mit Dial und Veronal.* Beschreibung der Symptome an Kaninchen u. Vers. ihrer Erklärung auf Grund der patholog.-anatom. Befunde, die auf gleichzeitigen Angriff an allen Organen schließen lassen. (Scient. reports from the govern. inst. for infect. dis. Tokyo **3**. 103 bis 120. 1924; Ber. ges. Physiol. **35**. 180. Ref. HÜRTHLE.) SPIEGEL.

Frédéric Bremer, *Untersuchungen über den Mechanismus der Strychninwirkung auf das Nervensystem.* I. *Das Strychnin und die Hemmungserscheinungen.* Nach Vf. bewirkt Strychnin keine eigentliche Umkehr der Hemmung (von Muskeln) in Erregung, sondern nur außerordentliche Steigerung einer schwachen Erregung, welche bei manchen Reflexen die Hemmung des Antagonisten begleitet. Bei reiner Hemmung bleibt daher die scheinbare Umkehrwrkg. aus. (Arch. internat. de physiol. **25**. 131 bis 152. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 316. Bruxelles, Univ. Ref. WACHHOLDER.) SP.

Pierre Lemay und **Léon Jaloustre**, *Vergleich von Giftigkeit und Wirksamkeit des Atropins und der Gesamtalkaloide von Belladonna.* Die von SANDOZ hergestellten malonsauren Gesamtalkaloide wirken bei intramuskulärer Injektion am Kaninchen in gleicher Menge tödlich wie Atropinsulfat, wirken dagegen auf den Herzvagus doppelt so stark u. doppelt so lange, wahrscheinlich durch Gehalt an l-Hyoscyamin. (Progr. méd. **53**. 1238. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 184. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

Francesco Cassinis, *Experimentelle Untersuchungen über die Tabakvergiftung. Lokale Wirkung des Nicotins und des Pyridins an Blutgefäßen.* Vf. untersuchte die Wrkg. größerer Verdünnungen von Nicotin, als bisher geprüft wurden, in Ringerlsg.,

indem er damit die Femoralarterie eines durch Herzstich getöteten Hundes durchströmte. Nicotin von PARKE-DAVIS bewirkte in Konzz. von 1 : 500 000 bis 1 : 5 000 000 Vasokonstriktion, bei 1 : 25 000 000 Vasodilatation, während 90%ig. Nicotin des italien. Finanzministeriums keinerlei lokale Gefäßwrkg. hatte. — Pyridin bewirkte schon bei 1 : 50 000 Vasodilatation, am stärksten bei 1 : 25 000 000. Wenn alles Pyridin (Zigarette 0,9 mg pro g, Zigarre 1,2 mg) resorbiert würde, wäre die Konz. im Blute 1 : 4 100 000 bezw. 1 : 5 500 000. (Biochim. e terap. sperim. **12**. 388—94. 395—402; Ber. ges. Physiol. **35**. 191. Padova, Univ. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

Alessandro Lustig, *Allgemeine Pathologie der Kampfgasvergiftungen.* Sammelreferat über deutsche Veröffentlichungen. Im Anhang wird *Lewisit* (*β-Chlorvinyldichlorarsin*) besprochen, der ähnlich wie Dichloräthylsulfid auf die Haut wirkt u. dessen Dampf die Atemwege sehr stark reizt. (Sperimentale **79**. 847—69. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 367—68. Firenze, Univ. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

Edward Charles Dodds, Wilfrid Lawson und **James Cecil Mottram**, *Einige Stoffwechselverschiedenheiten bei normalen Ratten und bei gegen das Jensensche Rattensarkom immunen Ratten nach Behandlung mit Röntgenstrahlen.* Nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen sinkt bei gegen das Jensensche Rattensarkom immunisierten Tieren der *Blutharnstoffspiegel* von seinem Normalwert von etwa 0,035 mg/% auf ungefähr 0,014 mg/%. Die übrigen Unterss., wie *Harnsäure, Kreatinin, Zucker* u. *Aminosäure-N* ergeben keinen Unterschied zwischen n. u. immunen Tieren. (Biochemical Journ. **19**. 750—52. 1925.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Montrose T. Burrows und **Charles G. Johnston**, *Die Wirksamkeit von Ölen bei der Erzeugung von Geschwülsten nebst einer Darlegung der Ursache des Krebses.* Zusammenfassende Darst. von Unterss. u. theoret. Vorstellungen von BURROWS u. seiner Schule. (Arch. of internal med. **36**. 293—332. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 45—46. St. Louis, WASHINGTON Univ. med. school. Ref. CASPARI.) SPIEGEL.

Louis H. Jorstad, *Das Verhalten des Kohlenteers in erwachsenem und embryonalem Gewebe.* Der Teer verursacht zunächst nur Anziehung der Zellen, Wachstum erst, wenn eine größere Zahl von Zellen sich angesammelt u. von den ernährenden Gefäßen entfernt haben. Die Wrkg. dürfte rein physikal. Natur sein. (Journ. of cancer research **9**. 232—53. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 46. Saint Louis, WASHINGTON Univ. school of med.; BARNARD FREE skin and cancer hosp. Ref. SCHMIDTMANN.) SPIEGEL.

Kanematsu Sugiura und **Stanley R. Benedict**, *Der Einfluß bestimmter begrenzter Ernährung auf Tumorenempfänglichkeit und Wachstum bei weißen Ratten und Mäusen.* Die Tumorempfänglichkeit wird durch die Art der Nahrung nicht beeinflußt. Das Tumorwachstum wird bei eiweißfreier Ernährung gehemmt, wobei aber auch erhebliche Unterernährung der Wirtstiere besteht. Der bösartige Charakter der Tumorzellen (Flexner-Joblingsches Rattencarcinom, Bashfordsche u. Twortsche Mäusecarcinome) ließ sich nicht beeinflussen, auch nicht durch orale Gaben verschiedener Öle. (Journ. of cancer research **9**. 204—15. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 47. New York, Mem. Hosp.; ROOSEVELT Hosp. Ref. KATZENSTEIN.) SPIEGEL.

F. Pharmazie. Desinfektion.

R. A. Cutting, *Die Darstellung von Natriummorrhuat.* Das Salz, dem vielfach spezif. Wrkg. bei Tuberkulose zugeschrieben wird, ist in Lsg. wie auch in Substanz sehr veränderlich, wahrscheinlich infolge Oxydation. Vf. beschreibt eingehend die Darst. aus Lebertran u. empfiehlt, das Prod. in zugeschmolzenen Glasröhren unter Vakuum aufzubewahren, die Lsgg. (3% in dest. W.) wenigstens wöchentlich frisch herzustellen. Bei der Herst. sollte längeres Erhitzen möglichst vermieden werden, wozu Aussalzen der Seife dient. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 842—45. Washington [D. C.].) SPIEGEL.

Otto Ornstein, *Über Desinfektionsmittel und die Abhängigkeit ihrer Wirkung von den Lösungsmitteln. Ein Beitrag zum Mechanismus der Desinfektion, zur Kombination von Desinfektionsmitteln und zur Methodik bei deren Prüfung.* Die Wrkg. von Desinfektions- u. chemotherapeut. Mitteln erscheint von bestimmten Lösungsmm. wesentlich abhängig. *Anorgan. Säuren* u. *Basen* u. entsprechend wirkende Salze werden noch in hohen Verdünnungen durch Neutralsalze in geeigneten Kombinationen höchst wirksam in ihrem keimtötenden Vermögen verstärkt. Auch in Ringerlsg. lassen sich ähnliche Desinfektionswrkgg. feststellen mit einem charakterist., eng umgrenzten Optimum, das auch bei Ggw. von Eiweiß angedeutet ist. Die Baktericidie von n. Blutserum beruht wahrscheinlich zu wesentlichem Teile auf der eigenartigen Verteilung der anorgan. Elektrolyte u. der Serumkolloide bei einer im gesunden Organismus stets regulierten geringen [OH']. Entsprechenden variierten Bedingungen in vitro unterworfen, lassen sich Desinfektionsmittel in ihrer Wrkg. prüfen u. in ihren optimalen Wirkungsbedingungen weitgehend charakterisieren. So wurde folgendes gefunden: I. Schwermetallsalze. $AgNO_3$ wirkt in schwach alkal. Salzlsgg. von geringer [OH'] fast so stark wie in reiner wss. Lsg., besonders bei Ggw. von Eiweiß. Seine optimale Wrkg. fällt mit dem p_H-Optimum der Ringerlsg. (7,8) zusammen, in eiweißhaltiger Ringerlsg. erscheint bei $p_H = 7—6,6$ die Wrkg. fast aufgehoben, um mit zunehmender Alkalescenz dem reinen Wirkungswerte sich zu nähern. $HgCl_2$ u. $CuSO_4$ haben optimale Wrkg. in saurem Medium u. werden durch Eiweiß trotz Verstärkung des Cu durch Salz herabgedrückt. II. Chininderivate ähneln in ihren reinen Wirkungswerten den Schwermetallsalzen u. werden wie diese durch Elektrolyte mehr oder weniger, besonders aber durch Eiweiß außerordentlich in ihrer Wrkg. herabgedrückt. *Chinin* wirkt in Ringerlsg. absol. optimal zwischen $p_H = 7$ bis 7,8, die relative Keimabnahme nimmt dagegen nach der sauren Seite zu. In Ringereiweißlsg. ist eine sehr geringe Steigerung der Wrkg. mit der [OH'] angedeutet. *Optochin* zeigt umgrenztes Optimum der Wrkg. in Ringerlsg. bei $p_H = 7,8$, aber auch kräftige Verstärkung auf der sauren Seite, in Ringereiweißlsg. eine sehr schwache Wirkungssteigerung mit der p_H-Reihe. *Vuzin* u. *Eucupin* sind in ihren optimalen Wrkgg. nach der sauren Seite orientiert. Vuzin erreicht seine reine Wrkg. in Ringerlsg. bei $p_H = 6,6$, auch in Ringereiweißlsg. das ums 100- bis 1000-fache herabgesetzte Optimum nach 7—6,6. Acridinderivate. *Rivanol, Flavicid* u. *Trypaflavin* zeigen in neutraler wss. Lsg. u. in inaktiviertem Serum schlechte bezw. sehr langsame Wrkg., die durch geringe saure Rk. in eiweißhaltigem Medium aufgehoben wird. Mit geringer [OH'] nimmt ihr Wirkungsgrad mächtig zu. Sie haben bzgl. der beeinflussenden Faktoren manches mit AgCl gemein, lassen bzgl. ihres Wirkungsmechanismus eine Analogie mit den Antikörpern nicht von der Hand weisen. — Auf prakt. Folgerungen bei der Medikation u. bei der Desinfektion wird hingewiesen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **106**. 327—70. Berlin-Lichterfelde, Vincenz-Krankenh.) SPIEGEL.

Werner Mogk, *Die wirksamen Bestandteile der Schädlingsbekämpfungs- und Desinfektionsmittel und deren Vergiftungserscheinungen am Menschen.* Aufzählung der gebräuchlichen Präparate. (Der prakt. Desinfektor **18**. 93—95. Berlin-Steglitz.) ME.

Emil Baumgart, Falkenberg b. Berlin-Grünau, *Verfahren zur getrennten sterilen Aufbewahrung von dosierten Arzneistoffen u. dgl. in Ampullen oder ähnlichen Behältern*, 1. dad. gek., daß die Eindickung des Arzneistoffes in oder an besonderen beliebig geformten Körpern geschieht, welche in einer Ampulle, unabhängig von dieser, also leicht daraus entfernbar, aufbewahrt werden. — 2. dad. gek., daß die für die Lsg. in Betracht kommende Menge des Arzneistoffes auf mehrere Arzneistoffträger verteilt wird, so daß — je nachdem eine stärkere oder schwächere Lsg. benötigt wird — alle Arzneistoffträger oder nur ein Teil derselben zur Lsg. gebracht werden. — 3. dad. gek., daß die verschiedenen in einer Ampulle eingeschlossenen Arzneistoffträger ver-

schiedene Arzneistoffe enthalten, die erst bei der Lsg. zur Vermischung kommen. — Es gelangt so die gesamte Dosis Arzneistoff in die Lösungsfl., unter Vermeidung von Splitterung des Glases u. einer Eindickung in der Doppelampulle. In gleicher Weise können auch andere, nicht für Arzneizwecke bestimmte Stoffe in genau dosiertem sterilen Zustande mit der dazu gehörigen, genau dosierten Fl. bis zur sterilen Lsg. oder Mischung bis zum Gebrauch aufbewahrt werden, wie dies z. B. für *bakteriolog. Nährböden* erforderlich ist. (**D. R. P. 427 712** Kl. 30h vom 8/8. 1924, ausg. 15/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von therapeutisch wirksamen Extrakten aus Hoden* mit gewucherter interstitieller Drüse, dad. gek., daß man an Hoden geeigneter Tiere eine Albugineatomie ausführt, nach Abtragung der hervortretenden Teile des Hodenparenchyms die entstandenen Wunden schließt u. nach erfolgter Wucherung der interstitiellen Drüse die entnommenen Hoden in bekannter Weise extrahiert. — Z. B. wird bei einem *Hammel* die Scrotalhaut geöffnet u. der *Hoden* von seinen Hüllen nach und nach entblößt. Er wird dann luxiert u. die *Albuginea testis* an einer oder mehreren Stellen, je nach Größe des Organs, eingeschnitten. Der nun hervortretende Teil des Hodenparenchyms wird scharf abgetragen, worauf die entstandenen Schnittöffnungen der Albuginea mit einer Naht verschlossen werden. Nach einigen Wochen finden sich nicht nur im weiten Umfange um die Schnittstellen herum, sondern fast in dem gesamten Hodenparenchym massive Wucherungen der interstitiellen Drüse. Der so vorbereitete Hoden wird entnommen, zerkleinert u. durch Auspressen oder durch Behandeln mit schwachen Alkalien oder sehr verd. Säuren oder mit *Harnstofflsgg.* extrahiert. Der zweckmäßig von Eiweiß befreite Extrakt wird vorteilhaft intramuskulär injiziert. Er soll zur Neubelebung der alternden Pubertätsdrüse besonders wirksam sein. (**D. R. P. 427 854** Kl. 30h vom 23/1. 1924, ausg. 20/4. 1926.) SCHOTTL.

Georg Eichelbaum, Berlin, *Verfahren zur Verarbeitung tierischer Organe* aller Art unter Verwendung von Salzen zur Trocknung, dad. gek., daß die Organe mit geringen, zur Bindung des W. nicht ausreichenden Mengen verwitternder, indifferenter Salze vermischt werden, diese plasmolysierenden Mischungen mit oder ohne Vakuum durch Erwärmung u. trockenen w. Luftstrom in geeignetem App. getrocknet u. so in haltbare Dauerpräparate umgewandelt werden, worauf man aus den so gewonnenen Dauerpräparaten in bekannter Weise durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmm. die organeigentümlichen *Lipoide* gewinnt u. schließlich den Rückstand mit W. auszieht, die filtrierten Lsgg. im Vakuum einengt, von Eiweiß u. Salz befreit u. so konz. *Hormon*lsgg. erhält. — Z. B. wird fein gemahlener *Hoden* mit Na_2SO_4 gemischt, die Mischung, mit oder ohne Vakuum, auf 40—50° erwärmt, während gleichzeitig über die Oberfläche ein w. trockener Luftstrom streicht. Nach wenigen Stdn. ist das Material völlig trocken, pulverisierbar u. nahezu unbegrenzt haltbar. Man erhält so *Dauerpräparate* von *Organen* mit sämtlichen wirksamen Bestandteilen in unveränderter Form. Durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmm. gewinnt man dann aus dem trockenen Organsalzpulver die ihm eigentümlichen *Phosphatide* in Fett gel., die mit indifferentem Fett eingestellt, nach Entfernung des Lösungsm. ohne weiteres für Injektionszwecke geeignet sind. Der trockene u. fettfreie Rückstand wird mit W. extrahiert. Die vom Ungel. abfiltrierte *Hormonsalzlsg.* wird im Vakuum konz., wobei sich noch *Eiweiß* ausscheidet. Durch starke Abkühlung wird sie von überschüssigem Salz, das auskrystallisiert, befreit u. in Ampullen gefüllt. Während der Verarbeitung können auch kleine *Phenol*mengen zugesetzt werden. (**D. R. P. 428 531** Kl. 30h vom 1/12. 1922, ausg. 5/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Robert Vogel, Hamburg, *Herstellung einer zum Tamponieren von Wunden geeigneten Masse*, 1. dad. gek., daß man *Blut*, welches vorteilhaft von den roten Blutkörperchen befreit ist, mit einem ungiftigen, in bekannter Weise seine Gerinnung

verzögernden Stoff, wie Na-Citrat, in solcher Menge versetzt, daß es hinsichtlich seiner Gerinnungsfähigkeit ganz oder annähernd in einen labilen Gleichgewichtszustand gelangt, worauf man die M. in üblicher Weise steril in Ampullen oder andere, zweckmäßig mit einer Paraffinschicht ausgekleidete Gefäße füllt. — 2. *Einrichtung zum Verpacken* der Tamponmasse nach 1., dad. gek., daß ein die Tamponmasse enthaltendes Gefäß mit einem Behälter, der einen die Erstarrung der Tamponmasse einleitenden Stoff ($CaCl_2$) in einer der Zus. der Tamponmasse entsprechenden Konz. u. Menge enthält, sowie zweckmäßig zwei Schälchen steril in einer gemeinsamen Umhüllung untergebracht werden. — Die M. wird in plast. Zustand in die Wunde eingefüllt, erstarrt in dieser u. wird, ohne erneuert zu werden, von dem Körper resorbiert. Sie kann auch einfach zum Verkleben bezw. Verbinden von Wunden verwendet werden. Auch können ihr konservierende oder desinfizierende Stoffe zugefügt sein. (**D. R. P. 424 844** Kl. 30h vom 20/2. 1924, ausg. 3/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemisch-Pharmazeutische A.-G. Bad Homburg, Bad Homburg, und **A. Liebrecht**, Frankfurt a. M., *Herstellung wismuthaltiger Adsorptionsverbindungen von hohem Dispersitätsgrad*, darin bestehend, daß man Phosphatide auf Bi-Verbb. entweder unmittelbar oder bei Ggw. eines organ. Lösungsm. einwirken läßt. — Man vermischt z. B. *Wismutchininjodid* mit einer äther. Lsg. von *Lecithin* u. vertreibt den Ä. völlig. Man erhält ein rotgelbes, pulverisierbares, in Chlf., CS_2, h. Bzl. u. in Ä. l. *Prod.* Die Lsgg. in Bzl. u. Ä. haben starke Neigung zur Gelbbildung. Es enthält 11,3% Bi. Zur Herst. eines *injizierbaren* Präparates kann man die Mischung von *Wismutchininjodid* u. Lecithin in Ä. mit Olivenöl versetzen u. den Ä. vertreiben. — Verreibt man *cholsaures Bi*, aus einer die Gesamtsäuren der Galle enthaltenden Cholsäure hergestellt, mit *Lecithin*, so entsteht eine halbfeste, in organ. Lösungsmm., wie Bzl., Chlf., CS_2, ll. M. mit einem Bi-Gehalt von 6,3%. Das *cholsaure Bi* ist im Gegensatz zu der Adsorptionsverb. in organ. Lösungsmm. völlig unl. — Bringt man *2-phenylchinolin-4-carbonsaures Bi* mit einer Lsg. von *Lecithin* zusammen u. erwärmt mehrere Stdn. auf 30—40°, so tritt völlige Lsg. zu einer rotbraunen Fl. ein. Beim Abdest. des Bzl. hinterbleibt ein dickfl., nach kurzer Zeit zu einem festen, pulverisierbaren *Prod.* erstarrender Sirup mit 12,82% Bi. Während phenylchinolincarbonsaures Bi in Bzl., CS_2 u. Eucalyptol unl. ist, ist das Adsorptionsprod. auch in diesen Lösungsmm. ll. — Die in analoger Weise erhältliche *Adsorptionsverb.* aus *malontrichlorbutylestersaurem Bi* u. Lecithin, halbfeste M. mit 12,6% Bi, gibt mit Ä. u. mit Olivenöl in Ggw. von Eucalyptol klare Lsgg., während das Bi-Salz als solches in Ä. wl. ist u. mit Olivenöl u. Eucalyptol in etwas stärkeren Konzz. milchige Trübungen bildet. Die Adsorptionsverbb. werden im Organismus verhältnismäßig leicht resorbiert u. im Kreislauf dispergiert. Sie haben eine stärkere therapeut. Wrkg. als die reinen Bi-Verbb. (**D. R. P. 426 223** Kl. 12q vom 30/7. 1924, ausg. 8/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemisch-pharmazeutische A.-G. Bad Homburg, Bad Homburg, *Herstellung von zu subkutanen Injektionen geeigneten Chininlösungen*, darin bestehend, daß man Chinin bei Ggw. von Terpenen, wie Terpineol, Menthol, Linaloeöl oder äth. Ölen, die diese Stoffe enthalten, in Olivenöl oder ähnlichen Ölen zur Lsg. bringt. — Während Chinin in w. Olivenöl zwar gel. wird, aber in der Kälte wieder auskrystallisiert, ermöglicht der gleichzeitige Zusatz von Terpenen die Gewinnung dauernd haltbarer Lsgg. von hohen Konzz. Man löst z. B. *Chinin* w. in *Terpineol* u. versetzt mit *Olivenöl*, wobei eine 10%ig. *Chininlsg.* erhalten wird, — oder löst das Chinin in der Wärme in einem Gemisch von *Menthol*, *Eucalyptol* u. *Olivenöl*. (**D. R. P. 427 668** Kl. 30h vom 15/7. 1924, ausg. 14/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Salo Bergel, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung eines Antistoffes gegen Syphilisspirochäten*, dad. gek., daß man Tieren nach einer in bekannter Weise wiederholt erfolgenden Injektion mit *Lecithin* oder anderen *Lipoiden* in die Brust- u. Bauchhöhle innerhalb 8—14 Tagen vollvirulentes Spirochätenmaterial wiederholt in die Brust- u.

Bauchhöhle sowie in die Blutbahn spritzt, worauf nach der von selbst oder mit Hilfe des nach dem Verf. der D. R. PP. 367555 (vgl. C. **1923**. II. 887) u. 396662 (vgl. C. **1924**. II. 1237) gewonnenen Extraktes, gegebenenfalls gemeinsam mit den üblichen chem. antisyphilit. Mitteln eintretenden Heilung einer erfolgten syphilit. Erkrankung alsdann die gebildeten u. stark wirkenden *Antistoffe* aus den entzündlichen Brust- u. Bauchhöhlenergüssen u. den Bildungsorganen der Lymphocyten, insbesondere der Lymphdrüsen, der Milz, des Netzes u. der Thymus, sowie der Blutfl. in bekannter Weise gewonnen u. verarbeitet werden. — Infolge der nachträglichen B. von Antikörpern, die die syphilit. Erkrankung zur Heilung zu bringen imstande gewesen ist, reichern sich die Antistoffe in ihren Bildungsorganen in besonders starkem Maße an u. können infolge ihrer sehr kräftigen Wrkg. eine größere Menge von Antistoffen von stärkerer Wrkg. gegen Syphilisspirochäten erzeugen. (**D. R. P. 424 750** Kl. 30h vom 17/8. 1924, ausg. 29/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Alfred Engel, Berlin-Rosenthal, *Herstellung von Stoffen, die für sich oder im Gemisch mit anderen schmierfähigen Körpern salbenartige Massen bilden*, die das Vielfache an wss. Fll. aufzunehmen vermögen, dad. gek., daß man die Fettsäuren von Sectierfetten durch Behandeln mit Halogen in Ggw. von rotem P oder mit P-Halogen- oder S-Halogenverbb. in Halogenprodd. überführt u. letztere mit W. oder mit NH_3 erhitzt. — Z. B. wird *Fischtran* mit wss.-alkoh. KOH verseift, der größte Teil des A. aus der klaren, rotbraunen Fl. entfernt, der Rückstand mit W. verd., die *Fettsäuren* durch verd. H_2SO_4 (1 : 5) ausgefällt, das in Ä. gel. Fettsäuregemisch mit W. säurefrei gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, nach Abfiltrieren des Salzes der Ä. abdest. u. das nach Fischtran riechende Fettsäuregemisch mit rotem P verrieben. Man setzt Chlf., Bzn. oder PAe. hinzu u. leitet in die Lsg. langsam unter Schütteln oder Rühren Cl_2 ein, wobei dieses absorbiert u. der P verbraucht wird, während die vorher rotbraune Aufschwemmung allmählich farbloser wird. Die schließlich hellgelbe, etwas trübe Lsg. wird filtriert, in W. gegossen u. kräftig geschüttelt, wobei sich eine hellbraune, durch Kneten vom W. befreibare M. abscheidet, die bei 100° erwärmt, schm. u. ein durchscheinendes, zähschmieriges Aussehen annimmt. — Gießt man das rohe *Chlorderiv.* in wss. NH_3 u. erwärmt unter Schütteln zum Kochen, so scheidet sich eine weiße M. ab, die mit k. W. gewaschen, bei 100° zu einer schmierigen M. schm. An Stelle von wss. NH_3 kann auch gasförmiges NH_3 Verwendung finden, das in die hellgelbe Fl. eingeleitet wird, wobei sich unter nachfolgender freiwilliger Erwärmung eine grauweiße, schmierige M. abscheidet. An Stelle von P u. Cl_2 kann auch PCl_3, $POCl_3$, PCl_5, $SOCl_2$ angewendet werden. — In analoger Weise lassen sich die entsprechenden *J*- u. *Br-Verbb.* gewinnen. Die in W. unl. Stoffe quellen mit W. auf u. sind in viel Chlf. fast l. Vaselin oder tier. Fett mit 4—5% der Stoffe vermischt, nehmen unter B. einer weißen bis gelblichen, haltbaren, salbenartigen M. große Mengen von W. auf, das sich auch durch Zugabe der verschiedenartigsten medikamentösen Beimischungen nicht aus der M. entfernen läßt. (**D. R. P. 425 331** Kl. 12o vom 20/6. 1923, ausg. 18/2. 1926.) SCHOTTL.

Curt Schroeder, Berlin-Steglitz, und **Alfred Keil**, Berlin-Halensee, *Herstellung einer wasserlöslichen, leicht abwaschbaren Grundlage für auf die Haut aufzubringende Arzneimittel, Kosmetika, Schminken u. dgl.*, dad. gek., daß vollständig entrahmte Milch, die zweckmäßig im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingedampft ist, mit feinpulvrigem ZnO versetzt wird. — Das mit etwas Glycerin vermischte Prod. ist auch bei langem Stehen vollständig homogen u. dickfl. u. gibt, auf die Haut gestrichen, einen firnisartigen, schnelltrocknenden Überzug, der sich der Haut elast. anschmiegt, nicht abblättert oder spannt u. nicht abfärbt, sich aber leicht mit W. abwaschen läßt. Mit ihm vermischte Arzneimittel können ohne Pflasterverband oder Binde auf der betreffenden Hautstelle fixiert werden. (**D. R. P. 427 820** Kl. 30h vom 4/3. 1925, ausg. 19/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Max Friedland, Altona a. E., *Herstellung von Zahnputzmitteln*, dad. gek., daß die Zahnreinigungs- u. -desinfektionsmittel in einen Teig aus Oblatenmasse eingearbeitet werden, worauf die M. getrocknet oder gegebenenfalls verbacken wird. — Z. B. werden einem Teige von ungesäuertem Weizenmehl MgO, $CaCO_3$ oder Austernschalenpulver, sowie $Na_2B_4O_7$ oder Salol einverleibt, der Teig auf eine Platte gegossen u. gebacken, dann noch feucht zwischen h. Walzen gewalzt. Über die M. wird alsdann ein Duftstoff gestäubt, gegebenenfalls auch noch die Lsg. eines Desinfektionsmittels. Die in der Größe der Zahnbürstenoberfläche zu Oblaten geformte M. enthält genau dosierte Mengen der Putzmittel, klebt fest an der Borstenreihe u. zergeht beim Gebrauch vollständig. Sie läßt sich sicher verpacken. (**D. R. P. 425 182** Kl. 30h vom 1/2. 1924, ausg. 17/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Queisser & Co. G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung von Zahnpulvern*, dad. gek., daß die pulverförmigen Bestandteile (Grundstoffe, Desinfektionsmittel usw.) mit einer Lsg. von schaumbildenden Stoffen vermischt werden, worauf die M. getrocknet wird. — Man vermischt z. B. $CaCO_3$, $MgCO_3$, $KClO_3$, $NaClO_3$ u. $NaHCO_3$ innig miteinander, gibt eine Lsg. von medizin. Seife in wenig W. hinzu, arbeitet im Rührwerk durcheinander u. trocknet. Zur Schaumentw. ist bei dem Pulver nur wenig W. erforderlich, gegebenenfalls genügt hierzu schon der Mundspeichel. (**D. R. P. 427 823** Kl. 30h vom 27/1. 1924, ausg. 20/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Behringwerke Akt.-Ges., Marburg a. L., *Herstellung nur lipoid- und lipoproteidhaltiger nucleinsäurefreier Mikroorganismen*, darin bestehend, daß man durch Behandlung von Mikroorganismenzellen mit Mineralsäuren die Nucleoproteide u. alle sauren Eiweißstoffe hydrolyt. spaltet u. die entstandenen säurelöslichen Spaltstücke aus den Zellen auswäscht. — Z. B. wird *Preßhefe* in wss. 6,5%ig. HNO_3 suspendiert u. mehrere Stdn. kräftig geschüttelt. Hierauf werden die einfacheren *Nucleinsäuren* mit W. ausgewaschen. Die Zellen enthalten dann nur noch *Lipoide* u. *Lipoproteide*. Die *nucleinsäurefreie Hefe* ist weniger gelbstichig als die unbehandelte Hefe u. ist frei von Purinbasen; mkr. bleibt sie mit *Methylgrün* oder *Methylenblau* behandelt, völlig farblos, während die so behandelte n. Hefe tief grün oder tiefblau, mit *Fuchsin* tiefrot erscheint. Die nucleinsäurefreie Hefe wird infolge der Ggw. von Lipoideiweißverbb. bei der Fuchsinbehandlung mkr. schwach rosa, unter B. von *lipoidsaurem Farbsalz*, da das Fuchsin in Lipoiden l. ist. Methylgrün u. Methylenblau sind dagegen in diesem Lipoid unl. u. können keine lipoidsauren Farbsalze bilden. — Behandelt man die *Preßhefe* mit 5%ig. H_2SO_4 oder verd. wss. HCl, so bleiben die *Kernproteide* in der Zelle erhalten u. geben mit *Methylenazur* eine Anfärbung des Bakterienkerns. Die mit Säuren behandelten Mikroorganismen dienen als Zwischenprodd. für *therapeut.* wertvolle Präparate. (**D. R. P. 424 657** Kl. 12 p vom 2/11. 1924, ausg. 27/1. 1926.) SCH.

Behringwerke Akt.-Ges., Marburg a. L., *Herstellung metallhaltiger Hefe und anderer metallhaltiger Mikroorganismen*, dad. gek., daß man Metallsalzlsgg. verschiedener Konz. in an sich bekannter Weise auf Mikroorganismen längere Zeit einwirken läßt u. die so vorbehandelten Zellen mit dest. W. so lange wäscht, bis das Waschwasser metallfrei ist. — Z. B. wird eine gleichmäßige wss. Suspension von *Hefe* in wss. 2%ig. *$AgNO_3$*-Lsg. gegossen, nach 24-std. Einw. die überstehende Fl. abdekantiert u. die *Ag-Hefe* mit dest. W. Ag-frei gewaschen (H_2S-Probe). Sie gibt mit *Pyrogallol* mkr. Braunschwarzfärbung, woraus sich ihr hoher Ag-Gehalt ergibt. Mit physiolog. NaCl-Lsg. oder Leitungswasser gewaschene Ag-Hefe gibt mit Pyrogallol nicht dieselbe Rk., das ursprünglich in den Zellen enthaltene Ag läßt sich fast ganz in den Waschwässern nachweisen. Gleichzeitig verlassen *Albumosen* die Zellen. — Ersetzt man die $AgNO_3$-Lsg. durch eine 2%ig. *$HgCl_2$*-Lsg., so gewinnt man *Hg-haltige Hefezellen*. Die von Nucleinsäurebruchstücken freien Prodd. sind *therapeut.* besser verträglich als die bekannten Metallnucleinate oder Metallhefeverbb. (**D. R. P. 424 658** Kl. 12 p vom 4/11. 1924, ausg. 27/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Georg Scheib, Berlin, *Herstellung von Desinfektionsmitteln*, 1. gek. durch die Verwendung von nach dem D. R. P. 405 314 hergestelltem geruchlosen u. nicht flüchtigen reinen *Sinalbinsenföl*. — 2. dad. gek., daß durch mäßige Temperaturerhöhung dem Desinfektionsmittel die Senfschärfe ganz oder teilweise genommen wird. — Das geruchlose, nicht flüchtige u. von Ballaststoffen freie Prod. findet als *Ersatz für Senfpulver* oder *Allylsenföl* therapeut. Verwendung. (**D. R. P. 428 651** Kl. 30i vom 6/5. 1924, ausg. 14/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 405 314; C. 1925. II. 1638.**) SCHOTTL.

F. & M. Lautenschläger G. m. b. H., Berlin, *Einlage für Brutapparate, Verbandstoffsterilisatoren, Heißluftrockenschränke u. dgl.*, bestehend aus einer Al-Platte, die abwechselnd mit eingepreßten Erhöhungen u. Durchlochungen versehen ist. — Dadurch, daß die Gegenstände auf diesen Erhöhungen stehen, werden die vorhandenen Durchtrittsöffnungen unter allen Umständen offen gehalten u. machen eine gleichmäßige u. ungehinderte Luftbewegung möglich. (**D. R. P. 429 803** Kl. 30h vom 9/1. 1925, ausg. 7/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

Karl Schuhecker, *Eine Mikroauswaschpipette*. Die Pipette besteht aus zwei Teilen, von denen der erstere u. zugleich untere die eigentliche Pipette ist, während der obere Teil, der mit dem unteren durch einen Schliff verbunden ist, die Auswaschflüssigkeit enthält. Ein am oberen Ende angebrachter Gummischlauch verhindert das Nachfließen der Waschflüssigkeit während der Pipettierung. (Biochem. Ztschr. **171**. 287—95. Wien, Hochschule für Bodenkultur.) HAASE.

E. Löwenstein, *Elektrische Hochtemperaturöfen bis 3300°*. Kurze Beschreibung älterer u. neuer Konstruktionen des Tammannofens. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 173—77. Göttingen, Elektroschaltwerk A.-G.) ULMANN.

—, *Neuartige Porzellanfiltrationsgeräte*. Beschreibung der auf der Leipziger Frühjahrsmesse ausgestellten Neuheiten der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin: *Nutsche* mit getrenntem Siebbecher mit geschliffener Auflagefläche. Außer den zylindr. Siebbechern werden kon. angefertigt; ferner werden poröse Schalen verwendet. Eine besondere Ausbildung mit Absaugestutzen ermöglicht das Filtrieren in gewöhnliche Flaschen. — Beim *Büchnertrichter* ist der spitze Winkel zwischen Siebboden u. Unterteil durch Zwischenschalten eines konkaven Ringes beseitigt. — Elektro-*Ultrafiltergeräte* u. glühbare *Porzellanfiltertiegel*. (Chem.-Ztg. **50**. 496—97.) JUNG.

Erik M. P. Widmark, *Eine neue Methode für quantitative Extraktion von Flüssigkeiten*. Das Verf. beruht auf dem Prinzip, daß die Extraktionsfl. ständig zwischen der zu extrahierenden Fl. u. einer Lsg. strömt, in der die extrahierte Substanz in eine in dem Extraktionsmittel unl. Verb. übergeführt wird. Dazu dient ein App., bestehend aus 2 möglichst flachbodigen Scheidetrichtern, die durch ein weites Rohr in ihren Oberteilen verbunden sind. Mehrere solche App. werden auf einem besonders konstruierten Wiegeapp. mäßig bewegt. (Skand. Arch. f. Physiol. **48**. 61—71. Lund, Med.-chem. Inst.) SPIEGEL.

Arno Müller, *Ein neuer Dephlegmator*. Der *Dephlegmator* (Hersteller: A. PRIMAVESI, Magdeburg-Neustadt) besteht im wesentlichen aus einem Röhrensystem, das von der Dephlegmatorfl. umspült wird. (Chem.-Ztg. **50**. 496. Magdeburg.) JUNG.

Mich. Dimitroff Hadjieff, *Neuer Apparat für automatisches Auswaschen der Niederschläge*. Der App. besteht aus einer Mariotteschen Flasche, 2 konzentrisch fest verbundenen Metallscheiben mit Regulator u. einem Filtertrichter. Durch den Regulator wird automat. bewirkt, daß nur eine bestimmte Flüssigkeitsmenge aus der Mariotteschen Flasche auf den im Trichter befindlichen Nd. gelangt. Die Apparatur ist im Original abgebildet. Sie ist durch die Firma Dr. ROBERT MUENCKE G. m. b. H., Berlin, Chausseestr. 8 zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 792—93. Sofia, Univ.) J.

J. Narbutt, *Eine einfache Versuchsanordnung für eine indirekte Bestimmung der molekularen Verdampfungswärmen.* Vf. beschreibt die indirekte Best. der *molekularen Verdampfungswärmen* mit Benutzung der Gleichung $d\,n\,p / d\,T = \lambda / R\,T^2$ durch Ermittelung des Kp. bei Atmosphären- u. bei vermindertem Druck. Die Berechnung wird für W. als Beispiel abgeleitet. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **39.** 151—54. Reval.) JUNG.

Emil Fromm und **Alfred Friedrich**, *Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen im Reagensglas.* Die von BAUMANN u. FROMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24.** 1431 [1891]) angegebene *Mol.-Gew.-Best.* in Naphthalin läßt sich durch Verkleinerung der Apparatur derart ausführen, daß man mit 3 g Lösungsm. u. etwa 0,03—0,05 g Substanz auskommt. Die Verss. werden in einem gewöhnlichen Reagensglas ausgeführt, als Lösungsm. können außer Naphthalin auch Eg. u. Phenol verwendet werden. Statt eines Beckmannschen Thermometers verwendet man ein jedem Lösungsm. entsprechendes Teilthermometer. Bei den Beststt. wird das geschmolzene Lösungsm. unterkühlt, dann durch kräftiges Rühren zur Krystallisation gebracht u. derjenige höchste Punkt beobachtet, den das Thermometer bei andauernd heftigem Rühren erreicht. Dieser Punkt ist für die Schmelze konstant u. wird als E. bezeichnet. (Ztschr. f. angew. Ch. **39.** 824—26. Wien, Univ.) JUNG.

A. Schleicher und **L. Toussaint**, *V 2 A-Stahl bei elektroanalytischen Fällungen.* Verss. haben gezeigt, daß sich *V 2 A-Stahl* als Material für die Netzkathode zur Fällung von fast allen techn. wichtigen Metallen mit Ausnahme von Hg, Pb u. Mn eignet. Die V 2 A-Kathode kann in stark salpetersaurer u. salpeterschwefelsaurer Lsg. sowie in den schwächer s. Lsgg. organ. Säuren wie Oxalsäure, Essigsäure u. Weinsäure gebraucht werden. Sie ist auch in schwach alkal. Lsgg. organ. Alkalisalze u. des KCN, ferner in ammoniakal. Lsg. u. in Lsgg., welche freies starkes Alkali enthalten, brauchbar. Gar nicht zu verwenden ist sie in rein salzsaurer Lsg. Beim Gebrauch verliert die Kathode an Gewicht u. bekommt ein unansehnliches Aussehen, erhält jedoch ihre Widerstandsfähigkeit durch Einstellen in konz. HNO_3 wieder. (Ztschr. f. angew. Ch. **39.** 822—24. Aachen, Techn. Hochsch.) JUNG.

Ladislaus Smolík, *Eine neue Elektrode zur H-Ionenbestimmung mit Chinhydron.* Vf. beschreibt eine etwas modifizierte Mislowitzersche Chinhydronelektrode. Der Unterschied besteht hauptsächlich in etwas größerer Einfachheit. Das Prinzip ist dasselbe. (Biochem. Ztschr. **172.** 171—72. Landwirtschaftl. Vers.-Stat.) HAASE.

A. Policard, *Anwendung der Spektrophotometrie auf Untersuchungen mit dem Fluorescenzmikroskop. Mikrospektrophotometrie.* Mit einem Mikroskop ist eine Einrichtung verbunden, die wesentlich aus einer Woodlichtlampe, einem Kollimator zur Konz. ihres Lichtes, einem Polarisationsapp. mit graduierter Skala u. einer Argentalampe zur Beleuchtung dieser besteht. Der zwischen Argentalampe u. dem Spalt des Spektroskops aufgestellte Polarisationsapp. ermöglichst eine der Intensität des Hauptspektrums entsprechende Abschwächung des Vergleichsspektrums in seiner Lichtintensität. Diese steht in geradem Verhältnis zum Quadrat des Cosinus des Winkels, mit dem die Nicols in die zur Egalisierung erforderliche Stellung zueinander gebracht werden, sie läßt sich nach der Formel $J = \text{Konst.} \times \cos^2 \chi$ berechnen; die Werte für $\cos^2 \chi$ bei Winkelstellungen von 1—90° sind tabellar. angegeben. Um die Kurve der Fluorescenzintensität konstruieren zu können, muß jeder Wert der einzelnen Spektralbereiche noch mit dem Koeffizienten der Sichtbarkeit multipliziert werden, der sich den Lichtwellen entsprechend ändert; die verschiedenen Koeffizienten sind gleichfalls tabellar. angeführt. Trägt man die so gewonnenen Werte der Lichtintensität auf die Koordinate, die Werte der Wellenlängen auf die Abszisse, so erhält man Kurven, die die Farbe des Fluorescenzlichtes ausdrücken. (Bull. d'histol. **2.** 317—23. 1925; Ber. ges. Physiol. **35.** 3—4. Ref. PÉTERFI.) SPIEGEL.

S. A. Holbøll, *Einige Bemerkungen über die jodometrische Säuretitrierung mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung in kleinen Mengen.* Bei der jodometr. Säuretitrierung nach KJELDAHL verläuft die Umsetzung nicht einphas., sondern je nach dem Verdünnungsgrade teils direkt, teils verlangsamt. Dies gilt auch für die Rk. in kleinen Versuchsmengen. Die nicht gleich in Rk. tretende Säuremenge zeigte sich bei gleichem Vol. konstant, mit steigendem Vol. zunehmend. Man muß also so verfahren, daß man bei einem Blindvers. u. der eigentlichen Best. die gleiche Menge ca. $^1/_{200}$-n. H_2SO_4 in die Vorlage bringt, beide in gleichem Vol. u. gleicher Zeit (z. B. 10 Min.) titriert u. die in der eigentlichen Best. verbrauchte $Na_2S_2O_3$-Lsg. von der im Blindvers. verbrauchten abzieht. (Hospitalstidende **68**. 710—14. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 13. Kopenhagen, Univ.; Rigshosp. Ref. SCHOLZ.) SPIEGEL.

Th. Arnd und **W. Siemers**, *Zur Methodik der p_H-Bestimmung mit der Chinhydronelektrode.* Für die Verss. wurden ein Chinhydron des Handels u. ein durch Oxydation mit Ferriammonsulfat aus Hydrochinon gewonnenes Präparat verwandt. Diese gaben bei der pufferreichen Sörensenschen Testlsg. sofort u. übereinstimmend die richtigen Reaktionszahlen. In pufferfreien Fll. erfolgt die Einstellung des Potentials wesentlich langsamer, offensichtlich durch Absorption von CO_2, so daß die Ablesung erst nach 5 Minuten erfolgen darf. Zur Best. des p_H pufferfreier Fll. braucht man ein sehr reines Chinhydron (zweimaliges Umkrystallisieren aus W. von 70°), bei pufferhaltigen Lsgg. (Bodenauszüge mit W. oder n.-KCl-Lsg.) genügt die Reinheit des n. gewonnenen Salzes. Bei Böden von $p_H > 5$ muß vor der Best. die CO_2 aus der Lsg. entfernt werden. Die Austreibung der CO_2 aus neutralen u. alkal. Lsgg. kann durch H_2 erfolgen, für saure Lsgg. ist letzterer unbrauchbar u. muß durch N ersetzt werden. Man kann auch bei allen Lsgg. von $p_H < 8,5$ die CO_2 durch Einleiten CO_2-freier Luft entfernen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung, Abt. A. **7**. 191—204. Bremen, Lab. II der Moorvers.-Stat.) GRIMME.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Robert Bürstenbinder, *Die Bestimmung der Gesamtalkalität bei Anwesenheit von Erdalkalien.* Bei nicht restlos l. Material die indirekte Titration anzuwenden, ist falsch. Bei der direkten Best. mit Phenolphthalein ist an dem fortgesetzten Wiederauftreten der rötlichen Färbung die Ggw. alkal. Erden zu erkennen. Man filtriert am besten nach dem Lösen vom Bodensatz ab, wäscht den Nd. aus, titriert die Filtrate gegen Methylorange mit HCl. Im Nd. bestimmt man durch indirekte Titration den Gehalt an Erdalkalien. (Chem.-Ztg. **50**. 516.) JUNG.

Rudolf Ehrenberg, *Radiometrische Mikroanalyse.* II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. **164**. 183; C. **1926**. I. 3347.) Vf. berichtet von der Ausarbeitung einer Titrationsmethode. Einige Fehler seien bedingt durch die Adsorption des radioaktiven Isotops an der Glaswand, die nur durch vorheriges Auskochen der Geräte mit konz. Pb-Lsgg. u. darauffolgendes Wässern zu beseitigen sind, ferner auch durch Arbeiten mit nicht zu geringen Konzz. an inakt. Pb. Die Arbeitsweisen bei der Best. des Ca u. des Ba werden besprochen. Zum Zwecke der acidimetr. Titration wurde nicht vom Hydroxyd sondern vom Carbonat ausgegangen, weil das letztere weniger l. ist u. weniger stark absorbierend wirkt. Diese Methode wurde zuerst auf die Best. des *N* nach der Mikro-Kjeldahlmethode angewandt; Parallelverss. ergaben eine Übereinstimmung innerhalb eines Hundertstel-Milligramms. Kurz wird von einer Best. der CO_2 mit Hilfe von $Ba(OH_2)$ berichtet. (Biochem. Ztschr. **172**. 10—16. Göttingen, Univ.) HAASE.

K. Pauli, *Eine neue Schnellmethode zur Analyse von Sulfhydrat- und ähnlichen Laugen.* Vf. hat das kombinierte J- u. Hg-Verf. (LUNGE-BERL, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl. **1**. 924) in der Weise ab- u. zu einem Schnellverf. umgeändert, daß er die J- u. die Hg-Acidität einerseits in der ursprünglichen, anderseits in der (mittels $Ba(OH)_2$) carbonatfrei gemachten Lsg. bei gleicher Verdünnung be-

stimmte u. auf diese Weise die für die Berechnung erforderlichen Daten erhielt. Die Einzelheiten des Verf. gestatten keine auszugsweise Wiedergabe. (Ztschr. f. anal. Ch. **68.** 286—98. Heidelberg-Schlierbach.) BÖTTGER.

Vlastimil und **Marie Matula**, *Quantitative Bestimmung des Sulfates bei Gegenwart von Blei.* Zur quantitativen Best. von *Sulfat* in Ggw. von Pb läßt sich die Raschigsche Benzidinmethode verwenden. Die genauen Bedingungen wurden durch Anwendung der Methode bei der Analyse bekannter Salze festgelegt. Das Verf. ist zur Best. von *Schwefel* im *Galenit* u. anderen Bleierzen geeignet. (Chem.-Ztg. **50.** 486—88.) JUNG.

Oscar Cantoni, *Titration von arseniger Säure mit Permanganat.* Bei der Titration von As_2O_3 mit $KMnO_4$ in saurer Lsg. erhält man unangenehme Mischfarben (Gelb, Grünlich, Rotbraun), da die Oxydation nur langsam je nach Konz. u. Temp. verläuft. Die Verss. des Vf.s ergaben, daß man schnell in der Kälte zu exakten Werten kommt, wenn man etwas KJ zugibt. KJ wirkt als O_2-Überträger, als Katalysator. Man verfährt bei der Analyse so, daß man 25 ccm der As_2O_3-Lsg. mit 5 ccm H_2SO_4 (1 : 5) versetzt, einige Tropfen 1‰ig. KJ-Lsg. zugibt u. mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. titriert. (Annali Chim. Appl. **16.** 153—56. Mailand.) GRIMME.

Shigeru Nishi, *Eine neue Methode zur exakten Bestimmung kleiner Kohlensäuremengen.* Bei der Warburgschen Methode fand Vf., in CO_2-freier Luft arbeitend, Fehler, die er durch die Dissoziation des $BaCO_3$ erklärt. Er gibt eine Apparatur an, mit der das $BaCO_3$ vor Titration der verbliebenen Lauge mittels eines Mikrofilters entfernt wird. (Acta scholae med. Kioto **7.** 263—70. 1925; Ber. ges. Physiol. **35.** 13—14. Kyoto, Kaiserl. Univ. Ref. NICOLAI.) SPIEGEL.

N. Tananajew, *Über die Einwirkung von Oxalsäure auf die Chloride und Nitrate der Alkalimetalle.* Werden *Alkalichloride* oder *-nitrate* mit überschüssiger *Oxalsäure* eingedampft u. nachher geglüht, so ist die Entfernung der HCl u. HNO_3 eine quantitative, desgleichen die Umwandlung der Oxalate in die Carbonate. Diese Tatsache läßt sich zu einem empfindlichen *Nachweis* von *Alkalimetallen* in Ggw. von Erdalkalien verwenden. Mit Ammonoxalat u. NH_3 werden die Erdalkalien ausgefällt, das Filtrat eingedampft, geglüht, mit Oxalsäure befeuchtet u. wiederum geglüht. Ergibt der mit W. angefeuchtete Glührückstand mit Lackmus alkal. Rk., so sind Alkalien anwesend. Eventuell vorhandenes MgO stört nicht. — Die Möglichkeit der quantitativen Überführung von *NaCl* u. *KCl* in Na_2CO_3 u. K_2CO_3 gestattet die Benutzung der Chloride als Ursubstanzen für die Einstellung der Säuretiter. Oder umgekehrt, ist man im Besitze einer titrierten HCl-Lsg., so kann man die Chloride u. Nitrate der Alkalimetalle bestimmen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154.** 186—88. Kiew, Polytechn. Inst.) UL.

Alfred Stock und **Erich Pohland**, *Colorimetrische Bestimmung sehr kleiner Quecksilbermengen.* Für die Best. von weniger als $^1/_{100}$ mg *Hg* in physiolog. Fll. oder in der Luft eignet sich *Diphenylcarbazid*, durch welches eine neutrale Hg-haltige Lsg. blauviolett gefärbt wird. Die Methode gestattet den Nachweis von $^5/_{10000}$ mg Hg (als $HgCl_2$) in 2 ccm Lsg. Als Reagens dient gesätt. alkoh. Lsg. von Diphenylcarbazid, welche farblos oder schwach gelblich ist. Die Rk. wird unmöglich, wenn die Lsg. alkal. oder stärker sauer ist, sie wird ferner gestört durch Ggw. von Zn, Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Ag, Au, Cyanid, Bromid u. Jodid. (Ztschr. f. angew. Ch. **39.** 791—92.) JUNG.

Heinz Bablik, *Über die Preeceprobe.* Die Preeceprobe zur Feststellung der Korrodierbarkeit von verzinkten Eisendrähten wird als ganz unbrauchbar befunden. (Mitteil. Staatl. Techn. Versuchsamts **15.** 92—100.) SALMANG.

Roy W. Goranson, *Die Bestimmung der Plagioklas-Feldspäte.* Eine Methode zur Best. der Plagioklase nach dem Brechungsindex, der D., dem Achsenwinkel u. dem opt. Charakter wird angegeben u. die Ergebnisse in Diagrammen dargestellt. (Amer. Mineralogist **11.** 139—54. Harvard-Univ.) ENSZLIN.

Organische Substanzen.

R. Eder und **F. Kutter**, *Über acidimetrische Titration und Zusammensetzung der Handelsmilchsäure.* (Vgl. Helv. chim. Acta **9**. 355; C. **1926**. I. 3019.) Auf Grund einer eingehenden krit. Betrachtung, die hier nicht wiedergegeben werden kann, u. der unten folgenden Unters. über die Zus. der *Handelsmilchsäure* halten Vff. folgendes Verf. zur Best. der freien u. anhydrisierten Milchsäure in reiner Handelssäure für zweckmäßig: Abgewogene Menge (*p*, pro Best. ca. 0,4 g konz. Säure) mit W. auf ca. 20 ccm verdünnen, sogleich mit 0,1-n. NaOH (Neutralrot) titrieren (verbraucht *a*), mit einer zur Verseifung der anhydrisierten Milchsäure genügenden Menge 0,1-n. NaOH (*b*) 10 Min. auf Wasserbad erhitzen, darauf soviel 0,1-n. Säure (*c*) zusetzen, daß ca. 1—2 ccm überschüssige Säure vorhanden sind, schwach erwärmen, abkühlen, mit 0,1-n. NaOH (*d*) austitrieren. Berechnung:

$$\text{Freie Säure} = \frac{0{,}9\,(a + c - b - d)}{p}\,\% \qquad \underset{\text{(als freie Säure ber.)}}{\text{Anhydrisierte Säure}} = \frac{1{,}8\,(b + d - c)}{p}\,\%.$$

Um festzustellen, ob Handelsmilchsäure *Lactid* enthält, haben Vff. dieses nach bekannten Verff. dargestellt. Es kann aus A. oder Amylalkohol, bei raschem Arbeiten auch aus W. umkrystallisiert werden (die Mutterlauge enthält dann aber nur noch Lactylmilchsäure). F. 124° (korr.), ll. in Chlf., $CHBr_3$, Bzl., Aceton, Essigester, zl. in A., Ä., wl. in PAe., Bzn., CS_2. Wird von k. W. langsam, von sd. W. ziemlich schnell zu anhydritfreier Milchsäure verseift. Äthert man diese aus u. verdampft den Ä. im Vakuum, so anhydrisiert sich die Säure schon wieder zur Hälfte. — Die Einw. von Laugen zerfällt in 2 Stufen:

$$C_6H_8O_4 \xrightarrow{+\,NaOH} CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2Na \xrightarrow{+\,NaOH} 2\,CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2Na.$$

Die erste Stufe verläuft in der Kälte, so daß bei der direkten Titration in wss. Lsg. die Hälfte des Lactids (als freie Säure berechnet) bestimmt wird. Am besten verwendet man n. Lauge u. Neutralrot oder Phenolphthalein. Die zweite Stufe verläuft mit h. überschüssiger Lauge. Daraus folgt also, daß Lactid in wss. Lsg. nicht, wie bisher angenommen, unangegriffen bleibt, sondern zu Lactylmilchsäure aufgespalten wird. Das CO_2H der letzteren wird titriert, doch wird sie durch wenig Lauge in der Kälte prakt. nicht weiter verseift. — In absol. A. wird Lactid von wss. Lauge nicht angegriffen. Versucht man jedoch, Lactid neben Milchsäure zu titrieren, so wird die Lsg. durch die wss. Lauge so verd., daß auch das Lactid teilweise aufgespalten wird. Dies ist nicht der Fall, wenn man mit absol. alkoh. Lauge arbeitet. Als Indicatoren sind Phenolphthalein u. Thymolblau brauchbar. — Auf Grund dieser Kenntnisse würden sich Milchsäure, Lactylmilchsäure, Lactid u. H_2O in der Handelsmilchsäure bestimmen lassen, wenn man einmal in wss., sodann in alkoh. Lsg. titriert (direkt u. nach Verseifung). Berechnung vgl. Original. Es hat sich jedoch bei der Unters. von ca. 100 u. 90%ig. Handelssäuren gezeigt, daß die so gefundenen, sehr kleinen Lactidmengen (0,14%) u. die Abweichungen der einzelnen Beststt. innerhalb der üblichen Fehlergrenzen liegen, woraus geschlossen wird, daß konz. Handelsmilchsäure kein Lactid enthält. Noch weniger wahrscheinlich ist dessen V. in verd. Milchsäuren. Da sich auch für die Ggw. von Polylactylmilchsäuren keine Anhaltspunkte ergeben haben, so dürfte reine Handelsmilchsäure nur aus Milchsäure u. Lactylmilchsäure bestehen, zu welchem Resultat auch DIETZEL u. KRUG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1309; C. **1925**. II. 1144) auf opt. Wege gelangt sind. (Helv. chim. Acta **9**. 557—78. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

C. A. Elvehjem und **E. B. Hart**, *Eisen bei der Ernährung.* II. *Quantitative Eisenbestimmungen in biologischem Material.* (I. vgl. Journ. Biol. Chem. **65**. 67;

C. **1926**. I. 1440.) Diskussion über 3 verschiedene Methoden zur genauen Eisenbest. in biolog. Ausgangsmaterial: 1. die Thomsonsche Methode für Material mit hohem Fe- u. niedrigem P-Gehalt, 2. die Modifikation nach Walker mit etwas höherem P-Gehalt u. 3. eine neue Methode bei hohem P- u. niedrigem Fe-Gehalt. Methodik siehe Original. (Journ. Biol. Chem. **67**. 43—51.) Hirsch-Kauffmann.

Arthur Schultz und **Godo Löhr**, *Zur Frage der Spezifität der mikrochemischen Cholesterinreaktion mit Eisessig-Schwefelsäure.* Die Schultzsche Rk. (vgl. Zentralbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. **35**. 314. **36**. 120; C. **1925**. II. 1080. **1926**. I. 3500) beruht, wie Vff. gegenüber Einwänden von Kimmelstiel zugeben, nicht auf einer Rk. des Cholesterins, sondern des *Oxycholesterins*, das aus jenem durch Belichtung oder Beizen entstehen kann. Sie ist nach Ansicht der Vff. bei positivem Ausfall für Ggw. von Cholesterin beweisend, bei negativem aber nicht für seine Abwesenheit, da es in einer Form vorliegen kann, die physikal. die Umwandlung in Oxycholesterin unmöglich macht. (Zentralbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. **36**. 529. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 24. Ref. Schmidtmann.) Spiegel.

A. T. Cameron, *Die Konservierung von Blutproben für die chemische Analyse.* Zur zuverlässigen Konservierung erfordert 1 ccm Blut wenigstens 10 mg *NaF* u. 1 mg *Thymol*. Die Werte für Blutzucker, Kreatinin, Harnstoff u. Rest-N bleiben dann 3—4 Tage unverändert, Harnsäure zeigte aber raschen Abfall. Cholesterin kann ohne Fehler bestimmt werden. Bei Hundeblut sind die Ergebnisse weniger befriedigend als bei Menschenblut. (Canadian med. assoc. journ. **1925**. Aprilheft. Sep. 5 Seiten; Ber. ges. Physiol. **35**. 286. Winnipeg, Univ. of Manitoba. Ref. Schmitz.) Spiegel.

H. C. Gram, *Eichung von Hämoglobinometern mit dem Refraktometer.* (Acta med. scandinav. **63**. 1—6. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 284. Kopenhagen, Univ. Ref. Meier.) Spiegel.

John Alexander Milroy, *Methode zur Glucosebstimmung im Blute.* Beschreibung einer neuen colorimetr. Methode, die auf der Red. von Nitroanthrachinonsulfonat durch Glucose in der Hitze bei alkal. Rk. beruht (je nach den entsprechenden Hydroxylaminderivv. entsteht anfangs eine grüne, später eine tiefrote Farbe). Die Werte bei dieser Methode liegen etwas höher als bei Folin-Wu. Zu einer Best. sind mindestens 1 ccm Blut erforderlich. (Biochemical Journ. **19**. 746—49. 1925. Belfast, Queens' Univ.) Hirsch-Kauffmann.

L. Ambard, *Über den gegenwärtigen Stand der Harnstoffausscheidungskonstante.* (Presse méd. **33**. 905—08. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 302—03. Ref. Goldberger.) Sp.

E. W. Gøthgen, *Über quantitative Bestimmung minimaler Harnstoffmengen, besonders im Blut.* Modifikation der Ureasemethode nach van Slyke u. Cullen. (Hospitalstidende **68**. 313—31. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 291. Ref. Scholz.) Sp.

A. I. Schuringa und **G. Kapsenberg**, *Über die Rolle des Globulins und des Albumins bei der Reaktion von Sachs-Georgi.* Aus inaktiviertem positivem Serum durch Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ gewonnenes Globulin reagiert für sich positiv, u. zwar quantitativ ebenso stark wie das Ausgangsserum, das Albumin völlig negativ. Die Eiweißstoffe aus negativem Serum sind beide negativ. (Tijdschr. v. vergelijkende geneesk. **11**. 217—53. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 354—55. Ref. Zeehuisen.) Sp.

Guido Tötterman und **Ossian Utter**, *Vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Harnkonservierungsmitteln.* Unter Verhältnissen, bei denen keine Verflüchtigung stattfindet, können *Chlf.*, *Toluol* u. *Thymol* gleich gut dazu dienen, den Harn unverändert zu halten. Die günstigsten Mengen sind von Toluol 5 ccm, von Chlf. 2,5 ccm, von Thymol 2 g für 1 l Harn. Sonst kommt man am besten mit Thymol oder einer Mischung desselben mit Chlf. — 5 ccm von diesem mit 10% Thymol — aus. Saurer Harn wird leichter vor Zers. geschützt als weniger saurer, bei schon in Gärung begriffenem kann die Zers. allein durch antisept. Mittel in einer Konz., welche

die meisten analyt. Beststs. nicht ungünstig beeinflussen würde, nicht zum Stillstand gebracht werden. (Skand. Arch. f. Physiol. **48.** 72—79. Helsingfors, Univ.) SP.

M. H. P. Sitsen, *Quantitative Acetonbestimmung im Harn auf colorimetrischem Wege.* 50 ccm saurer Harn mit 10 ccm Bleiessig versetzt, 30 ccm des Filtrats mit 10 ccm 10%ig. Na_2HPO_4-Lsg. versetzt, auf 50 ccm aufgefüllt, durch 3-faches Filter filtriert. Vom neuen Filtrat (halbkonz. Harn) 5 ccm mit 2 ccm 5%ig. Na-Nitroprussidlsg. u. 5 ccm 4-n. NaOH versetzt, dann mit 10 ccm 30%ig. Essigsäure, auf 50 ccm verd. Zum Vergleich 5 ccm $^1/_2$‰ig. Acetonlsg. bis 100 ccm mit W. verd. u. entsprechend behandelt, durch Verminderung der Schichthöhe auf gleiche Farbintensität eingestellt. (Pharmacol. Weekbl. **62.** 622—23. 1925; Ber. ges. Physiol. **35.** 119—20. Ref. ZEEHUISEN.) SPIEGEL.

J. Aruga, *Über die Nierenfunktionsprüfungsmethode durch Thiosulfat.* Erfahrungen mit einer vom Vf. modifizierten Methode. (Japan. Journ. of dermatol. and urol. **25.** 987—1023. 1925; Ber. ges. Physiol. **35.** 119. Niigata, Med. Hochsch. Ref. ARUGA.) SPIEGEL.

Walter L. Kulp, *Indolstudien.* Zum Nachweis des Indols sind die Böhme-Ehrlichsche Probe, ihre Modifikation von GORÉ u. die Guezdasche Probe gleich geeignet. Das Nährmedium soll freies Tryptophan enthalten. Indolnegative Bakterienarten bauen Indol nicht ab, konnten auch durch fortgesetzte Züchtung in tryptophanhaltigen Medien nicht zur B. von Indol gebracht werden. Die für das Wachstum günstigste [H^+] ist es auch für die Indolbildung, diese kann durch größere Mengen abbaufähiger Kohlenhydrate gehemmt oder verzögert werden. (Journ. of bacteriol. **10.** 459—71. 1925; Ber. ges. Physiol. **35.** 163. New Haven, Yale Univ. Ref. KIRCHNER.) SPIEGEL.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

A. J. V. Underwood, *Nomogramme für die chemische Technik.* 4. *Wärmeverlust an Oberflächen.* (3. vgl. Chem. Trade Journ. **78.** 127; C. **1926.** I. 2027.) Vf. teilt eine Kurventafel mit zum direkten Ablesen der Wärmestrahlung nach der von HINCHLEY modifizierten Formel PÉCLETs. (Chem. Trade Journ. **79.** 7—8.) JUNG.

F. Krull, *Das Trocknen des Gebläsewindes durch Silica-Gel.* Vf. schildert die Vorteile der Trocknung des Gebläsewindes, beschreibt die bisher üblichen Verff. u. weist die Vorzüge des *Silica*gelverf. an einer Betriebskostenrechnung nach. Die Ausnutzung der Patente der Silica-Gel Corp. sind der Firma A. BORSIG, G. m. b. H., Berlin-Tegel übertragen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70.** 907—10. Berlin-Tegel.) JUNG.

Leopold Kahl, Charlottenburg, *Ununterbrochen arbeitende Trennschleuder für Flüssigkeitsgemische*, bestehend aus gleichachsig ineinanderliegenden, undurchbrochenen, mit Staubblechen versehenen kegeligen Trommeln, deren Erzeugenden die Trommelachse abwechselnd in verschiedener Richtung schneiden, gek. durch Überlaufrohre, die von Trommel zu Trommel führen, u. orgelpfeifenartig ein- u. ausmünden. (**D. R. P. 429 327** Kl. 82 b vom 6/5. 1923, ausg. 22/5. 1926.) OELKER.

Oskar Linker, Leipzig-Gohlis, und **Curt Kramer**, Hartmannsdorf bezw. Zwickau, *Herstellung einer Filterfläche aus stabartigen Lamellen*, dad. gek., daß die aneinandergereihten Stäbe an der Einlaßseite des Filtergutes zunächst die keilförmigen Durchflußöffnungen vollkommen abschließen, worauf durch Abarbeiten (Drehen, Hobeln, Fräsen u. dgl.) der Staboberflächen Öffnungen (Schlitze) beliebiger Weite entstehen. (**D. R. P. 407 835** Kl. 12d vom 11/11. 1922, ausg. 26/6. 1926.) KAUSCH.

Walter Rothenbach, Florenz, *Destillationskolonne*, 1. dad. gek., daß sowohl die Dampfkanäle als die Kanäle zur Zuführung u. Abführung der zu destillierenden Fl.

derart angeordnet sind, daß ein geradliniger Raum bleibt, der ein oder mehrere Heizelemente durch eine oder mehrere Putzöffnungen einzuschieben erlaubt. — 2. Heizelement für Destillationskolonnen, dad. gek., daß seine Form derart ausgebildet ist, daß es durch einen Putzdeckel von verhältnismäßig kleiner Dimension in die Kolonne eingeschoben werden kann. — 3. Heizelement, dad. gek., daß es am Putzdeckel der Kolonne in der Weise befestigt ist, daß es gleichzeitig mit dem Putzdeckel aus der Kolonne entfernt werden kann, ohne daß andere Teile der Kolonne gel. oder entfernt zu werden brauchen. — 4. Heizelement, dad. gek., daß es keine Fuge oder Packungsstelle in Berührung mit der zu destillierenden Fl. aufweist. — 5. Kolonnenelement, dad. gek., daß sowohl die Flüssigkeitskanäle als auch die Dampfkanäle u. ihre Stoßhauben der Tauchglocken nicht runde oder rechteckige Form, sondern die Form von Kreissegmenten haben, um im Innern der Kolonne einen geradlinigen, zum Einschieben von ausziehbaren Heizelementen geeigneten Raum frei zu lassen u. den übrigen Raum der Kolonne rationell auszunutzen. (**D. R. P. 430 622** Kl. 12a vom 12/4. 1925, ausg. 23/6. 1926. It. Prior. 12/4. 1924.) Kausch.

Francis X. Govers, New York, *Hitzebehandlung chemischer Verbindungen.* Man erhitzt die fl. Substanz in einem zylindr. Behälter, dessen Wände beheizt werden, u. rührt die Beschickung beständig durch ein bis beinahe an die Wandungen reichendes Rührwerk um, wodurch etwa an den Wandungen sich absetzende feste Anteile beständig weggewaschen werden. (**A. P. 1 587 115** vom 8/8. 1923, ausg. 1/6. 1926.) Kau.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

H. Selter, *Haffkrankheit und Abwässer der Stadt Königsberg.* Im Gegensatz zu den bisherigen amtlichen Unterss. kommt Vf. zu dem Schlusse, daß die Haffkrankheit nicht durch flüchtige As-Verbb. entstanden sein kann, daß sie überhaupt nicht als As-Vergiftung aufzufassen ist, daß endlich auch ein Zusammenhang zwischen den Königsberger Abwässern u. der Haffkrankheit nicht vorhanden ist. Als wahrscheinliche Ursache der Haffkrankheit nennt Vf. den Genuß von Aalen, die durch Fäulnisgase selbst giftig geworden sind. (Gesundheitsingenieur **49**. 409—13. Bonn, Hygien. Inst. d. Univ.) Splittgerber.

Perkeo Akt.-Ges. für Schaumlöschverfahren, Berlin (Erfinder: **Hans Burmeister**, Berlin), *Verfahren zum Feuerlöschen mittels Schaum*, 1. dad. gek., daß außer der eigentlichen Schaummasse auf den Brandherd solche Substanzen geworfen werden, die eine gegen Feuer imprägnierende Wrkg. ausüben. 2. dad. gek., daß die Imprägnierungsmittel den fl. oder festen Ausgangsstoffen oder einem dieser Ausgangsstoffe, aus denen der Löschschaum erzeugt wird, zugesetzt wird. — 3. dad. gek., daß die eigentliche Schaumlöschmasse u. die Imprägnierungsmittel unabhängig voneinander, wenn auch mittels desselben App., auf den Brandherd geworfen werden. Als Imprägnierungsmittel kommen in Betracht: Borax, wolframsaure Salze o. dgl. (**D. R. P. 429 302** Kl. 61 b vom 27/10. 1923, ausg. 22/5. 1926.) Oelker.

Friedrich Emil Krauss, Schwarzenberg i. Sa. und **Wilhelm Graaff**, Berlin, *Feuerlöscher, Gaserzeugungspatrone o. dgl. mit Schutzüberzug*, dad. gek., daß der Überzug aus saugfähigem Stoff besteht, der einen mit dem Inhalt des zu schützenden Gefäßes in an sich bekannter Weise chem. reagierenden Farbstoff enthalten kann. Etwa entstandene Undichtigkeiten machen sich sofort bemerkbar. (**D. R. P. 429 831** Kl. 75 c vom 6/4. 1922, ausg. 3/6. 1926.) Oelker.

Minimax G. m. b. H., Berlin, *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke* unter Zuführung von Druckwasser zu trocken in Bereitschaft gehaltenen chem. Stoffen, 1. dad. gek., daß den Chemikalien das Druckwasser unter konstanter Temp. u. unter konstantem Druck zugeführt wird. — 2. dad. gek., daß das bei Chemikalien zuzuführende W. in einem Vorratsbehälter in Bereitschaft u. durch gegebenenfalls auto-

matisch geregelte Beheizung auf konstanter Temp. gehalten u. daß es aus seinem Vorratsbehälter unter konstantem, z. B. durch Druckgas erzeugtem Drucke in den Chemikalienbehälter gefördert wird. — Es wird ein stets gleichmäßiger Schaum von der jeweilig gewünschten Konsistenz erzeugt u. damit die unerläßliche Gleichförmigkeit u. Sicherheit in der Löschwrkg. geschaffen. (**D. R. P. 430 135** Kl. 61 b vom 3/5. 1922, ausg. 9/6. 1926.) Oelker.

Minimax G. m. b. H., Berlin, *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke* nach Pat. 430135, dad. gek., daß das in Bereitschaft zu haltende W. bezw. die Lsg. in einem Hochbehälter untergebracht ist. — Neben der Schaffung des gewünschten konstanten Druckes schafft der Hochbehälter eine wesentliche Vereinfachung der zur Durchführung des Verf. dienenden Anlage, da sich die Anordnung einer besonderen Druckmittelquelle erübrigt. (**D. R. P. 430 654** Kl. 61b vom 13/7. 1922, ausg. 18/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 430 135; vorst. Ref.**) Oelker.

Minimax G. m. b. H., *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke*, dad. gek., daß das eine der Reagenzchemikalien aufgel., in Lsg. aufbewahrt u. im Bedarfsfalle dem andern, zusammen mit dem Schaumbildner in trockenem Zustande in Bereitschaft gehaltenen Reagenzchemikal unter Druck, zweckmäßig durch die Lsg. vor sich hertreibendes Druckwasser, zugeführt wird. — Hierdurch wird nicht nur erreicht, daß der Schaum während des Arbeitens der Vorr. von Anfang bis zu Ende in stets gleichbleibender Konsistenz austritt, sondern es wird auch der Vorteil erzielt, daß diese gute Leistung sich bei jeder erneuten Benutzung des Verf. stets mit Sicherheit wiederholt. (**D. R. P. 430 136** Kl. 61b vom 17/9. 1922, ausg. 8/6. 1926.) Oelker.

Minimax G. m. b. H., Berlin, *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke*, 1. dad. gek., daß zur Schaumerzeugung ein Schaumbildner u. ein bei Berührung mit W. Gas bildender chem. Stoff dient. — 2. dad. gek., daß als gaserzeugende Stoffe C_2Ca, Alkali- u. Erdalkalimetalle, z. B. metall. Na, aktiviertes Al in Pulverform oder Verbb. von Alkali- oder Erdalkalimetallen mit H oder O, gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren, benutzt werden. — Es wird eine gleichmäßige u. sichere Schaumbildung erzielt. (**D. R. P. 430 137** Kl. 61b vom 10/5. 1923, ausg. 9/6. 1926.) Oelker.

Minimax G. m. b. H., Berlin, *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke* nach Pat. 430137, dad. gek., daß außer dem bei Berührung mit W. Gas bildenden chem. Stoffe noch ein bei Erwärmung unbrennbares Gas, z. B. CO_2, abspaltender Stoff, beispielsweise ein Alkalicarbonat, Anwendung findet. — Das erzeugte unbrennbare Gas mischt sich mit dem für die Schaumerzeugung benutzten Gas u. stumpft dessen Eigenschaft, brennbar zu sein oder mit Luft explosive Gemische zu bilden, ab. (**D. R. P. 430 655** Kl. 61b vom 5/10. 1923, ausg. 18/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 430 137; vorst. Ref.**) Oelker.

IV. Wasser; Abwasser.

C. Blacher, *Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik.* Die Arbeit gibt ein Schema für die Schnellanalyse der Kesselwässer u. die Anion-Kation-Kontrolle, behandelt die kolloidchem. Lehre von den Suspensionen u. Emulsionen u. das Adsorptionsgesetz in Anwendung auf einzelne im Dampfkesselbetrieb beobachtete Erscheinungen, z. B. Wärmestauungen an der Heizfläche, Reaktions- u. Absetzdauer u. Adsorptionserscheinungen in Wasserreinigern; die Arbeit versucht ferner eine Erklärung für die Entstehung der lokalen pockennarbigen Anfressungen im Innern der Dampfkessel u. beschäftigt sich endlich mit der Rolle der eindringenden Luft. (Feuerungstechnik **14**. 153—56. 178—79. Riga, Chem. Techn. Inst. d. Univ.) Spli.

Hofer, *Die Kesselsteinbildung kann durch eine entsprechende Behandlung des Speisewassers vermieden werden.* Einfache Methode, die zur Fällung der Ca-Salze erforderliche Na_2CO_3-Menge zu berechnen. (Chaleur et Ind. **7**. 319—21.) Börnstein.

H. Blunk, *Beitrag zur Erforschung der Vorgänge in zweistöckigen Kläranlagen im Emschergebiet.* Die Absetzwrkg. in den zweistöckigen Anlagen ist im allgemeinen besser als in gewöhnlichen Kläranlagen. Besondere Eigenheiten liegen in einer möglichen NaCl-Anreicherung des Abwassers während der Klärung durch osmot. Druck, in einem schnelleren Abbau der organ. Substanzen u. infolgedessen auch in der Entw. einer geringeren Gasmenge. Höherer Salzgehalt (über 1% NaCl) ist schädlich, geringerer kann vorteilhaft sein. (Gesundheitsingeneiur **49.** 389—403. Essen, Ruhrverband.) Splittgerber.

E. Delcourt-Bernard, *Die Wirkung antiseptischer Stoffe auf Abwässer.* Die Antiseptica der aromat. Reihe hatten bei 1‰ bis 5% nur geringe Wrkg. Zusatz von KOH zu Kreolin ändert daran wenig. KOH u. NaOH zu 1 : 10 000 zeigten stärkere Desinfektionswrkg. als die vorigen; Erhöhung der Konz. hat hier keine entsprechende Steigerung der Wrkg. zur Folge, es wird daher Ionenwrkg. angenommen, sehr wahrscheinlich durch das OH'. CH_2O ist bei 1 : 10 000 den Alkalien sehr unterlegen. Übrigens wirkt reines NaOH besser als das Handelsprod. Keine der geprüften Substanzen bewirkte in den benutzten Mengen völlige Sterilisation des Abwassers, das Maximum der Wrkg. trat erst nach 2—3 Stdn. ein, u. diese war meist nach 48 Stdn. geschwächt oder beendet, so daß dann zuweilen die Keimzahlen sogar höher als in den Kontrollproben waren. (C. r. soc. de biologie **95.** 217—19. Belgien, Inst. d'hygiène, de biol. et de chim. de l'armée.) Spiegel.

Adolf Graumann, *Desodorierende und desinfizierende Wirkungen der Elektrolytlauge auf industrielle Abwässer.* Zusammenfassendes über Herst. der Lauge u. die bisherigen Erfahrungen bezgl. ihrer Wrkg. (Desinfektion **11.** 43—46. Hamburg.) Sp.

R. Nasini und **C. Porlezza**, *Bestimmung der p_H in Mineralwässern.* I. Die Anwendbarkeit von elektrometr. u. colorimetr. Methoden zur Messung des p_H von Mineralwässern wird eingehend besprochen. Die erhaltenen Werte können zur Vervollständigung der Resultate chem. u. physikal. Unterss. herangezogen werden, z. B. mit Vorteil bei der Begutachtung von Schwefelwässern. (Annali Chim. Appl. **16.** 156—66. Pisa.) Grimme.

H. W. Brubaker, H. S. van Blarcom und **N. H. Walker**, *Bestimmung von Jod in natürlichen Wässern.* Die von den Vff. angewandte Bestimmungsmethode des Jods im W. aus dem Staat Kansas beruht auf der Oxydation des Jods zu Jodat durch Kochen mit einer mit H_3PO_4 angesäuerten Lsg. von Natriumhypochlorit. Es wird so lange gekocht, bis alles Chlor entfernt ist, KJ zugesetzt, aus dem die gebildete HJO_3 J_2 frei macht, das in üblicher Weise mit $Na_2S_2O_3$ titriert wird. Mit H_2SO_4 anstatt H_3PO_4 stören die Fe-Verbb. im W. Zur obigen Best. reichen 1—2 l W., die auf 200 ccm eingedampft werden. Bei Ggw. von Bromiden muß länger gekocht werden (45 Min.), damit auch das Brom vollständig entfernt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 1502 bis 04. Manhattan [Kan.], Agricult. Coll.) Josephy.

Ole Forsberg, *Einwirkung von Orthotolidin auf Oberflächenwasser.* Bei Ausführung der bekannten Rk. mit Orthotolidin (Tiedeman, Journ. Amer. Water Works Assoc. **15.** 391; C. **1926.** II. 90) täuschte Gegenwart von 0,4 mg/l Fe u. 0,3 mg/l Mn bei völliger Abwesenheit von freiem Cl_2 doch die Anwesenheit von 0,07 mg/l Cl_2 vor. Verfolgung dieser Beobachtung ergab, daß W. mit weniger als 10 mg/l Fe bei Abwesenheit von Mn die Rk. noch nicht auslöst, daß aber schon die geringsten Spuren von Mn die täuschende Färbung hervorrufen. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **15.** 706—08. Hilbing in Minnesota, Oliver-Eisenerzbergbaugesellschaft.) Splittgerber.

Akt.-Ges. für Stickstoffdünger, Cöln a. Rh., *Entfernen von Gasen aus Wasser.* Man läßt auf das zum Speisen von Kesseln bestimmte W. Wasserdampf einwirken, ohne daß sich dieser verdichten kann. Man verwendet hierbei eine Wasserstrahlpumpe, der Wasserdampf von gleicher Temp. wie das W. zugeführt wird u. die das W. in eine

Trennkammer drückt. (**E. P. 250 574** vom 1/4. 1926, Auszug veröff. 16/6. 1926. Prior. 11/4. 1925. **Zus. zu E. P. 245 784; C. 1926. I. 2823.**) KAUSCH.

United Water Softeners Ltd., England, *Enthärtung von Wasser mit Zeolithen und ähnliche Prozesse.* Zwecks Regenerierung der Basenaustauscher (Glaukonit) werden diese in der Fl., mit der sie behandelt werden sollen, in Suspension gehalten, z. B. durch die Bewegung eines aufsteigenden Flüssigkeitsstromes. (**F. P. 605 514** vom 30/9. 1925, ausg. 28/5. 1926. E. Prior. 1/10. 1924.) KAUSCH.

Wladislas Kopaczewski, Frankreich, *Stabilisierung von Mineralwässern.* Man verhindert in den Wässern die Ausflockung der kolloidalen Elemente, ändert die physikal. Eigenschaften des Systems, indem man eine oder mehrere l. Verbb. in das Dispersionsmittel einführt. Man verwendet hierbei Gummi, Zucker, Stärke, Dextrin usw. u. Na-Oleat, Saponin, Alkohole, Äther usw. (**F. P. 605 313** vom 11/9. 1925, ausg. 25/5. 1926. Belg. Prior. 22/10. 1924.) KAUSCH.

Carl Gunkel, Halle a. S., *Reinigung und Geruchlosmachung von Abwässern* aller Art unter Anwendung von Kaliendlauge u. Teergemischen, dad. gek., daß die Abwässer mit Kaliendlauge, darauf mit Säure oder Lsgg. saurer Salze u. schließlich mit einem Gemisch, bestehend aus Ton, dem gegebenenfalls Mineraltrümmer silicathaltiger Gesteine beigemengt sind, u. Kalk, bezw. einer Ca-Verb., behandelt werden. — 2. dad. gek., daß ein Gemisch von Ton u. Kieselgur benutzt wird. — Gegenüber ähnlichen bekannten Verff. soll sich das vorliegende durch große Wirtschaftlichkeit auszeichnen. (**D. R. P. 428 922** Kl. 85c vom 13/8. 1924, ausg. 14/5. 1926.) OELKER.

V. Anorganische Industrie.

Alford Roos, *Bergbau auf Lepidolith in New Mexiko.* Beschreibung der Fundstelle des pegmatit. Lithiumglimmers, seiner Gewinnung u. Verarbeitung auf Li-Salze. (Eng.-Mining Journ.-Press **121**. 1037—42.) ENSZLIN.

Heinrich Molitor, *Ammoniumsulfat und Natriumsulfat aus Natriumbisulfat und Ammoniak.* Beschreibung der Verff. von CHATFIELD u. BAMBACH zur Gewinnung von *Ammoniumsulfat* u. *Natriumsulfat* aus techn. Natriumbisulfat u. Ammoniak. Das Chatfieldsche Verf. ist außerordentlich umständlich, vorteilhafter ist das Bambachsche Verf., bei dem 90—95% des vorhandenen Na_2SO_4 in W.- u. Fe-freier Form, ferner alles $(NH_4)_2SO_4$ in techn. Reinheit erhalten wird. (Chem.-Ztg. **50**. 485—86. Gohlis b. Dresden.) JUNG.

Ludwig Kiepenheuer, *Die Gewinnung der Magnesia aus Dolomit.* Von vielen Verff. wird nur dasjenige prakt. ausgeführt, das Mg als leichtlösliches Kalidoppelsalz in Lsg. bringt. Der gebrannte Dolomit wird eingestampft, mit alkalicarbonathaltigem W. abgelöscht u. dieses auf die richtige Konz. gebracht. In Reaktionstürmen wird der Dolomit mit der Lauge u. mit CO_2-haltigen Gasen in Berührung gebracht, wobei das Mg als Doppelcarbonat in Lsg. geht. Die Lsg. wird unter Vakuum bei 30° oder bei gewöhnlichem Druck bei 95° zerlegt, $MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$ fällt aus. Die Alkalilsg. u. freigewordenes CO_2 gehen in den Betrieb zurück. Das ausgefallene Salz kommt mit 1—4% Ca als Magnesia alba oder usta in den Handel. (Zement **15**. 471—75.) SALM.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf (Erfinder: **Max Jacobi**, Benrath a. Rh.), *Regenerieren der bei der elektrolytischen Herstellung von Perborat verwendeten Elektrolytlösungen*, dad. gek., daß man die Lsgg. in geeigneten Zwischenräumen mit Silicagel aufkocht u. von diesem wieder befreit. (**D. R. P. 431 075** Kl. 12i vom 6/9. 1925, ausg. 26/6. 1926.) KAUSCH.

William P. Thornton, Park Ridge, Ill., *Raffinieren von Schwefel.* Der zu reinigende S wird geschmolzen u. die Schmelze mit h. W. durch in dem Behälter zirkulierendes W. ausgewaschen. (**A. P. 1 586 539** vom 21/7. 1923, ausg. 1/6. 1926.) KAUSCH.

Edwin S. Matthews, New York, *Stickoxyde.* Luft wird unter Druck (elektr.) erhitzt, das erhaltene gasige Prod. noch unter Druck gekühlt u. die dabei absorbierte Wärme zur Erzeugung des Druckes für die zu komprimierende u. erhitzende Luft verwendet. (**A. P. 1 586 823** vom 29/8. 1917, ausg. 1/6. 1926.) Kausch.

Thermal Syndicate Ltd., Brooklyn, N. Y., übert. von: **William W. Winship**, Freeport, N. Y., *Isoliermaterial,* bestehend aus zerkleinertem, geschmolzenem SiO_2 (Quarz) u. SiO_2, die durch HCl in der M. selbst aus Na_2SiO_3-Lsg. gefällt ist. (**A. P. 1 587 057** vom 8/8. 1925, ausg. 1/6. 1926.) Kausch.

Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris, *Vorrichtung zur Herstellung von Wasserstoff.* (**D. R. P. 430 818** Kl. 12i vom 4/2. 1925, ausg. 22/6. 1926. F. Prior. 11/4. 1924. — C. **1925.** II. 849.) Kau.

Metal Research Corporation, V. St. A., *Wasserstoff.* Man läßt über Fe_2O_3 CO-haltiges Gas bei unter 600° strömen, um elementares pyrophores Fe herzustellen, auf das man Wasserdampf bei einer Temp. unter 700° einwirken läßt, um die B. von magnet. Fe zu vermeiden. (**F. P. 606 421** vom 3/11. 1925, ausg. 14/6. 1926.) Kausch.

Holzverkohlungs-Industrie Act.-Ges., Konstanz i. B., *Vergällungsmittel, insbesondere für Salz.* 1. dad. gek., daß es hydrierte Abkömmlinge des Naphthalins u. seiner Homologen u. Prodd. der Holzverkohlung, wie z. B. Teeröle, Acetonöl, Holzgeistöl u. dgl. enthält. — 2. dad. gek., daß die hydrierten Abkömmlinge des Naphthalins ganz oder zum Teil ersetzt sind durch Hydrierungsprodd. des Phenols u. seiner Homologen. (**D. R. P. 431 076** Kl. 12l vom 11/11. 1924, ausg. 28/6. 1926.) Kausch.

B. Laporte, Ltd., und **Horace Edward Alcock**, Luton, Engl., übert. von: **Isaac Ephraim Weber**, Luton, *Wasserstoffsuperoxyd und Blanc fixe.* BaO_2 wird mit H_3PO_4 behandelt, das gebildete Bariumphosphat von der H_2O_2-Lsg. getrennt, das Phosphat in H_3PO_4 gel., der ungel. Rückstand abfiltriert, zur Lsg. H_2SO_4 gesetzt, das gebildete $BaSO_4$ abgeschieden u. ein Teil der H_3PO_4-Lsg. zur Behandlung neuer Mengen von BaO_2 verwendet. Ein anderer Teil des H_3PO_4 dient zum Lösen des Bariumphosphats. (**A. P. 1 587 450** vom 10/8. 1925, ausg. 1/6. 1926.) Kausch.

Soc. de Recherches et de Perfectionnements Industriels & Soc. d'Électro-Metallurgie de Dives, Frankreich, *Zinnfluorsilicat.* Man läßt in der Kälte oder bei schwacher Erwärmung H_2SiF_6 auf Sn in Ggw. geringer Mengen von HNO_3, NH_4NO_3 oder anderer katalyt., insbesondere oxyd. Stoffe einwirken. (**F. P. 606 541** vom 20/2. 1925, ausg. 15/6. 1926.) Kausch.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Erich Laaser, *Die Verwertung der Abwärme an Kalköfen.* Vortrag. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **17.** 53—54. 92—94. **18.** 4—6. 10—11. Berlin.) Jung.

G. Keppeler, *Physikalisch-chemische Probleme der Glastechnik und Keramik.* Der Übergang keram. Massen in Glasflüsse ist stetig u. nimmt mit dem Anteil der geschmolzenen Massen zu. Bei keram. Massen ist die verflüssigende Wrkg. des Kalkes am besten bekannt. Erörterung der neueren Anschauungen über die Konst. des Glases. Vf. bezweifelt das Vork. von allotropen Modifikationen im Kühlbereich. Ebenso glaubt er nicht an die Berechtigung, Glas als Kolloid aufzufassen, da es ein homogenes Gemisch ohne Grenzflächen zwischen den Komponenten ist. (Keram. Rdsch. **34.** 425—27. Hannover.) Salmang.

Wilmer Souder und **Peter Hidnert**, *Messungen der Wärmedehnung von geschmolzener Kieselsäure.* Durchsichtiges u. undurchsichtiges Kieselglas wurden zwischen —125 u. 1000° gemessen. Ein Minimum der Länge liegt bei —80°, zu dessen beiden Seiten wieder Ausdehnung stattfindet. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 20 u. 1000° beträgt $0{,}48 \cdot 10^{-6}$ u. ist bei durchsichtigem u. undurchsichtigem Glas nur wenig verschieden. (Department of Commerce. Scientific Papers of the Bureau of Standards **1926.** No. 524. 23 Seiten. Sep.) Salmang.

—, *Knochenasche, ihre Verwendung für opake, opaline und Rubingläser, sowie in kombinierter Zusammensetzung mit Kryolith, Flußspat und Feldspat.* Gläser mit Knochenasche als Trübungsmittel sind wegen Schmelz-, Verarbeitungs- u. glastechn. Schwierigkeiten heute unmöglich geworden. Für die heutige Industrie kommen nur Kryolith, Flußspat im Verein mit Feldspat u. Kieselfluornatrium in Frage. Hochbleihaltige Gläser werden mit Arsenik opak. Kalk-Boratgläser können auch opak werden. (Sprechsaal **59**. 442—45.) Salmang.

A. R. Payne, *Natriumchlorid als mögliche Ursache von Blasen in Glas.* Durch Erhitzen von Gläsern unter Vakuum wurde nachgewiesen, daß NaCl sich verflüchtigt, In vollständig Cl-freien Gläsern tritt diese Verflüchtigung nicht auf. Solche NaCl-Beschläge wurden auch im Inneren von Glasblasen gefunden. (Glass Industry **7**. 153—56. Hazel-Atlas Glass Co.) Salmang

Hans Hirsch, *Die Wirkung verschiedener Formen von Kieselsäure in Porzellanmassen.* 13 verschiedene Kieselsäuremodifikationen wurden in 2 Porzellanmassen eingeführt u. ihr Einfluß auf das Fertigerzeugnis studiert. Krystalliner Quarz fördert die Transparenz. Die mechan. u. elektr. Eigenschaften werden von Flint, Quarzsand u. den sandigen Kaolin-Schlämmrückständen günstig beeinflußt, das gilt besonders von der Schlagbiegeprobe u. der Zugfestigkeit. Kaolinrückstand u. Schliffsand sind vorzügliches Rohmaterial für elektrotechn. Porzellan. Auch Gemische sind geeignet. Die aus dem Porzellan isolierten Nadeln hatten die Zusammensetzung des Mullits. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **7**. 49—87. Berlin.) Salmang.

Hermann Salmang, *Über den Einfluß der Korngröße von Fluß- und Magerungsmitteln auf den Kegelschmelzpunkt von Tonen.* Kaolin wurde mit wechselnden Mengen von Quarz, Feldspat u. Glimmer versetzt, deren Korngröße von 2,3 bis 1500 μ geändert wurde. Bei großer Anheizgeschwindigkeit (15° je Minute) wurden bei Massen von derselben chem. Zus. Unterschiede von 3—$5^1/_2$ Segerkegel gefunden, wenn nur die Korngröße der Magerungsmittel geändert wurde. Der KSP. lag bei den grobkörnigen Mischungen am höchsten. Bei Minderung der Anheizgeschwindigkeit auf 5° je Minute lagen alle KSP. nahe beieinander u. zwar bei niedrigen Werten. Der Kegelschmelzversuch sollte deshalb mit einer Anheizgeschwindigkeit von höchstens 5° je Minute durchgeführt werden, bei viel grobkörnigem Quarzsand noch langsamer, um die Verhältnisse des Industrieofens möglichst nachzuahmen. Segerkegel, die nur als Meßinstrument (nicht zur Ofenbrandkontrolle) dienen, würden genauer anzeigen, wenn ihre Flußmittel nur feinstes Korn (2—3 μ) haben. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **7**. 100—09. Aachen, Techn. Hochsch.) Salmang.

G. N. White, *Färbung von Beton: Erläuterung eines neuen Verfahrens.* Brauchbar sind Farbstoffe, die unlöslich u. unangreifbar gegenüber Atmosphärilien sind. Die Farbstoffe werden dem Beton in gel. Form zugesetzt, die auf den Zementteilchen durch Oxydation in den unlöslichen Zustand übergehen. Reiner Zement erfordert 0,4% Farbstoff, die Zementsandgemische viel weniger, ohne an Farbtiefe einzubüßen. (Chem. Age **14**. 435.) Salmang.

Alex. Hasch, *Versuche mit Elektroschmelzzementen.* Es wurden Normenfestigkeiten verschiedener Schmelzzemente festgestellt. Die Anfangsfestigkeiten sind groß, hinderlich steht ihrer Verwendung die Temp.-Steigerung beim Abbinden entgegen, die in großen Stücken bis zu 40° über Lufttemp. betragen kann. (Mitteil. Staatl. Techn. Versuchsamts **15**. 79—86. Wien.) Salmang.

A. Bigot, *Die Pflastermaterialien. Vom Naturstein zum Kunststein.* (Vgl. Chimie et Industrie **9**. 851; C. **1923**. IV. 714.) Vf. erörtert die Eigenschaften der zum Pflastern verwendeten Natur*steine*, ihre Prüfung u. die Herst. von Kunststeinen. (Chimie et Industrie **15**. 851—70.) Jung.

Vogeler, *Eine Bindemittelstudie ,erläutert am Thurament.* Thurament ist ein neuer künstlicher Traß aus abgeschreckter bas. Schlacke, dessen Zus. in einem Diagramm

in Vergleich zu anderen Mörteln gezeigt wird. Basen (CaO, MgO) u. Hydraulen (SiO_2, Al_2O_3 u. Fe_2O_3) sind zu gleichen Teilen darin vorhanden. Er wird mit geringen Mengen Kalk hydraulisch. Die Anfangsfestigkeiten sind gering, werden aber gut. Angaben über Festigkeiten, Baumischungen, Säurebeständigkeit, Schwindung u. Abbindetempp. werden in Zahlen u. Schaubildern gegeben. Ferner Angaben über Lagerung, Wirtschaftlichkeit u. Anwendungsgebiete. (Tonind.-Ztg. **50**. 901—02. 948—50. 960 bis 961. Naumburg.) SALMANG.

Hans Hirsch, *Temperaturmessung beim Druckerweichungsversuch.* (Keram. Rdsch. **34**. 430—32. — C. **1926**. II. 637.) SALMANG.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

W. Hundhammer, *Bestehen bei Kalkstickstoffdüngung Gefahren für die Haustiere?* Kalkstickstoff hat schädliche Wrkgg. örtlicher u. resorptiver Art. Die akut tödliche Dosis für Kaninchen beträgt 3 g pro kg. Die freiwillig von Tieren aufgenommenen Mengen sind aber so gering, daß auch Eintreten einer chron. Vergiftung unmöglich erscheint. Verdacht auf Kalkstickstoffvergiftung kann durch Auffinden von Kohlenpartikelchen in der Magenschleimhaut bestätigt werden. Unters. von Blut, Harn u. Magen auf NH_3 oder dessen Salze gibt keine Anhaltspunkte. Der Magensaft reagiert auch bei schwerer Vergiftung sauer. (Arch. f. wiss. u. prakt. Tierheilk. **53**. 428—43. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 357. München, Univ. Ref. KRZYWANEK.) SPIEGEL.

Werner Schleusener, *Der Verlauf der Nährstoffaufnahme und Trockensubstanzbildung einiger Hirsearten unter verschiedenen Düngungsverhältnissen.* Bericht über Düngungsverss. mit Setaria italica, Sorghum saccharatum u. vulgare, sowie Panicum miliaceum, wobei sich ergab, daß der Verlauf der Nährstoffaufnahme dem der Sommergetreidearten, besonders der Gerste, vollkommen entspricht. Obwohl der absol. Nährstoffbedarf der Hirse geringer ist als bei der Gerste, so kann sie doch nicht als anspruchslos bezeichnet werden. Am anspruchvollsten ist Panicum, die Setaria steht in der Mitte, die Sorghumhirsen sind am genügsamsten. N-Düngung schien in allen Fällen den Ertrag zu steigern. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung, Abt. A. **7**. 137—65. Breslau, Inst. f. Pflanzenbau u. Pflanzenzüchtung d. Univ.) GRIMME.

L. Rubentschik, *Zur Mikrobiologie des Bodens der Rieselfelder.* Bericht über Unterss. des aus Quarzsand mit reichem Muschelgehalt bestehenden Bodens des Odessaer Rieselfeldes an Proben aus ca. 8 cm Tiefe bzgl. Zahl u. Arbeit der Bakterien u. Unters. von Vertretern der biolog. wichtigsten Bakteriengruppen (nitrifizierende, denitrifizierende, salpeterassimilierende u. harnstoffzersetzende) in Reinkulturen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **106**. 265—74. Odessa [Ukraine], Bez.-Gesundheitsamt.) SPIEGEL.

Oscar Loew, *Notiz über Stimulierung der Pflanzenentwicklung durch Jodkalium.* Nach Verss. des Vf.s u. von UCHIYAMA wirkt KJ kräftig stimulierend auf das Pflanzenwachstum, nur muß man sich vor zu hoher Konz. hüten, da sonst leicht Giftwrkg. die Stimulierungskraft herabdrückt. Es genügen, um Maximalwrkgg. zu erzielen, 500 g KJ in 1 ha Boden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung, Abt. A. **7**. 233—34. München.) GRIMME.

Walther Herzog, *Die neuere Entwicklung der Schädlingsbekämpfung mittels Blausäure.* Vf. behandelt die Bedeutung der Schädlingsbekämpfung mit *HCN* u. beschreibt die neue Anwendungsart in Form von mit HCN getränkter Kieselgur, „Zyklon B", unter Zusatz eines Stabilisators. (Chem.-Ztg. **50**. 493—94.) JUNG.

Anneliese Niethammer, *Ein Beitrag zur Samendesinfektion.* Einer eingehenden Würdigung der bisherigen Methoden u. der Literatur folgt eine Besprechung der Faktoren, die für eine Totaldesinfektion maßgebend sind, insbesondere bei Anwendung von Chlorkalk als Desinfizienz. Aus eingehenden Verss. ergab sich, daß für eine Totaldesinfektion auch die Herkunft, die Lagerung u. die Oberflächenbeschaffenheit des

Samens mitbestimmend ist. Aus Verss. die mit einer Reihe anderer Chlorpräparate angestellt wurden, ergab sich, daß *Uspulun* für die sterile Kultur höherer Pflanzen empfohlen werden kann. (Biochem. Ztschr. **172**. 173—211. Prag, Deutsche Univ., Pflanzenphysiolog. Inst.) HAASE.

—, *Zur Bestimmung und Beurteilung der Bodenacidität.* Vorschläge der II. Kommission (für chem. Bodenanalyse) der Intern. bodenkundl. Gesellschaft. Der Boden ist im lufttrockenen Boden möglichst bald nach der Probenahme zu untersuchen. Es wird vorgeschlagen, die Best. der p_H-Zahl in wss. u. KCl-Aufschlämmung, der hydrolyt. u. der Austauschazidität, des Pufferungsvermögens u. des austauschbaren CaO. Für wissenschaftliche Unters. ist maßgebend die elektrometr. p_H-Best., wo möglich mit der Chinhydronelektrode, u. zwar in der Aufschlämmung, nicht Filtrat, des Bodens in W. bezw. n. KCl-Lsg. Verhältnis von Boden : Fl. = 1 : 2,5. Das verwendete dest. W. soll die CO_2-Tension der Außenluft haben. Austausch- u. hydrolyt. Acidität sind im Filtrat der Bodenausschüttelung mit n. KCl- bezw. n. Na-Acetat- u. auch n. Ca-Acetatlsg. zu bestimmen. Schütteldauer 1 Stde. Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n. NaOH für 125 ccm Filtrat angeben. Die Methode ist stets anzugeben. Betreffend die Best. des Sättigungsgrades des Bodens sollen folgende Methoden erprobt werden: Best. der austauschbaren Basen „*S*“: die Methoden von HISSINK, von GEDROIZ (mit n. NH_4Cl u. 0,05-n. HCl) u. von KELLEY. — Best. des Sättigungsgrades „*V*“: Die Methoden von HISSINK, direkte konduktometr. Titration, von BOBKO-ASKENASI mit $BaCl_2$, von GEHRING-PEGGAU-WEHRMANN. — Die Laboratoriumsmethoden sollen durch Feldvers. kontrolliert werden, wobei von der errechneten CaO-Menge (zur Erreichung von $p_H = 7{,}0$) 0, $^1/_3$, $^2/_3$, $^3/_3$ u. $^4/_3$ zugesetzt werden. Grunddüngung: N als $(NH_4)_2SO_4$, P_2O_5 als Superphosphat, K_2O als 40%ig. Kalisalz, alles in feldmäßigen Gaben. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung, Abt. A. **7**. 235—36.) GRIMME.

J. Clarens, *Methode zum Studium der Reaktion der Böden hinsichtlich der Alkalien.* Die bisherigen Beststs. der Rk. eines Bodens scheinen dem Vf. den wirklichen Verhältnissen nicht zu entsprechen, da die zur Best. verwandten Methoden auf schnell verlaufenden Rkk. beruhen. Er hat daher vorgeschlagen, die Menge des gebundenen Alkalis durch Oxydation von Hydrochinon zu bestimmen. Er konnte feststellen, daß Hydrochinon bei O-Überschuß sich entsprechend der anwesenden Alkalimenge oxydiert; aus der manometr. verfolgten Druckabnahme konnte er die Menge des unverbrauchten Alkalis finden. Diese Methode gibt zwar auch keine Absolutwerte, aber doch Vergleichswerte, die der Wirklichkeit mehr entsprechen. Der Versuchsgang war folgender: 2 g Boden werden mit einer genau bestimmten Menge Alkali versetzt u. 48 Stdn. geschüttelt, dann mit einem Überschuß von Hydrochinon u. Sauerstoff versetzt u. wieder $3^1/_2$ Stdn. in verschlossener Flasche geschüttelt; am Manometer wird die Druckabnahme abgelesen u. mit einer vorher empir., ohne Zusatz von Boden bei verschiedenen Alkalimengen, geeichten Kurve verglichen u. daraus die Differenz abgelesen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 795—802.) HAASE.

Otto Kunze, Leipzig, *Mittel zur Vertilgung von Schädlingen*, 1. gek. durch Mischungen von unter Einw. von Luft u. Säure, SO_2 oder andere Stickgase abgebenden Stoffen, wie Hydrosulfite, Sulfoxylate, Disulfite, mit Cl_2 oder HCl entwickelnden Verbb., wie Chlorate u. Chloride, oder andere Stickgase, die mit nicht eintrocknenden Stoffen in Pastenform gebracht werden. — 2. gek. durch Verwendung von leicht ranzig werdenden bezw. Säure abspaltenden Fetten oder Ölen. — Es wird eine sichere Abtötung der verschiedenen Schädlinge, wie *Flöhe, Wanzen, Schwaben, Asseln, Milben, Käfer, Schnecken*, auch der *pflanzlichen Schädlinge*, sowie *kleiner Nagetiere* erreicht. Zur Herst. der Pasten kann man feste oder fl., pflanzliche, tier. u. mineral. Fette u. Öle, Seifen, Kunstharze, wie CH_2O-Kondensationsprodd., Harze, Cumaronharze, Naphtholpech, Glycerinpech, Mineralölrückstände, Steinkohlenteer, Steinkohlenpech,

Braunkohlenteer, Braunkohlenpech, Kautschuk, Guttapercha, Kunstgummi, Factis, geschwefelte Öle benutzen. Für gewisse Tiere kann man noch Gifte hinzufügen. Die Öle u. Fette, wie *Ricinusöl* entwickeln beim Ranzigwerden SO_2. (**D. R. P. 428 251** Kl. 45l vom 7/3. 1924, ausg. 28/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Oskar Falek**, Dessau), *Herstellung von Quecksilber in fein verteilter, haltbarer Form enthaltenden Mitteln*, dad. gek., daß man solche Mischungen aus Al-Pulver u. Hg-Verbb., die intermediär Al-Amalgam bilden, wahlweise mit einer solchen Wassermenge zersetzt, daß streufähige Pulver bezw. Pasten entstehen, denen Zusätze abschwächender oder verstärkender Art gegeben werden können. — Man reibt z. B. Al-Späne mit HgO oder Hg_2O oder $HgCl_2$ u. W. zusammen. Die feuchte, amalgamierte M. zerfällt je nach ihrem Gehalt an W. sofort oder nach längerem Stehen unter Gasentw. u. Verdampfung des W. zu einem staubigen, sehr lockeren, gleichmäßig grauen *Pulver* aus $Al(OH)_3$ u. fein verteiltem Hg, mit 11—7% Hg, das durch Verreiben mit Bolus abgeschwächt oder durch Zusatz anderer therapeut. oder Schädlingsbekämpfungsmittel in seiner Wrkg. verstärkt werden kann. — In ähnlicher Weise läßt sich aus Al-Spänen, HgO u. W. eine gleichmäßige graue *Paste* mit 3—4% Hg gewinnen. Die Prodd. finden in der *Therapie* u. zur *Schädlingsbekämpfung* Verwendung. Eine unerwünschte Aufnahme von Hg durch die Haut tritt bei den Prodd. nicht ein. (**D. R. P. 427 116** Kl. 30h vom 9/11. 1924, ausg. 24/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

E. L. Tucker, J. F. Gates und **R. E. Head**, *Der Einfluß von Cyanverbindungen auf die Schwimmfähigkeit reiner sulfidischer Mineralien.* Vff. untersuchten *Chalkopyrit, Chalkocit, Bornit* u. *Pyrit* in dest. W. unter Standardbedingungen. Es zeigt sich, daß die Anwendung von Cyanverbb. zusammen mit CaO eine geringere Wrkg. auf Pyrit hat als CaO für sich. Die Schwimmfähigkeit von Pyrit wird durch die CaO-Cyanidkombination stärker verlangsamt. Die mkr. Unters. der Oberfläche flotierter Pyritteilchen zeigt Oberflächeneffekt in Form adsorbierter Salze; eine Filmbildung tritt nicht auf. Es wird der die Schwimmfähigkeit herabsetzende Einfluß hoher Kalkalkalinität bei Chalkocit gezeigt u. auf die Alkalinitätkontrolle hingewiesen, wenn Pyrit von Chalkociterzen getrennt werden soll. Mikrochem. Verss. an aus der Oberfläche von flotiertem Pyrit herrührenden Teilchen zeigen die Ggw. von Ferrieisen, wenn CaO u. Cyanverbb. zusammen u. auch wenn letztere für sich benutzt wurden. (Mining and Metall **7**. 126—29.) K. WOLF.

W. Luyken und **E. Bierbrauer**, *Die Ermittlung der wirtschaftlich günstigsten Anreicherung auf graphischem Wege — ein Beitrag zur Frage rationeller Betriebsgestaltung in Erzaufbereitungen.* Vff. erörtern die Beziehung zwischen Mengenausbringen u. Konzentratgehalt; ihre Abhängigkeit vom Metallgehalt, dem Erzgefüge u. dem Anreicherungsverf. Unter Ablehnung der Ermittlung des größten Erlöses für die Tonne Fertigerz nach TAFELMACHER (Metall u. Erz **20**. 144; C. **1923**. IV. 917), wird aus der Wirtschaftscharakteristik der Höchstgewinne je Tonne Fördererz u. damit der höchste Gesamterfolg abgeleitet u. graph. zur Darst. gebracht. (Metall u. Erz **23**. 249—61. Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm-Inst.) K. WOLF.

Grard, *Einfluß der thermischen Arbeitszone auf die Wahl der Metalle für Flugzeugmotore. Anwendung an Ausströmventilen.* Bei den für Ausströmventile von Flugzeugmotoren gewählten Stählen sind zu berücksichtigen: eine sehr ausgedehnte therm. Arbeitszone, die Schlagfestigkeit, Härte, Kerbzähigkeit, Inoxydierbarkeit auf der ganzen Zone, Leitfähigkeit u. ein möglichst geringes Gewicht. Durch das Einführen von Zusatzmetallen ist es möglich, diese Anforderungen zu erfüllen. Vf. zergliedert seine Arbeit in 3 Teile u. behandelt im 1. Teil die Arbeitsanalyse an Ausströmventilen

im 2. die metallurg. Seite u. im letzten Teil die Erfahrungen die an *Cr-Si-Stählen* gewonnen wurden. (Rev. de Métallurgie **23**. 317—30.) KALPERS.

Robert D. Ferron, *Moderne Methoden der Zinnkonzentration in Bolivia.* Beschreibung einer neuen Aufbereitungsanlage für Zinnerze, ihrer Wirkungsweise u. ihres Wirkungsgrads. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 1043—45.) ENSZLIN.

B. Bogitch, *Über die Entfernung des Eisens aus den Kupfer- und Nickelsteinen.* *Cu* u. *Ni* werden bei der Enteisenung oxydiert u. zwar in dem Verhältnis, in dem die Entfernung des *Fe* vorgeschritten ist. Dies steht auch im Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz. Wenn auch die Oxydation des Ni mehr Wärme entwickelt als die des Cu, so sind die Oxydationsverluste in den Schlacken beim Ni-Stein doch schwächer während fast der ganzen Dauer der Enteisenung. Je saurer die Schlacke ist, um so mehr steigen die Verluste durch Mitreißen; doch es ändern sich die Verluste durch Oxydation (Verhältnisse NiO/FeO u. Cu_2O/FeO) nicht. Die aufgestellten Kurven gestatten die annähernde Berechnung der Wrkg. der Enteisenung, d. h. des Verhältnisses des von Fe befreiten Metalles zu dem Ausgangsstoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1473—75.) KALPERS.

Paul Haenni, *Das Bor im Aluminium und in den Aluminiumlegierungen.* Zur Zubereitung der untersuchten *Al-B-Legierungen* dienten die bisher bekannten Verff., nämlich Zubereitung 1. aus Borsäureanhydrid u. Al nach SAINTE-CLAIRE-DEVILLE u. nach HAMPE, 2. aus Al, Borsäureanhydrid u. Flußspat, 3. aus Al, Borsäueranhydrid u. Kryolith, 4. aus Borfluorid u. Al, 5. auf aluminotherm. Wege aus Borsäureanhydrid u. Al, 6. auf aluminotherm. Wege mit Chlorat nach KÜHNE, 7. auf aluminotherm. Wege in Anwesenheit von S, 8. durch direkte Verb. von B mit Al a) in einem H-S-Strom b) ohne Gasstrom. Die Al-B-Legierungen waren bisher weder in therm. noch in mikrograph. Beziehung untersucht worden. Es ist dem Vf. nunmehr gelungen, einige Klarheit in die Probleme des Al-B-Diagramms zu bringen u. zwar wurde gefunden, daß das Eutektikum bei 1,7% *Bor* erscheint, nämlich bei 565°, während durch Kleingefügeaufnahmen das Auftreten u. die Verteilung der AlB_2-Nadeln verfolgt werden kann. Die mechan. Eigenschaften sind an *Al-B-*, *Al-Cu-B-*, *Al-Si-B-* u. *Al-Zn-B-Legierungen* untersucht worden. Von Interesse erschien noch die Prüfung des Einflusses von B auf die Korrosion der Leichtlegierungen. (Rev. de Métallurgie **23**. 342 bis 352.) KALPERS.

A. Portevin und **P. Chevenard**, *Verwickelte Erscheinungen bei der Härtung gewisser Legierungen.* Es ist wiederholt versucht worden, den beim Härten von Legierungen erfolgenden Vorgang mit demjenigen der Stähle in Vergleich zu ziehen u. beide Erscheinungen in Wechselbeziehungen zueinander zu bringen. Es können auf Grund der letzten Verss. 2 Hauptfälle unterschieden werden: 1. die Erscheinungen sind in genügender Weise ausgelegt worden durch Betrachtung von nur 2 Zuständen, nämlich eines stabilen γ-Zustandes in der Wärme u. eines stabilen α-Zustandes in der Kälte. Als industrielle Beispiele lassen sich der Troostitstahl u. die Leichtlegierungen Al-Mg_2-Si u. Al-Al_2Cu anführen; 2. es tritt ein 3. Zwischenzustand hinzu wie der martensit. bei den Stählen, ein labiler Zustand λ. Zu dieser Gruppe gehört die Härtung von Al-Bronze. Bisher fehlte die Feststellung der Umwandlung $\lambda \longrightarrow \gamma$, aus welcher Erscheinung der Nachweis des Bestehens eines labilen Gleichgewichtes $\gamma \rightleftarrows \lambda$ seinen Abschluß gefunden hätte. Durch die dilatometr. Unters. der Härteerscheinungen ist nunmehr das Bestehen dieses labilen Härtezustandes bestimmt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1143—45.) KALPERS.

J. Laissus, *Zementation von Eisen- und Kupferlegierungen durch das Wolfram, Molybdän und Tantal.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 465; C. **1926**. I. 3176.) Die pulverförmigen Zementationsmittel hatten folgende Zus.: *Ferro-Molybdän*: 1,86% C, 71,85% Mo, Rest Fe; *Ferro-Tantal*: 1,00% C, 29,26% Ta, 1,96% Si, Rest Fe. Bei der Zementation mit *Ferro-Molybdän* wurde das Bestehen der Zone einer festen Lsg.

(Verschwinden des Perlits) u. einer äußeren glänzenden Schicht bei Fe-Legierungen nachgewiesen; diese letzte Schicht wird durch eine feste Lsg. u. eine Verb. (wahrscheinlich Fe_3Mo_2) gebildet, indem ihre Dicke mit der Zeit u. Temp. wächst. Neben der Zone einer festen Lsg. konnte bei der Zementation mit *Ta* eine 2. Zone einer festen Lsg. festgestellt werden, die von einer Temp. von 100° ab eutekt. Felder einschließt u. deren Dicke sich ebenfalls nach der Zeit u. Temp. richtet. Von Cu-haltigen Legierungen wurden zementiert *Elektrolyt-Cu* u. *Messing* mit 71% Cu. Hierbei wurden mikrograph. zementierte Schichten von beträchtlicher Dicke beobachtet. Die Ergebnisse selbst sind in Zahlentafeln wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1152—54.) KAL.

Chevenard, *Art der Isothermen im Intervall —200 bis +1000°, die den Widerstand und die thermo-elektrische Kraft der umkehrbaren Eisen-Nickel-Legierungen darstellen.* Es erschien von Interesse, zu untersuchen, ob die Prüfung des Widerstandes u. der thermoelektr. Kraft von *Fe-Ni*-Legierungen zwischen —195° u. +1000° neue Anhaltspunkte zugunsten des Bestehens von Fe_2Ni zutage fördern würden. Die Vers.-Legierungen wurden durch *Mond-Ni* u. *Elektrolyt-Fe* hergestellt. Die magnet. Umwandlung der umkehrbaren Fe-Ni-Legierungen drückt sich in der Widerstand-Temp.-Kurve durch einen Richtungswechsel aus, indem die Temp. des stärksten Knickpunktes mit dem Curiepunkt zusammenfällt. Die Isothermen der thermoelektr. Kraft zeigen in ihrer Gesamtheit dieselbe Art wie diejenigen des Widerstandes. Wenn auch die Ergebnisse die Verb. Fe_2Ni nicht deutlich zum Ausdruck gebracht haben, so widerlegen sie aber auch nicht ihr Bestehen. Genauere Angaben könnte man möglicherweise durch Anstellung von Verss. bei Tempp. unter —195° erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1388—91.) KALPERS.

P. Chevenard, *Dilatometrische Unregelmäßigkeit der paramagnetischen Nickel-Chromlegierungen; Verwendung der Legierung als Dilatationsmaß.* Die Unregelmäßigkeit der paramagnet. *Ni-Cr*-Legierungen ist vergleichbar mit derjenigen der Cu-reichen festen *Cu-Al*-Lsgg. Zur fast vollständigen Unterdrückung der Ni-Cr-Legierungen genügt es, den Mn-Gehalt zu steigern, einige Hundertstel Fe einzuführen u. einen Teil des Cr durch W zu ersetzen. Bei einer solchen Zus. zeigt die dilatometr. Kurve mehrere abgeschwächte u. abgestufte Bögen an Stelle eines einzigen Bogens u. unterscheidet sich nur wenig von einer Kurve mit einem gleichmäßigen Lauf. Eine zweckmäßige Legierung enthält 7% Cr, 5% W, 3 %Mn, 3% Fe, Rest Ni. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1281—83.) KALPERS.

Léon Guillet, *Über die Härtung der Blei-Antimon-, Blei-Zinn- und Blei-Antimon-Zinn-Legierungen.* Es besteht eine feste Lsg. *Pb-Sb* mit bis zu 2,5% *Sb*, dabei vermindert sich der Grenzgehalt mit der Temp. Durch Härten wird die 2,5%-Legierung härter u. ihre Festigkeit nimmt mit der Zeit zu. Es ist dies eine ähnliche Erscheinung wie bei der Behandlung des Duralumins. Die Unters. der Härtungsmöglichkeit zeigte bereits industrielle Nachwirkungen; so macht man sich die Härtung dieser Legierungen zunutze bei der Herst. von Geschossen, der Akkumulatorenplatten u. besonders bei den für den Zeitungsdruck verwendeten *Pb-Sn-Sb*-Legierungen. Der Zylinder mit den Schriftzeichen wird um den Preßzylinder gebracht, während die gehärtete Legierung noch ziemlich weich ist; einige Stunden genügen dann, um ihm eine große Härte zu verleihen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1362—63.) KALPERS.

Léon Guillet, *Über die Zementation des Kupfers, Nickels und ihrer Legierungen durch das Zinn.* Als Zementierlegierung diente eine solche von 75% *Cu* u. 25% *Sn*, zu der noch 5% Ammoniumchlorid hinzukam. Es ergaben sich die in der Tabelle angegebenen Werte (Zementationstemp. 700°, Dauer des Arbeitsvorganges 48 Stdn.). Durch diese erzielte Härtezunahme dürfte es möglich werden, derartige Legierungen für Verwendungszwecke heranzuziehen, für die man sich bisher teurer Legierungen bediente. Schwierigkeiten bestehen noch in der Arbeitsweise mit dem pulverförmigen Zementierungsmittel. Voraussichtlich wird der Trommelofen hier Abhilfe schaffen.

Legierungen	Zementationstiefe in mm	Kugeldruckhärte	
		im Innern	auf der Oberfläche
Reines Cu	0,27	39,5	50
Messing mit 67% Cu . . .	0,70	56,5	164,5
Messing mit 60% Cu . . .	0,55	85	149,5
Bronze mit 90% Cu . . .	1,00	92	206,5
Reines Nickel	sehr wenig	97	93,5
Kupfernickel mit 80% Ni .	0,35	78	225
Cu 60%, Ni 20%, Zn 20% .	0,50	107	145,5

(C. r. d. l'Acad. des sciences **182.** 1363—65.) KALPERS.

Léon Guillet, *Über die Zementation des Kupfers und seiner Legierungen durch das Aluminium.* Die Zementation erfolgte mit einer *Al-Cu*-Legierung von 20% Al, die pulverförmig noch mit 5% *Ammoniumchlorid* versetzt wurde. Die Eindringungstiefe an Cu bei 24 Stdn. langer Dauer des Vers. u. bei einer Arbeitstemp. von 800° betrug 0,6 mm. Der Vorteil der Anwesenheit von Ammoniumchlorid geht daraus hervor, daß bei 2 Verss. von 6 Stdn. Dauer u. bei 750° Arbeitstemp. eine Eindringungstiefe von 0,1 mm ohne u. von 0,3 mm mit Ammoniumchlorid festgestellt wurde. Bei Cu-Legierungen erhielt Vf. folgende Werte (Temp. 700°, Dauer der Verss. 48 Stdn.):

Legierung	Eindringungstiefe in mm	Kugeldruckhärte	
		zementiert im Innern	nicht gehärtet auf der Oberfläche
Messing mit 67% Cu . . .	0,80	55	114
Messing mit 60% Cu . . .	1,05	81	105
Bronze mit 90% Cu . . .	0,85	76	81
Bronze mit 84% Cu . . .	1,65	155	110
Cu-Ni mit 20% Ni . . .	0,22	77	86
Neusilber mit 60% Cu und 20% Ni . .	1,33	135	64

Bei Arbeitstemp. von 800° wurden noch größere Eindringungstiefen erhalten. Die bisherigen Bemühungen, *Al* durch *Cu* zu zementieren, sind mißlungen, da das Al bei 650° schmilzt u. man bei niedriger Temp. arbeiten muß. Ein Gelingen dieses Gedankens wäre insofern von Interesse, als man hierdurch das Al härter gestalten u. ihm die für ein Reibungsmetall gewünschten Eigenschaften verleihen könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182.** 1447—49.) KALPERS.

B. Bogitch, *Über die Granulierung der Schlacken und Metalle.* Die Granulierung durch Härten in k. W. ist in der Metallurgie sehr verbreitet. In ähnlicher Weise wie die bekannte Granulierung der Schlacke läßt sich auch eine Granulierung der geschmolzenen Metalle durchführen, die es ermöglicht, die Metalle zu reinigen oder ihnen die für gewisse Verwendungszwecke am besten geeignete Korngestalt zu verleihen. Zu diesem Zweck läßt man das Metall in einem dünnen Strahl aus einer Höhe von einigen Metern in eine tiefe u. mit W. gefüllte Grube stürzen. Zur Verbesserung dieser Arbeitsweise schlägt Vf. die Verwendung von Druckluft vor, die in den unteren Teil des Behälters u. über dem Fallpunkt des fl. Schlacken- oder Metallstrahles eingeblasen wird. Durch die Druckluft erfolgt einerseits eine heftiges Durcheinandermischen des Wassers, andererseits wird das Hinunterfallen der Partikeln so verlangsamt, daß sie erstarren, bevor sie den Boden erreicht haben. Auf Grund der ausgeführten Verss. kann man sagen, daß die Verwendung von Druckluft es gestattet, die Abmessungen des Härtebehälters u. der Fallhöhe zu vermindern. Außerdem ist es möglich, die Härtung in sehr h. W. vorzunehmen u. eine beträchtliche Menge Kalorien aufzuspeichern, die bei einer W.-

Temp. von rund 100° zur Speisung von Kesseln, Räumlichkeiten u. a. m. Verwendung finden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1221—23.) KALPERS.

R. Girard, *Untersuchungen über die Korrosion und das Einrosten von Stahl und Eisen.* Der untersuchte Stahl hatte die Zus.: 0,42% C, 0,070% P, 0,69% Mn, Spuren von Si, das Eisen 3,47%, Gesamt-C, 3,12% Graphit, 0,35% gebundener C, 2,19% Si, 1,89% P, 0,062% S, 0,52% Mn. Die Abmessungen der Probestücke betrugen 40 × 140 × 5 mm. Die Stücke selbst wurden in bearbeitetem u. in roh gegossenem Zustande dem Angriff von Schwefelsäure, Salzsäure u. Kohlensäure ausgesetzt. Bei starker Konz. der Säuren wurde poliertes Eisen etwas mehr angegriffen als Stahl, roh gegossenes Metall dagegen eine zeitlang durch die Gußhaut beschützt. (Rev. de Métallurgie **23**. 361—67.) KALPERS.

Compagnie du Boleo, San Francisco, übert. von: **Harry W. Morse**, Stanford University, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Metallen aus ihren Erzen.* — Man unterwirft die Erze in Form eines Breies einem Flotationsverf. unter Verwendung eines Flotationsmittels, das aus einem Alkalimetallxanthat u. einem Alkalimetallchlorid (NaCl) besteht. (**A. P. 1 587 789** vom 29/7. 1925, ausg. 8/6. 1926.) OELKER.

Pierre Joseph François Souviron, Frankreich, *Extraktion des Mangangehalts aus Okern, Erden und verschiedenen Farbstoffen.* Die Farbstoffe werden mit einer Lsg. von $FeSO_4$ oder jedem anderen Fe-Salz behandelt, wodurch die höheren Mn-Oxyde reduziert u. gel. werden. (**F. P. 606 417** vom 3/11. 1925, ausg. 14/6. 1926.) KAUSCH.

IX. Organische Präparate.

Beniamino Melis, *Vervollständigungen und Neuerungen bei der technischen Extraktion von Citronensäure aus Citronensaft.* Der Rohsaft wird mit einem Klärungsmittel, wie Kieselgur, Kaolin, Talkum, Gips im Verhältnis 1 : 5 versetzt u. nach tüchtiger Durcharbeitung auf Filterpressen filtriert. Filtrat mit starker Kalkmilch, frei von MgO, unter Zusatz in kleinen Portionen neutralisieren, schließlich mit Schlemmkreide. (Annali Chim. Appl. **16**. 135—41. Intra.) GRIMME.

Ricard Allenet & Cie., Melle, Deux-Sèvres, Frankr., *Butylchloride.* (**D. R. P. 430 682** Kl. 12o vom 28/10. 1922, ausg. 30/6. 1926. F. Prior. 28/12. 1921. — C. **1923**. II. 907.) SCHOTTLÄNDER.

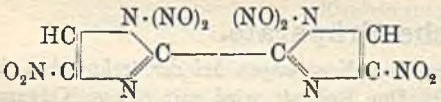
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Dr. Schmitz & Co. G. m. b. H.**, Düsseldorf, *Halogensubstituierte Alkohole.* (**E. P. 235 584** vom 11/6. 1925, ausg. 27/6. 1926. D. Prior. 12/6. 1924. — C. **1926**. I. 3627 [A. P. 1 572 742].) SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., und **Hans Meerwein**, Königsberg i. Pr., *Halogensubstituierte Alkohole.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß man hier die in prim. Alkoholen gel. *halogensubstituierten Aldehyde* mit *Al-Alkoholaten* u. $AlCl_3$ behandelt. — Z. B. wird in A. gel. *Butylchloral*, $CH_3 \cdot CH(Cl) \cdot CCl_2 \cdot CHO$, mit geschmolzenem $Al(OC_2H_5)_3$ u. $AlCl_3$ in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß, unter Durchleiten von N_2 oder H_2, 14 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach Beendigung der Entw. von CH_3CHO wird der A. bei 120° abdest., der Rückstand mit verd. H_2SO_4 angesäuert u. der Dampfdest. unterworfen. Man erhält so den *β,β,γ-Trichlorbutylalkohol*, $CH_3 \cdot CH(Cl) \cdot CCl_2 \cdot CH_2OH$, F. 62°. In analoger Weise lassen sich andere halogensubstituierte Aldehyde, wie *Tribromacetaldehyd* oder *Monochlorcrotonaldehyd*, $CH_3 \cdot CH : C(Cl) \cdot CHO$, zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren. (**E. P. 251 890** vom 11/6. 1925, ausg. 3/6. 1926. **Zus. zu E. P. 235 584; vorst. Ref.**) SCHOTTLÄNDER.

Carbide & Carbon Chemicals Corporation, New York, übert. von: **Fred W. Lommen**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Crotonaldehyd.*

Man trägt in sd. verd. Säure *Aldol* ein u. entfernt den entstandenen Aldehyd möglichst schnell aus dem Reaktionsgemisch, unter Aufrechterhaltung der ursprünglichen Säurekonz. — Z. B. gibt man zu einer sd. verd. H_2SO_4 langsam *Aldol*, wobei es sofort in W. u. *Crotonaldehyd* zerfällt, der möglichst schnell aus dem Reaktionsgefäß abdest. wird. Das etwa in die Vorlage mit übergegangene W. wird in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet. Die Säurekonz. soll zweckmäßig unterhalb 5% liegen. An Stelle der verd. H_2SO_4 kann auch verd. H_3PO_4 Verwendung finden. Die Ausbeute an *Crotonaldehyd* beträgt über 90% der Theorie. Eine B. von Kondensationsprodd. oder Zerss. werden so fast ganz ausgeschaltet. (**A. P. 1 587 661** vom 24/8. 1925, ausg. 8/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Kurt Lehmstedt, Hannover, *Herstellung eines Nitroderivates des Glykosins (Diimidazolyls)*, dad. gek., daß man HNO_3 auf Glykosin — zweckmäßig in Ggw. konz. H_2SO_4 — einwirken läßt. — Z. B. wird *Glykosin* in einem Gemisch von rauchender HNO_3 u. konz. H_2SO_4 gel., dann allmählich auf 165° erhitzt u. bis zur Beendigung der Entw. nitroser Gase bei dieser Temp. gehalten. Nach dem Abkühlen wird mit W. verd. u. nach einigem Stehen abfiltriert. Man kann auch das Glykosin in H_2SO_4 lösen u. in die Fl. $NaNO_3$ oder ein $NaNO_3$-$NaNO_2$-Gemisch eintragen u. dann wie oben weiter verfahren. Das *Tetranitroglykosin*, $C_6H_6O_{10}N_8$ bezw. $C_6H_2O_8N_8 \cdot 2\,H_2O$, aus h. W. gelbe, rechteckige Prismen, F. 276° unter Zers., l. in A., Ä. u. Eg., bildet Salze der Formel: $C_6H_4O_{10}N_8Me^{I}_2$, ist also eine zweibas. Säure. Ihre in W. nur wl. Alkalisalze, rote Nadeln, verpuffen beim Erhitzen mit großer Heftigkeit. Durch Red. der Nitroverb. lassen sich verschiedene *Farbstoffe* (vgl. hierzu D.R.P. 419 962; C. **1925**. II. 1899) erhalten.



Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 wird NO u. HNO_3 abgespalten. Durch Kochen mit $FeCl_2$ u. HCl lassen sich die an N gebundenen NO_2-Gruppen als NO abspalten, woraus sich das Vorhandensein von 2 Nitrimingruppen ergibt. Vermutlich kommt der Verb. die vorstehende Zus. eines *Tetranitro-(4,4'-N,N')-di-(2,2')-imidazolyls* zu. (**D. R. P. 427 954** Kl. 12p vom 3/8. 1921, ausg. 23/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

E. Merck (Erfinder: **Claus Diehl**), Darmstadt, *Darstellung von substituierten Allophansäurealkylestern* vom Typus: $NH(R_1) \cdot C:(X) \cdot N(R)CO_2 \cdot$Alkyl, R = H oder Alkyl, R_1 = Alkyl oder Aryl, X = Sauerstoff oder Schwefel, darin bestehend, daß man die entsprechenden Harnstoffe bezw. Sulfoharnstoffe mit neutralen Kohlensäurealkylestern u. Alkoholat, zweckmäßig unter geringem Druck, zur Umsetzung bringt. — Z. B. wird *Monomethylharnstoff* mit *Kohlensäurediäthylester* u. $NaOC_2H_5$ (aus absol. A. u. metall. Na) 2 Stdn. unter Druck auf 80° erhitzt, der A. abdest., der Rückstand in W. gel. u. mit Mineralsäure schwach angesäuert, wobei sich der *N,ω-Methylallophansäureäthylester*, mattes Krystallpulver, F. 136—137°, rein abscheidet. — *N,ω-Methylallophansäuremethylester*, F. 163°, analog aus *Monomethylharnstoff*, $NaOCH_3$ u. *Kohlensäuredimethylester* erhalten. — *Dimethylharnstoff*, F. 182°, u. *Diäthylcarbonat* geben analog den *N,ω-Dimethylallophansäureäthylester*, aus Essigester-PAe. Krystalle, F. 77 bis 80°. — *Allylharnstoff* u. *Diäthylcarbonat* liefern den *N,ω-Allylallophansäureäthylester*, aus A.-PAe. Spieße, F. 69—70°. — *N,ω-Phenylallophansäureäthylester*, aus Ä. rhomb. Blättchen, F. 105°, wird durch Kondensation von *Phenylharnstoff* u. *Diäthylcarbonat* gewonnen. — Beim 2-std. Erhitzen von *Allylthioharnstoff* mit *Diäthylcarbonat* u. einer Lsg. von Na in absol. A. in der Druckflasche auf 100° entsteht der *N,ω-Allylthioallophansäureäthylester*, aus verd. A. Krystalle, F. 47—49°. Das Verf. ermöglicht die Darst. schwer oder bisher überhaupt nicht darstellbarer Verbb., wie des *N,ω-Dimethylallophansäureäthylesters*. (**D. R. P. 427 417** Kl. 12o vom 14/6. 1924, ausg. 8/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Schmidt** und **Adolf Johannsen**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur katalytischen Darstellung primärer aromatischer Amine* aus den zugehörigen Nitroverbb. mit CO enthaltenden Gasen in Ggw. eines Katalysators, 1. darin bestehend, daß man diese Gase während des ganzen Reduktionsvorganges frei von Metallcarbonylen hält. — 2. darin bestehend, daß man auf der Innenseite der Kontaktvorr. u. der Zuleitungsröhre Fe ausschließt. — Z. B. wird über eine Kontaktmasse, hergestellt nach D. R. P. 352 439, Beispiel 2; C. **1922**. IV. 177 bei 180—250° ein Gemisch von *Nitrobenzol*dämpfen u. *Wassergas*, das in üblicher Weise entschwefelt u. sodann durch Überleiten über aktivierte Kohle von Metallcarbonylen, besonders $Fe(CO)_4$ befreit ist, geleitet. Man trägt dabei Sorge, daß das Gas weiterhin in den Zuleitungsröhren u. im Kontaktraum nicht mit Fe in Berührung kommt, indem man Fe-freie Kontaktmassen verwendet u. die mit den CO-haltigen Gasen in Berührung kommenden Teile der Kontaktvorr. u. die Zuleitungsrohre aus anderen Stoffen als Fe herstellt oder mit diesen überzieht, sie z. B. verkupfert. Die Kontaktmasse bleibt lange haltbar u. liefert in quantitativer Ausbeute *Anilin* neben W. u. CO_2. Nach Absorption der CO_2 kann man das die Vorr. verlassende Gas von neuem verwenden. Das feuchte Anilin wird durch Dest. völlig rein erhalten. Die Red. der Nitroverbb. kann in gasförmigen, wie in fl. Zustande in Lsg., mit oder ohne Anwendung von Druck, ausgeführt werden. (**D. R. P. 429 102** Kl. 12q vom 29/8. 1924, ausg. 20/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof (Erfinder: **Albert Rothmann**, Heidelberg, und **Helmut Stein**, Mannheim), *Darstellung der 4-Oxydiphenyl-4'-arsinsäure*, dad. gek., daß man 4'-Amino-4-oxydiphenyl diazotiert u. die Diazoniumsalze mit Arseniten umsetzt. — Z. B. wird *4'-Amino-4-oxydiphenylchlorhydrat* mit konz. HCl u. $NaNO_2$ diazotiert u. die Diazolsg. in eine wss. Na_2AsO_3-Lsg. unter Rühren einlaufen gelassen. Zur Vollendung der unter Schäumen erfolgenden Rk. wird kurze Zeit auf ca. 80° erwärmt, durch Zugabe von konz. HCl dunkelbraune wl. Verunreinigungen ausgefällt, von diesen filtriert, die noch stark alkal. reagierende, rotgefärbte Lsg. unter Zusatz von Tierkohle eingeengt u. die rohe Säure durch HCl abgeschieden. Nach Umlösen aus h. W. erhält man weiße Flocken. Die *4-Oxydiphenyl-4'-arsinsäure*, $(OH)^4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot (AsO_3H_2)^{4'}$, aus Eg. bis 300° noch nicht schm. Krystalle, l. in Alkalien, h. W., A. u. Eg., unl. in Ä. u. Bzl., hat wertvolle chemotherapeut. Eigenschaften u. dient auch als Ausgangsstoff für andere therapeut. wertvolle Verbb. (**D. R. P. 429 103** Kl. 12q vom 3/9. 1924, ausg. 20/5. 1926.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., und **Paul Fritzsche**, Höchst a. M.), *Darstellung eines in wässeriger Lösung beständigen Derivates der 4-Amino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure*, gek. durch Einw. von Formaldehydalkalidisulfit auf das Na-Salz der Säure. — Man löst z. B. äquimolekulare Mengen *4-amino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsaures Na* u. $CH_2O + NaHSO_3$ in W., gießt die klare Lsg. in CH_3OH, wäscht den abfiltrierten Nd. mit CH_3OH u. Ä. u. trocknet im Hochvakuum. Das gelbe Prod. ist in W. sll. mit fast neutraler Rk. u. die wss. Lsg. ist unter N_2 auch in der Wärme haltbar. Die oben erhaltene wss. Lsg. kann auch unmittelbar zu *Injektionszwecken* verwendet werden. Eine Abspaltung von Au durch das Formaldehydalkalidisulfit tritt selbst in der Wärme nicht ein. Das Präparat widersteht in üblicher tropensicherer Verpackung auch trop. Klima. (**D. R. P. 429 150** Kl. 12q vom 10/6. 1922, ausg. 20/5. 1926.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Kolle, Hugo Bauer, Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., **Julius Hallensleben**, Höchst a. M., und **Alfred Fehrle**, Soden, O. T.), *In Wasser lösliche, organische Arsen- und Antimonverbindungen.* Zu dem Ref. nach E. P. 226 686 u. Schwz. PP. 107 537, 107 538, 107 539; C. **1925**. II. 328 (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) ist folgendes nachzutragen: Wahrscheinlich erfolgt bei der gleichzeitigen oder aufeinanderfolgenden

Einw. von *Zuckerarten* u. *Epihydrinalkohol*, bezw. *Äthylenoxyd* oder *Homologen* oder *Derivv.* dieser Oxyde auf *Arsenobenzole, Stibiobenzole, Arsenostibiobenzole* oder die entsprechenden *Arsin-* u. *Stibinsäuren* mit einer oder mehreren *NH_2-Gruppen* im Mol. die nachstehende Rk.: I. $Aryl \cdot NH_2 + C_6H_{12}O_6 = H_2O + ArylNH \cdot C_6H_{11}O_5$, bezw. bei den mit Alkylenoxyden vorbehandelten Prodd.:

$$\text{II. } ArylNH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH + C_6H_{12}O_6 = H_2O + Aryl \cdot N \cdot (CH_2 \cdot CH[OH] \cdot CH_2[OH]) \cdot (C_6H_{11}O_5).$$

Außer den bereits in dem früheren Ref. angeführten Beispielen sind noch folgende angegeben: *Einwirkungsprodd.* von: *Äthylenoxyd* u. *Galaktose* auf *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzol*, gelbliches, in W. ll. Pulver; — *Glycid* u. *Galactose* auf *p-Aminophenylarsinsäure*; — *Epichlorhydrin* u. *Glucose* auf *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzol*; — *Glycid* u. *Glucose* auf *m-Aminophenylstibinsäure*; — u. von: *Glucose* u. *Glycid* auf *3,3'-Diaminostibiobenzol*, fast weißes, in W. mit gelblicher Farbe klar l. Prod. (**D. R. P. 430 886** Kl. 12q vom 2/6. 1923, ausg. 28/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 412 171**; **C. 1925. II. 327.**. Vgl. auch: D. R. P. 413 837 (**früheres Zus.-Pat.**); C. **1925.** II. 1224.) Schottländer.

Carbide & Carbon Chemicals Corporation, New York, V. St. A., *Benzaldehyd und Benzoesäure.* (**D. R. P. 430 959** Kl. 12o vom 17/4. 1923, ausg. 30/6. 1926. A. Prior. 4/5. 1922. — C. **1925.** I. 1132.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Diphenylbernsteinsäuredinitril* aus α-Phenylzimtsäurenitril, darin bestehend, daß man dieses mit Alkalicyaniden behandelt u. zur Bindung des entstehenden freien Alkalis Salze schwächerer Basen zusetzt. — Z. B. gibt man zu der sd. alkoh. Lsg. von *α-Phenylzimtsäurenitril* langsam eine h. wss. KCN-Lsg. Sobald sich die Lsg. dunkel färbt, gibt man in kleinen Anteilen eine gesätt. NH_4Cl- oder $MgCl_2$-Lsg. hinzu. Nach ca. $^3/_4$-std. Kochen scheidet sich das *Diphenylbernsteinsäuredinitril* ab. Nach dem Filtrieren u. Auswaschen mit h. W. ist es farblos u. genügend rein zur Herst. von *Farbstoffen* oder *pharmazeut. Prodd.* (**D. R. P. 427 416** Kl. 12o vom 8/7. 1924, ausg. 8/4. 1926.) Schottländer.

Géza Austerweil, Boulogne s. S., Frankr., *Verfahren zum Abtrennen von Nopinen aus Pinen-Nopinengemischen*, dad. gek., daß Gemische dieser beiden Terpene mit mit W. verd. organ. Lösungsmm., deren wss. Verd. je nach der angewandten Temp. wechselt, systemat. ausgelaugt werden, u. daß das in die Waschfl. übergegangene Nopinen in entsprechender Weise, etwa durch Fällung oder fraktionierte Dest., abgeschieden wird. — Z. B. läßt sich aus *französ. Terpentinöl* durch wiederholtes Waschen mit 65—72%ig. A. bei 15° ein ca. 80—82%ig. *Nopinen* (β-Pinen) herauswaschen. Die Löslichkeit des *α-Pinens* in 72%ig. A. beträgt ca. 2%, die des *Nopinens* ca. 9%, in 65%ig. A. 0,6% bezw. 3,3% bei 15°. Diese Löslichkeiten verschieben sich um ca. 30% nach oben bei Anwendung von Isopropylalkohol u. um ca. 20% nach unten bei Anwendung von CH_3OH. Das *Nopinen* soll zur Synthese chem. Prodd., wie *Terpinhydrat* oder *Borneol*, dienen. (**D. R. P. 427 418** Kl. 12o vom 19/11. 1924, ausg. 8/4. 1926.) Schottländer.

Géza Austerweil und **Louis Peufaillit**, Paris, *Verfahren zur Trennung von Terpengemischen oder von schwer trennbaren Terpenderivaten*, dad. gek., daß die Terpengemische einer Diffusion durch eine für die verschiedenen Komponenten verschieden durchlässige Membran unterworfen werden, die auf der der Terpenseite entgegengesetzten Seite von Lösungsfl. benetzt ist. — Z. B. läßt sich *Pinen* von *Camphen* durch eine entsprechend vulkanisierte Kautschukmembran trennen, wenn auf einer Seite der Membran A. oder CH_3OH, gegebenenfalls Aceton, die die Membran nicht quellen, auf der anderen Seite das zu trennende Terpengemisch sich befindet. Die Trennung kann sowohl k. als auch w. erfolgen. — Eine Lsg. des bei der Oxydation von *Camphen* zu *Campher* entstehenden *Terpengemisches* in Chlf. oder A. läßt sich

durch eine aus einer gemeinsamen Lsg. von Acetyl- u. Nitrocellulose in Aceton hergestellte Membran gegen A. oder Chlf. trennen, wenn die zu trennenden Prodd. entsprechend gel. werden. — Das Verf. kann auch zur Trennung wertvoller Bestandteile aus *äth. Ölen*, sowie zur *Entterpenierung äth. Öle* dienen. Infolge Abwesenheit einer Temperaturerhöhung leiden hierbei feinere Riecheigenschaften nicht. Techn. kann das Verf. außer mit flacher Membran auch derart ausgeführt werden, daß in einem Bündel- oder Schlangenkühler Kautschuk- oder Celluloseesterröhren, gegebenenfalls mit Armatur, um dünne Membranen zu haben, in das Röhrensystem derart eingeleitet werden, daß sie, konzentr. in dem Metallröhrensystem gelagert, ein davon ganz abgetrenntes Röhrensystem bilden. Der Kühlmantel dient zur Aufnahme einer auf die erforderliche Temp. gebrachten u. gehaltenen Fl. Durch das eine Röhrensystem wird das zu dialysierende Prod., durch das andere die Aufnahmefl. geleitet; durch je einen regulierbaren Spezialaustritt für jedes Röhrensystem kann die Durchflußgeschwindigkeit geregelt u. so eine weitgehende Trennung der beiden Fll., gegebenenfalls durch Wiederholung derselben Maßnahme, erreicht werden. Läßt man in diesem App. z. B. *Bergamottöl* durchfließen, so wird an der Kautschukrohraußenwand durch A. oder Aceton fast nur reines *Limonen* weggespült. Das äth. Öl reichert sich also an *Terpenderivv.* an. In ähnlicher Weise kann man *Camphen* aus einer Lsg. in *Terpentinöl* durch 95%ig. A. abtrennen. (**D. R. P. 428 860** Kl. 12o vom 6/9. 1922, ausg. 12/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Oxydationsprodukten des Acenaphthens*, dad. gek., daß man dampfförmiges Acenaphthen mit O_2 oder O_2 enthaltenden Gasen bei höherer Temp. in Ggw. geeigneter O_2-übertragender Kontaktmassen oxydiert. — Je nach Wahl der Bedingungen, wie Temp., Luft, Katalysatorart u. -menge, erhält man verschiedene Oxydationsprodd., wie *Acenaphthenchinon, Biacenaphthylidendion, Naphthaldehydsäure, Acenaphthylen* u. *Naphthalsäureanhydrid* einzeln oder in Mischung miteinander in guter Ausbeute. Z. B. wird mit einer geringen Menge *Acenaphthen*dampf beladene Luft über eine auf hohe, aber unterhalb Rotglut liegende Temp. (330—360°) erhitzte V-haltige Kontaktmasse geleitet. Man erhält in guter Ausbeute *Naphthalsäureanhydrid*, F. 268°. — Unter Verwendung einer mit einer größeren Menge *Acenaphthendampf* beladenen Luft u. bei 310—330° unter sonst gleichen Bedingungen entsteht im wesentlichen *Acenaphthylen* neben *Acenaphthenchinon, Biacenaphthylidendion* u. *Naphthaldehydsäure*. (**D. R. P. 428 088** Kl. 12o vom 21/10. 1921, ausg. 24/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: **Walter Schoeller**, Berlin-Westend, und **Kurt Schmidt**, Berlin-Friedenau), *Darstellung eines jodsubstituierten Oxindols*, dad. gek., daß man eine Lsg. von Chlorjod auf eine Lsg. von Oxindol in konz. Mineralsäure in entsprechendem molekularen Verhältnis einwirken läßt. — Man versetzt z. B. eine Lsg. von *Oxindol* in konz. HCl mit einer Lsg. von Chlorjod in konz. HCl, läßt 2 Stdn. bei 15° stehen u. gießt das Gemisch in Eiswasser. Innerhalb 24 Stdn. scheidet sich ein dunkelbrauner krystallin. Nd. ab, der abfiltriert u. der Wasserdampfdest. unterworfen wird. Der Rückstand wird in verd. NaOH gel. u. mit H_2SO_3 angesäuert. Das so erhaltene *5-Monojodoxindol*, aus 50%ig. A. schwach rotbraune Nadeln, F. 168° unter Zers., zll. in Essigester u. Eg., aus dem es durch wenige Tropfen W. ausgefällt wird, in konz. H_2SO_4 ll. mit rotbrauner Farbe, erst beim Kochen in dieser Lsg. J in großer Menge abspaltend, dient zur Darst. pharmazeut. Präparate. Die Ausbeute beträgt ca. 45% der Theorie. Andere Jodierungsmethoden führen beim Oxindol nicht zum Ziel. (**D. R. P. 429 100** Kl. 12p vom 11/12. 1924, ausg. 20/5. 1926. **A. P. 1 587 866** vom 24/11. 1925, ausg. 8/6. 1926. D. Prior. 10/12. 1924. **E. P. 244 444** vom 23/11. 1925, ausg. 3/2. 1926. D. Prior. 10/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: **Walter Schoeller**, Berlin-Westend, und **Kurt Schmidt**, Berlin-Friedenau), *Darstellung von Di- und Tetrajodisatin*, dad. gek., daß man eine Lsg. von 2 Moll. Chlorjod auf eine Lsg. von 1 Mol. Isatin in konz. Mineralsäure einwirken läßt. — Während bei der unmittelbaren Jodierung von Isatin bisher nur ein Monojodisatin erhalten werden konnte, gelingt es bei der Einw. von Chlorjod nebeneinander das *5,7-Dijod-* u. das *4,5,6,7-Tetrajodisatin* zu gewinnen, die zur Herst. pharmazeut. Präparate dienen sollen. Z. B. werden in konz. HCl gel. *Isatin* u. Chlorjod miteinander gemischt u. nach 1-std. Stehen bei 15° in Eiswasser gegossen. Der nach 24-std. Stehen abgeschiedene Nd. wird filtriert u. durch Dest. mit Wasserdampf vom überschüssigen J befreit. Der Rückstand wird bis zur Lsg. mit $^1/_2$%ig. NaOH behandelt u. die gelbe Lsg. des Na-Salzes des jodierten Isatins mit H_2SO_3 angesäuert. Beim Erhitzen des orangeroten Stoffs mit A. erfolgt leicht Lsg. des größeren Teils, während der Rest nur sehr schwer gel. wird. Beim Versetzen der sd. h. alkoh. Lsg. des leichter l. Teils mit sd. W. bis zur bleibenden Trübung scheidet sich beim Erkalten das *5,7-Dijodisatin* in orangeroten sechsseitigen Blättchen, F. 234° unter Zers., ab. Ausbeute 58% der Theorie auf Isatin bezogen. Der in A. nur swl. Anteil fällt aus der sd. alkoh. Lsg. beim Erkalten in farblosen Spießen, F. 190° unter Zers., aus. Es ist das in h. Eg. u. Essigester zll., in verd. Alkali zwl. *4,5,6,7-Tetrajodisatin*, Ausbeute ca. 6% der Theorie. (**D. R. P. 429 101** Kl. 12p vom 11/12. 1924, ausg. 20/5. 1926. **E. P. 244 443** vom 23/11. 1925, ausg. 3/2. 1926. D. Prior. 10/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Dr. Karl Thomä, Chemische Fabrik (Erfinder: **Maximilian Göttler**), Winnenden, Württ., *Darstellung eines Derivates des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolons*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 409 715 an Stelle von benzoyliertem Cotarnin *benzoyliertes Hydrastinin* auf *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon* einwirken läßt. — Die Vereinigung der Komponenten erfolgt in der im Hauptpatent für das Benzoylcotarnin beschriebenen Weise. Das *Benzoylhydrastinin-1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon*, citronengelbe, geschmacklose Krystalle, F. 207—208°, durch Mineralsäuren leicht in die Komponenten spaltbar, findet als *Hämostypticum* therapeut. Verwendung. (**D. R. P. 429 219** Kl. 12p vom 27/9. 1924, ausg. 21/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 409715; C. 1925. I. 1912.**) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Hefti**, Altstetten-Zürich, und **Werner Schilt**, Zürich), *1-Aryl-2,3-dialkyl-4-dimethylamino-5-pyrazolone*. Zu dem Ref. nach Schwz. P. 108 599; C. **1926**. I. 501 (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) ist nachzutragen, daß man durch Red. von *1,p-Tolyl-2,3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolon* mit H_2S u. unmittelbare Nachbehandlung des Reduktionsprod. mit CH_2O u. HCO_2H in der Wärme das *1,p-Tolyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon*, F. 106°, u. analog aus dem *1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolon* das 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon, F. 107°, erhält. (**D. R. P. 431 164** Kl. 12p vom 3/3. 1923, ausg. 30/6. 1926.) SCHOTTL.

Carl Mannich, Frankfurt a. M., *Darstellung eines Gemisches von Digitalisglykosiden*, darin bestehend, daß man die Lsg. eines von Ballaststoffen weitgehend befreiten Digitalisblätterextraktes, zweckmäßig des nach D. R. P. 383 480; C. **1924**. I. 2449 hergestellten, in verd. A. mit bas. Pb-Acetat fällt, das Filtrat entbleit u. die Pb-freie Lsg. bei neutraler Rk. im Vakuum bis zur Ausscheidung der Glykoside einengt. — Die *Glykoside* scheiden sich als schwach gefärbte, etwas gequollene Körner ab. Sie werden mit wenig W. gewaschen u. durch Auflösen in verd. A. u. langsames Verdunsten der Lsg. weiter gereinigt u. sind dann frei von Tannoiden, Chlorophyll u. Saponinen. Ihr Wirkungswert erreicht den des reinen *Digitoxins*. Der dieses enthaltende Teil des Gemisches ist in Chlf. l., ein anderer, in Chlf. unl. Teil läßt sich durch k. absol. A. in zwei weitere Teile zerlegen, von denen der eine im A. kaum l. ist. (**D. R. P. 427 274** Kl. 12o vom 15/8. 1923, ausg. 29/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Weyland**, Elberfeld), *Darstellung wasserlöslicher Eiweißderivate*, dad. gek., daß man pflanzliches oder tier. Eiweiß oder solches enthaltende Stoffe, gegebenenfalls unter Druck u. mäßigem Erwärmen, mit Alkylenoxyden behandelt. — Das Eiweiß wird bei dem Verf. verschieden weit gespalten u. enthält in den Spaltungsprodd. das Alkylenoxyd fest gebunden. Die Prodd. dienen zur Darst. techn. oder therapeut. verwendbarer Präparate. Man erhitzt z. B. *Fleischmehl* mit *Äthylenoxyd* 5 Stdn. unter Druck auf 100°. Die braune alkal. Lsg. ist in W. u. A., sowie Mineralsäuren l., gibt mit Tannin, $HgCl_2$ u. Phosphorwolframsäure einen starken Nd., während Pikrinsäure nicht mehr fällt. Dest. man die Fl. unter stark vermindertem Druck, so erhält man ein alkal., bas. riechendes, durch Tannin- u. $HgCl_2$-Lsg. fällbares Destillat. — Ein analoges *Prod.* entsteht aus *Casein* u. *Propylenoxyd*. — Schüttelt man trockenes *Fibrin* längere Zeit bei 15° mit *Äthylenoxyd*, so löst sich das *Prod.* in W. mit alkal. Rk. Die wss. Lsg. gibt mit Säuren eine schwache Trübung, mit A. eine Ausflockung, mit den üblichen Eiweißreagentien sowie mit Neutralsalzen starke Ndd. — Weitere Beispiele betreffen die Umsetzung von *Edestin* aus *Hanfsamen* mit *Äthylenoxyd*, — sowie von mit Ä. extrahierten u. über H_2SO_4 getrockneten *Tuberkelbazillenkulturen* mit *Äthylenoxyd* bei 37°. (**D. R. P. 427 275** Kl. 12p vom 11/1. 1925, ausg. 30/3. 1926.) SCHOTTL.

XV. Gärungsgewerbe.

Charles Schweizer, *Übersicht über die Hefeindustrien.* Gute Übersicht der neueren Literatur über die Rohmaterialien der Gärungsgewerbe, die Hefen u. a. (Chimie et Industrie **15**. 871—80.) HESSE.

C. von der Heide, *Die flüchtigen Säuren im Wein.* Zusammenfassende Darst. (Wein u. Rebe **8**. 50 Seiten. Sep.) TRÉNEL.

C. von der Heide, *Ein rasches Verfahren zur Ermittelung der Ferrocyankaliummenge, die einem eisenreichen Wein zugesetzt werden muß, damit er nicht mehr dem weißen Bruch anheimfällt.* Je 10 ccm des zu prüfenden Weines werden mit steigenden Mengen einer Lsg. von 0,5 g Ferrocyankalium in 100 ccm W. versetzt u. der Nd. mit 0,2%ig. Tannin- u. 0,2%ig. Gelatinelsg. ausgeflockt. Im Filtrat wird auf überschüssiges $Fe^{\cdot\cdot}$ u. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ u. $FeCy_6^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ geprüft u. so das Röhrchen ermittelt, in dem weder überschüssiges Fe noch überschüssiges $FeCy_6^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ vorhanden ist. (Wein u. Rebe **7**. 7 Seiten. Sep.) TRÉNEL.

Lufrano, *Weinessig-, Essig- und Essigsäuregewinnung in Italien.* Beschreibung der dortigen Weinessiggewinnung, krit. Bemerkungen über den Orléansprozeß u. Schilderung des deutschen Verf. nach HAGEMANN u. SCHÜZENBACH im Vergleich mit dem Verf. des Vf. (vgl. HASSACK u. WEEHAWKEN, S. 297). (Dtsch. Essigind. **30**. 190—91.) HAHN.

Albert Sinaï, Frankreich, *Weinsterilisation* durch Zentrifugieren, gegebenenfalls in Ggw. inerter Gase. (**F. P. 605 149** vom 17/1. 1925, ausg. 20/5. 1926.) KAUSCH.

E. S. Sandberg, Skutskär, und **H. A. E. Nilsson**, Ockelbo, *Alkoholherstellung aus Sulfitablauge.* Die in bekannter Weise auf eine für die Gärung geeignete Konz. eingedampfte u. eventuell neutralisierte Lauge wird vergoren, dann auf eine sehr hohe, für die weitere Verarbeitung auf organ. Substanz geeignete Konz. (etwa 50% oder mehr Trockensubstanz) eingedampft, worauf das wss. alkoholhaltige Kondensat zwecks Gewinnung des A. in einem Kolonnenapp. dest. wird. — Die B. von Krusten auf den Kolonnenböden wird vermieden. (**D. R. P. 430 076** Kl. 6b vom 9/9. 1919, ausg. 9/6. 1926. Schwed. Priorr. 16/10. 1917 u. 10/4. 1919.) OELKER.

Rudolf Römer, Holland, *Herstellung von Zucker und Alkohol aus Holz und anderen cellulosehaltigen Stoffen.* — Man verarbeitet das Holz, z. B. Sägemehl, mit W., dem man etwa 1% H_2O_2 zugesetzt hat, zu einem Brei, leitet in diesen wiederholt bis zur Sättigung

Cl-Gas ein, wäscht so lange mit W. aus, bis das Filtrat keine Cl-Rk. mehr gibt u. verzuckert dann die M. in bekannter Weise mittels einer Mineralsäure. (**F. P. 600 642** vom 9/7. 1925, ausg. 11/2. 1926. D. Prior. 2. u. 25/9. 1924, und **E. P. 240 475** vom 24/9. 1925, Ausz. veröff. 18/11. 1925. Prior. 25/9. 1924.) OELKER.

Philippe Malvezin, Frankreich, *Konservierung oder Veredelung flüssiger Nahrungsmittel, insbesondere Wein u. dgl.* mit Hilfe inerter, mit Gasen oder Fll., die dieser Verbesserung dienen sollen, beladener Absorptionsmittel in Patronen (Holzkohlenpulver imprägniert mit O_2, Luft, fl. O_2, gasförmigem oder fl. N_2). (**F. P. 606 196** vom 13/2. 1925, ausg. 9/6. 1926.) KAUSCH.

Eduard Jalowetz und **Max Hamburg**, Wien, *Herstellung eines weinartigen Getränkes aus Malz.* Vor der Vergärung der Malzwürze mit Weinhefe werden daraus die Geruchs- u. Geschmackstoffe entfernt, u. zwar die ersteren durch Abblasen u. die letzteren durch Ausfällung der geschmackstörenden Eiweißstoffe. (**Oe. P. 103 483** vom 4/11. 1924, ausg. 10/6. 1926.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Axel Holst und **Wilhelm Fleischer**, *Ein Beitrag zur Frage der Konservierung antiskorbutischer Nahrungsmittel.* Der Verlust der antiskorbut. Wirksamkeit von Weißkohl läßt sich bei vollkommenem Trocknen durch Aufbewahren über P_2O_5 großenteils vermeiden, ebenfalls durch Einw. von Formalindampf. Er dürfte also durch ein Enzym bedingt sein. Da Konservierung mit CH_2O gewisse Nachteile hat, wird ein anderes Verf. zur Herst. von „Dauerkohl" erprobt. (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhyg. **29**. Beih. 1. 163—68. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 69. Oslo, Univ. Ref. SPITTA.) SPIEGEL.

Carl L. Alsberg und **Elizabeth P. Griffing**, *Die Wirkung trockenen Mahlens auf Gele.* (Vgl. Cereal Chemistry **2**. 325; C. **1926**. I. 2261.) Stärke wird dabei weitgehend l. in W., die Lsgg. gehen nach einiger Zeit in Gelform über. *Gliadin* u. *Glutemin* (*Gluten*) aus stark gemahlenem Mehl quellen weniger als sonst. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 142—43. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 203. Stanford Univ. Ref. RHODE.) SP.

T. Häkkinen, **L. Lundin**, **M. Ch. Ehrström** und **Harald Henriksson**, *Zur Kenntnis des Nährwertes des finnischen Rindfleisches.* Untersucht wurden 3 Rinderkörper: I., sehr fett, Weichteile 75,9%, II., mittelgut, Weichteile 72,9%, III., sehr mager, Weichteile 66,8%. Aus gesonderten Unterss. von Weichteilen u. Knochen werden die folgenden Werte für das Gesamtschlachtfleisch errechnet:

Körper		Genießbare Substanz					Abfall	Calorien pro kg
		Eiweiß %	Fett %	N-freie-Extraktivstoffe %	Asche %	Trockensubstanz %	%	
I.	Vorderteil . .	11,0	22,9	0,1	0,7	34,7	20,3	2584
	Hinterteil . .	11,3	24,2	0,0	0,7	36,2	18,3	2715
	Ganzer Körper	11,1	23,5	0,1	0,7	35,4	19,3	2643
II.	Vorderteil . .	15,6	12,6	0,1	0,9	29,2	24,1	1816
	Hinterteil . .	16,1	13,0	0,0	0,9	30,1	21,5	1872
	Ganzer Körper	15,8	12,8	0,1	0,9	29,7	22,9	1844
III.	Vorderteil . .	16,6	6,2	0,0	1,1	23,9	32,9	1259
	Hinterteil . .	18,8	6,1	0,0	1,3	26,2	27,3	1338
	Ganzer Körper	17,6	6,2	0,0	1,2	24,9	30,1	1295

Danach erscheint II. gleichwertig mit dem in Schweden in öffentlichen Anstalten verbrauchten Fleisch nach Angaben von ALMÉN. (Skand. Arch. f. Physiol. **48**. 55—60. Helsingfors, Univ.) SPIEGEL.

Decio Vita, *Künstliches Überziehen von gebranntem Kaffee.* Gebrannter Kaffee wurde mit „Somplex" bezw. Vaselinöl behandelt u. dann feuchter Luft ausgesetzt. Aus den zahlreichen Tabellen ergibt sich, daß diese Behandlung nicht imstande ist, die Aufnahme von W. zu unterbinden oder Geruch u. Geschmack zu konservieren. Die Verff. sind zu verwerfen. (Annali Chim. Appl. **16**. 142—53. Rom.) GRIMME.

Ch. Porcher, *Die Wirkung der Hitze auf den Komplex Calciumcaseinat + Calciumphosphat. Größere Sensibilität der phosphatischen Micellen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1534; C. **1926**. I. 259.) Die bei Einw. der Wärme gemachten Beobachtungen bestätigen die bzgl. der Labwrkg. gezogenen Schlüsse (l. c.). (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1247—49.) SPIEGEL.

W. Blumenberg, *Experimentelle Untersuchungen über den C-Vitamingehalt der Kuhmilch und über den Einfluß der verschiedenen Pasteurisierungsverfahren.* Verss. an Meerschweinchen ergaben einen gewissen, aber geringen Gehalt an Vitamin C in roher, nie > 24 Stdn. alter Milch, bei deren Verfütterung immerhin echte skorbut. Erkrankung auftreten kann. Pasteurisierung von $^1/_2$ Stde. bei 63° schädigt das Vitamin mehr als $^1/_4$ Stde. bei 85°, einmaliges schnelles Aufkochen der pasteurisierten Milch vernichtet die Schutzwerte nicht weiter, Sterilisierung völlig. Vor Übertragung der Ergebnisse derartiger tierexperimenteller Unterss. auf die menschliche Pathologie wird gewarnt. (Ztschr. f. Kinderheilk. **40**. 177—96. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 69. Königsberg i. Pr., Univ. Ref. BEHRENDT.) SPIEGEL.

Arthur Huch und **Hermann Serger**, Braunschweig, *Herstellung von Dauerkonserven*, bei der die Nahrungsmittel in nicht sterilem Zustande in die Behälter (Büchsen) gefüllt, in ihnen dann verschlossen u. erhitzt werden, dad. gek., daß man die Büchsen zunächst möglichst schnell über die Bruttemp. hinaus u. dann mindestens doppelt so lange wie bisher beim Pasteurisieren dieser Nahrungsmittel auf eine über 37,5°, aber unter 100° liegende Temp. erhitzt. — Bei diesem Verf. werden die Vitamine u. Eiweißstoffe in ihren für die Ernährung wichtigen Eigenschaften nicht geschädigt. (**D. R. P. 418 416** Kl. 53c vom 24/8. 1922, ausg. 21/5. 1926.) OELKER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

F. H. Rhodes und **H. E. Goldsmith**, *Einfluß verschiedener schwarzer Pigmente auf den Oxydationsgrad von Leinöl.* Durch Diagramme veranschaulichte quantitative Untersuchungsergebnisse über den Einfluß von Lampen-, Bein- u. Rebschwarz handelsüblicher Qualität auf die prozentuale Oxydation von Leinölaufstrichen. In allen Fällen wurde die Trocknung stark verzögert, am wenigsten durch Rebschwarz. Auch mit Co- u. Pb-Sikkativen versetztes Leinöl trocknet wesentlich langsamer in Ggw. jener Pigmente, die indessen auf die Trockengeschwindigkeit von Mn-Firnis ohne Einfluß sind. Es wird nachgewiesen, daß keinesfalls Verunreinigungen der Pigmente die Verzögerung bedingen. Vielmehr adsorbieren die Pigmente die autokatalyt. wirkenden intermediären Oxydationsprodd. des Leinöls, sowie einen Teil der Sikkative. Erst nach Sättigung der Pigmente können jene Katalysatoren wieder wirken. Das dichte Rebschwarz mit seiner geringeren Oberfläche verzögert demzufolge am wenigsten. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 566—70. Ithaca (N. Y.), Cornell Univ.) HELLER.

H. P. Kaufmann, *Die Ermittlung der Zusammensetzung von Holzölen mit Hilfe der Rhodanzahl.* (Vgl. Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **263**. 675; C. **1926**. I. 2021.) Im Dunkeln lagern folgende Stoffe in Eg.-CCl_4-Lsg. *Rhodan* an: *Äthylen* (schwer), *Butylen, Phenylacetylen, Tolan, Anethol, Safrol, Allylalkohol, Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Ricinolsäure, Ricinelaidinsäure, Acetessigester, Acetyldibenzoylmethan, Diacetylbernsteinsäureäthylester* ($\alpha_2\beta$), *Formylphenylessigester* (γ), *Antipyrin, Pinen.* Keine Addition erfolgte bei gleichen Versuchsbedingungen bei

Acetylen, Styrol, Stilben (im Dunkeln), *Crotonsäure, Fumar-* u. *Maleinsäure, Zimtsäure* u. deren *Methylester, Zimtaldehyd, Diacetylbernsteinsäureester* (α,β u. α), *Stearolsäure* u. *Behenolsäure*. Die drei erstgenannten Stoffe binden Rhodan bei Belichtung. — Über *Rhodanometrie* vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 934; C. **1924**. II. 373. — Die *Rhodanzahl* gibt die Menge des angelagerten Rhodans in % des benutzten Fettes an; zur Ermittlung der rhodanometr. J-Zahl (J.-Z. r.) wird die Rhodanzahl mit dem Faktor 2,186 multipliziert. Ein Vergleich von Rhodanzahl (Rh.-Z.) u. J-Zahl (J.-Z.) wird aus folgender Tabelle ersichtlich.

	Rh.-Z.	J.-Z. r.	J.-Z.		Rh.-Z.	J.-Z. r.	J.-Z.
Cocosnußöl . . .	4,3	9,4	9,5	Mohnöl	36	78,7	133,6
Kopraöl	4,4	9,6	9,7	Ricinusöl . . .	37,2	81,5	82,6
Palmkernfettöl .	7,9	17,2	17,5	Sonnenblumenöl .	37,9	82,9	127,7
Kakaobutter . .	17,1	37,5	37,5	Sojabohnenöl . .	38,3	83,65	131,1
Erdnußöl . . .	32	70,1	89,3	Mandelöl . . .	38,9	85,2	97,9
Olivenöl	35	76,5	80,8	Holzöl	39,9	87,4	155
Sesamöl	35,2	77,4	107,1	Lebertran . . .	46,8	102,5	163,5
Maisöl	35,3	77,6	111,7	Leinöl	49,7	110	184,9
Rüböl.	35,4	77,8	105,9				

Bei Fetten, deren ungesätt. Bestandteile sich gegenüber Rhodan wie Br verhalten, ist die Rh.-Z. der J.-Z. äquivalent; je größer die Diskrepanz der beiden Werte ist, je höher ist der Prozentsatz an Glyceriden mit mehreren Doppelbindungen, die sich gegenüber Rhodan anders verhalten wie gegenüber dem Halogen. — Da gegen die Auffassung von BÖESEKEN u. RAVENSWAY (Rec. trac. chim. Pay-Bas **44**. 241; C. **1926**. I. 132), daß die *Elaeostearinsäure* 3 Doppelbindungen enthält u. der Linolensäurereihe angehört, die Jodzahlen zu sprechen scheinen, die auf 2 Doppelbindungen stimmen, haben Vff. Br erschöpfend angelagert u. untersucht, wie sich Rhodan verhält. — *β-Elaeostearinsäure*, B. aus Holzöl (KAHLBAUM) + J in Lg. u. Belichtung u. Verseifung des so erhaltenen Glycerids der Säure; weiße Schuppen aus A. u. CH_3OH. F. 72,5°; ist nicht beständig, sondern verändert sich, auch unter CO_2 u. Ausschluß des Lichtes unter teilweiser Polymerisation; die polymerisierten Anteile bleiben beim Lösen der Säure in CCl_4 als gallertartige M. ungel. Aus CCl_4 umkrystallisierte β-Elaeostearinsäure zeigte bei 74° $n_D = 1,5000$. Rhodan lagert sich an diese in CCl_4 nur an eine der 3 Doppelbindungen an; J.-Z. r. 90. Dasselbe gilt für das *Glycerid* der Säure; J.-Z. r. 86 (SCHNELLE). — Bei der Anlagerung von Br an β-Elaeostearinsäure (mit Frl. **Lutenberg**) wurden mit Br in CH_3OH, der mit NaBr gesätt. war, zwei Doppelbindungen abgesätt. Zur Absättigung der drei konjugierten Doppelbindungen wurde Br in CCl_4 unter Einw. von Uviollicht angewendet. — Die für 2 Doppelbindungen errechnete J.-Z. ist 182, für 3 273. Letztere ist nach 40 Min. erreicht; bis zu diesem Zeitpunkt findet keine Substitution statt; erst nach Überschreiten der für 3 Doppelbindungen berechneten Wertes fängt Substitution u. B. von HBr an. Die Ansicht von BÖESEKEN u. RAVENSWAY wird damit bestätigt. — Da als ungesätt. Bestandteile des *Holzöls* nur die Glyceride von Ölsäure u. Elaeostearinsäure vorhanden sind, können aus J.-Z. u. Rh.-Z. die Mengenverhältnisse der ungesätt. Bestandteile berechnet werden. Nach Verss. von **E. Schnelle** berechnen sich unter Zugrundelegung der J- u. Rh.-Zahlen für die Zus. der Holzöle folgende Werte: 78,5% Elaeostearin, 22,8% Olein (Präparat von BAUER, Stuttgart), 83,9% Elaeostearin, 7,6% Olein, 8,5% Glyceride gesätt. Säuren u. Unverseifbares (Präparat KAHLBAUM), 87,1% Elaeostearin, 13% Olein (Präparat EIBNER, München). — Da für die Eignung der Holzöle zu prakt. Zwecken, vor allem als Lackrohstoff, der Gehalt an Elaeostearin allein maßgebend ist, darf die *Rhodanzahl der Fette* die gleiche Beachtung beanspruchen wie die Jodzahl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1390—97. Jena, Univ.) BUSCH.

S. Berlingozzi und **G. Di Mase**, *Das Öl der Salvia Spinosa aus der Cyrenaika.* Samenkörner einer Salvia Spinosa L. aus der Cyrenaika, die dem Samen der Salvia Sclarea (Boll. Chim. Farm. **63.** 721; C. **1925.** I. 2233) sehr ähneln, wurden getrocknet, zerkleinert u. im Soxhlet mit einem Ä.-PAe.-Gemisch extrahiert: 9,43% W.; 19,65% Öl. Das Öl ist eine ziemlich leicht bewegliche, klare, gelbgrüne Fl. von nicht unangenehmem Geschmack u. schwach aromat. Geruch. $D.^{15}$ 0,9298; wird bis —15° nicht fest; Brechungsindex bei 15° (Abbe) 1,4799; F. der Fettsäuren 5—9°, E. der Fettsäuren 3—5°; SZ. 1,66; VZ. 193,07; EZ. 191,41, Hehnerzahl 94,22; Reichertzahl 1,3; relative J-Zahl 159,2; absol. J-Zahl 203,6; Thermo-Schwefelsäurezahl 132°; Rk. von HEYDENREICH: braunes Häutchen; Rk. von HAUCHECORNE: rote Färbung; Elaidinprobe: gelbbraune, halbfl. M.; Best. der Br-Verbb. der Leinölsäure: durch Behandlung der Fettsäuren mit Br in äther. Lsg. bei Ggw. von Essigsäure wurde ein weißer Nd. erhalten. F. gegen 178°; 41% Br-Verbb. Als Siccativ ist das Öl noch besser geeignet als das von Sclarea. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **31.** 156 bis 57. 1925. Neapel, Univ.) LEHMANN.

Mosca F. Traetta, *Einige Untersuchungen über Olivenöl.* I. Oliven müssen möglichst sofort nach der Ernte verpreßt werden, da sonst infolge von Gärungserscheinungen Veränderung des Öles stattfinden kann. Das gleiche ist der Fall bei V. von Insektenfraß. Vf. konnte nach geeignetem Verf. von Olivenfrüchten drei verschiedene *Stämme von Saccharomyces* isolieren, welche die erwähnten Zers. auslösen. Beschreibung der Mikroorganismen im Original. Nachstehend Kennzahlen von Ölen aus frischen, vergorenen u. durch Insektenfraß zerstörten Oliven:

Kennzeichnung	$D._{15}$	E °	F der Fettsäuren °	E der Fettsäuren °	Refraktion (25°)	TORTELLI-Zahl °	S.-Z.	V.-Z.	REICHERT-MEISSL-Zahl	HEHNER-Zahl	Acetyl-Zahl	relative Jodzahl	absol. Jodzahl	Unverseifbares %
Oliven aus Rom:														
Gute Oliven . . .	0,916	—2	25–28	20–19	60,8	47	1,22	185	1,1	94	8	79	97	0,95
Angefressene Oliven	0,916	+2	30–31	23–19	61,2	44	4,19	182	2,2	95	12	81	94	0,70
Gegorene Oliven .	0,916	—1	30–31	22–21	60,3	46,5	3,04	188	2,6	94	7	75	98	1,04
Künstl. gegorene Oliven	0,916	—1	29–31	25–24	57,0	41	5,58	186	1,0	91	6	77	95	0,99
Oliven aus Matera:														
Gute Oliven . .	0,918	—2	20–21	29–28	61,8	44,5	1,02	185	1,15	94	8,5	84	97	0,97
Angefressene Oliven I . . .	0,915	+2	19–20	30–28	60,0	44,5	5,14	184	2,06	92	10	83	96	0,95
Angefressene Oliven II . . .	0,917	+2	20–21	28–26	61,3	44	4,36	186	2,17	95	7,3	82	98	1,2

(Annali Chim. Appl. **16.** 169—77. Rom.) GRIMME.

Charles Daboust, *Die Abfallfette.* Vortrag über die verschiedenen Abfallfette, insbesondere Knochen-, Woll- u. Gerbereifette, ihre techn. Gewinnung, teilweise an Hand von Abbildungen. Ausführlicher beschrieben ist das Verf. von DUHAMEL. (Bull. soc. encour. industrie nationale **1926.** 365—83.) HAASE.

Joseph B. Crowe, *Sulfonierte Öle.* Darst., Eigenschaften, Verwendung, insbesondere Analyse der wichtigsten hierher gehörigen Fabrikate. Als Kriterium der Güte eines sulfonierten Öles wird sein Gehalt an Sulfoverbb. bezeichnet. Seife als Füllmittel vermindert den Wert beträchtlich. (Amer. Dyestuff Reporter **15.** 379—82. Lowell Textile School.) HELLER.

Maurice de Keghel, *Das „Tallöl" oder „flüssiges schwedisches Harz" und seine Verwendung.* Unter diesen Namen werden recht verschiedenartige Prodd. verstanden. Insbesondere ist zu unterscheiden zwischen dem Tallöl aus der Sulfatzellstoff- u. dem aus der Sulfitzellstoffabrikation. Dieses ist geruchlich angenehmer, reich an Sulfonierungsprodd. u. läßt sich mittels Cl bleichen. Im allgemeinen ist „Tallöl" ein Gemisch aus fl. Fettsäuren (ca. 50%), Harzsäuren, einigen Prozenten Harzseifen u. W. — Beschreibung seiner Eigenschaften, insbesondere der Löslichkeit u. des Verh. gegen Metalle. Zn zeigt die geringste, Al die beste Widerstandsfähigkeit. — Die *Best. der VZ.* nach den üblichen Methoden gibt zu niedrige Werte. Richtige werden wie folgt erhalten: nach der Verseifung mit alkoh. Kali wird der A. unter Rühren größtenteils verjagt. Abermaliges Lösen in 50 ccm A. u. 40 ccm dest. W. u. nochmaliges Eindampfen. Die trockne Masse in 50 ccm A. bei 65° lösen u. bei dieser Temp. 1/4 Stde. rühren, dann mit 1/2-n. Säure zurücktitrieren. (Rev. chimie ind. **35**. 170—73.) HELL.

Technical Research Works Ltd., London, *Herstellung und Wiederbelebung metallischer Katalysatoren für die Benutzung der Wasserstoffanlagerung an Öle u. dgl.* (**D.R.P. 429 877** Kl. 23d vom 2/7. 1924, ausg. 4/6. 1926. — C. **1925**. II. 108.) OELKER.

David Mc Nicoll, Kingston-upon-Hull, Engl., *Entfernung von färbenden Stoffen aus rohem Baumwollsaatöl und den Nebenprodukten seiner Reinigung.* (**D. R. P. 429 876** Kl. 23a vom 11/1. 1925, ausg. 5/6. 1926. E. Prior. 6/2. 1924. — C. **1925**. II. 1641.) OEL.

Peter Möller Heyerdahl, Bydgö b. Oslo, Norw., *Herstellung von vitaminreichen Nahrungsmitteln* durch Vermischen von Nahrungsstoffen mit vitaminreichen Fettstoffen u. Olivenöl, dad. gek., daß man Lebertran zuerst mit Olivenöl innig vermischt u. alsdann dieses Gemisch dem Hauptbestandteil der Nahrungsstoffe, beispielsweise *Margarine*, einverleibt. — Es soll ein Prod. erhalten werden, daß hinsichtlich Geschmack, Geruch u. Vitamingehalt der natürlichen Butter gleicht. (**D. R. P. 428 897** Kl. 53h vom 1/6. 1924, ausg. 14/5. 1926. E. Prior. 23/11. 1923.) OELKER.

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Halle a. S., *Waschseifen.* (**D. R. P. 430 634** Kl. 23e vom 5/8. 1921, ausg. 18/6. 1926. — C. **1924**. I. 1273 [F. P. 554371].) OE.

Hermann Bollmann, Hamburg, *Vorrichtung zur Destillation von Fettsäure*, bestehend aus einer unter Vakuum stehenden, aus Schamotte mit einem Metallmantel hergestellten, mit einer Verzögerungsfüllung versehenen Kolonne, in welcher Zwischenböden angeordnet sind, die in ihrer Mitte jeweils eine Öffnung besitzen. — Durch diese Anordnung wird vermieden, daß der mit den flüchtigen Anteilen der Fettsäure belastete Dampf wieder nach unten sinkt. (**D. R. P. 429 446** Kl. 23d vom 3/2. 1925, ausg. 29/5. 1926.) OELKER.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

A. Thau, *Die Verschwelung mit Spülgasen.* Nach den Erfahrungen bei der Braunkohlenverschwelung darf die Dicke einer in der Ruhe verschwelten Kohlenschicht 50—70 mm keineswegs überschreiten, wenn man bei einer nicht über 600° hinausgehenden Wandtemp. mit vollständiger Wärmedurchdringung rechnen will. Das hat u. a. Umständen zur unmittelbaren Erwärmung der Kohle durch Gase, der Methode der „Spülgasschwelung", geführt. Als Wärmeträger, der die Rohkohle durchwandert u. auf die Zersetzungstemp. erhitzt, kann dabei ein brennbares, ein nicht brennbares oder inertes Gas oder überhitzter W.-Dampf dienen. Vf. beschreibt das Verf. von MERZ u. MC LELLAN, das die Abdampfwärme der Turbinen verwertet; das Verf. der Midland Coal Products Ltd., das ähnlich dem Maclaurinprozeß die Beschickung in der von außen beheizten Retorte mit erhitztem Schwelgase durchspült; das ebenfalls mit Schwelgas arbeitende Verf. von HANL; u. als Beispiele von Anlagen, die inerte Gase benutzen, LIMBERGS Schwelofen, die Schwelanlage der Lurgi, Gesellsch. f. Wärme-

technik, die Schwelöfen von SEIDENSCHNUR u. von PINTSCH. (Glückauf **62**. 668 bis 77. 697—703. Halle [Saale].) BÖRNSTEIN.

C. Holthaus, *Über Verbrennlichkeit von Koks.* (Mitt. Versuchsanst. Deutsch-Luxemburg. Bergwerks- u. Hütten-A.-G. Dortmunder Union **1**. 194—236. 1925. — C. **1926**. I. 2064.) BÖRNSTEIN.

H. V. Renn, *Asche in Gaserzeugerbrennstoff und ihre Bedeutung.* Analysen u. F. von Kohlenaschen. Der F. steigt mit dem SiO_2-Gehalt u. Al_2O_3-Gehalt von 1020 bis 1500°. Der Gehalt an Fe_2O_3 sollte 15—20%, CaO 10% u. l. Salze 10% nicht übersteigen. Kalkgehalt von mehr als 35% erhöht den F. wieder. (Glass Industry **7**. 157—58. Gateshead-on-Tyne.) SALMANG.

Wilhelm Steinkopf und **Theodor Höpner**, *Über die phenolischen Bestandteile eines Generatorteers aus böhmischer Braunkohle.* Der untersuchte Teer war vom Verein für chem. u. metallurg. Produktion in Aussig im Drehrostgenerator unterhalb 600° aus einer böhm. Braunkohle von ca. 3000 Cal. gewonnen. Dunkelbraune, halbfeste M., $D.^{18}_4$ 1,087. Wassergehalt im Durchschnitt 13,85%, Siedebeginn bei 95°. Die *Phenole* wurden aus dem Teer mit NaOH extrahiert. — Zur Trennung u. Identifizierung waren besonders brauchbar *Phenylurethane* u. *Arylglykolsäuren*, von denen eine Reihe bisher fehlender neu dargestellt wurde. Eine Reihe von Abhandlungen über Urteerphenole werden besprochen. FROMM u. ECKARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 948; C. **1923**. II. 1224) hatten außer *m-Kresolphenylurethan* nur Gemische in den Händen, die beim Umkrystallisieren leicht konstante FF. zeigen. Die von GLUUD u. BREUER (Abh. Kohle **2**. 250; C. **1919**. IV. 915) als Arylglykolsäuren isolierten Phenole sind kaum einheitlich gewesen. Bei den „e-Phenolen" von WEINDEL (Brennstoffchemie **6**. 217; C. **1925**. II. 1908) handelt es sich offenbar um in o-Stellung substituierte Homologe von sehr schwach saurem Charakter. Vff. konnten *Phenol*, die drei *Kresole*, *β-Naphthol*, *1,2,3-* u. *1,3,5-Xylenol* u. *p-Äthylphenol* nachweisen; die Anwesenheit von Phenolen mit längeren Seitenketten wurde sehr wahrscheinlich gemacht.

Versuche. *Vakuumdest. des Teers*: Fraktion 1, $Kp._{15}$ 100—140°, 19,5% des Teers, hellgelbes, sich bald dunkelfärbendes Öl, $D.^{18}_4$ 1,026. Fraktion 2, $Kp._{17}$ 140—121°, 23,6%; dunkel, scheidet Krystalle aus, $D.^{18}_4$ 1,035; Fraktion 3, $Kp._{3-15}$ bis 280°, 21,4%, erst salbenartig, dann dünnfl., $D.^{18}_4$ 1,047; 35,1% hinterbleiben als hartes, sprödes, schwarzes Pech, $D.^{18}_4$ 1,230, mit 3,88% Aschegehalt. Gehalte an Neutralöl, Phenolen, Säuren, Basen:

Fraktion	Basen	Säuren	Phenole	Neutralöl	
1	1	1	62	36	%
2	1	1	57	41	
3	1	1	34	64	

Vakuumdest. der Neutralöle ergab 3 Fraktionen, $Kp._{15}$ 120—170°, $D.^{18}_4$ 0,825, $Kp._{15}$ 150—200°, $D.^{18}_4$ 0,871, $Kp._3$ 170—230°, feste, farblose M. (aus A. + Ä.), $D.^{18}_4$ 0,895. — *Extraktion und Dest. der Phenole.* Der Teer (40 kg) wurde mit Bzl. verdünnt u. mit 10%ig. NaOH durchgeschüttelt, die Phenolatlauge filtriert, mit Bzl. extrahiert u. mit konz. HCl angesäuert. Die Phenole wurden in Bzl. aufgenommen; das Bzl. abdest. 6,18 kg Bzl.-l. u. 6,35 kg Bzl.-unl. Phenole. Durch Vakuumdest. in CO_2-Atmosphäre u. folgende Dest. unter gewöhnlichem Druck wurden 27 Fraktionen erhalten. — *Darst. von Phenylurethanen* nach FROMM u. ECKARD, l. c. Bei *1,3,2-Xylenol* u. *Mesitol* war die Rk. erst nach 1 Stde. beendet, *Carvacrol* gab schlechte Ausbeute u. unreines Rohprod. Das *Phenylurethan des Pseudocumenols* bildet achteckige Plättchen (aus Lg.), das des *1,2,4-Xylenols* rhomb. Täfelchen (aus verd. A.), das des *1,3,4-Xylenols* rechteckige, derbe Krystalle (aus CCl_4); die übrigen bilden Nadeln. — *Phenylurethan des 1,2,3-Xylenols*, $C_{15}H_{15}O_2N$. F. 176°. — *Phenylurethan des 1,2,4-Xylenols*, $C_{15}H_{15}O_2N$. F. 120°. — *Phenylurethan des 1,3,2-Xylenols*, $C_{15}H_{15}O_2N$. F. 133°. — *Phenylurethan*

des 1,3,4-Xylenols, $C_{15}H_{15}O_2N$. F. 112°. *Phenylurethan des m-Äthylphenols*, $C_{15}H_{15}O_2N$. F. 138,8°. *Phenylurethan des p-Äthylphenols*, $C_{15}H_{15}O_2N$. F. 120°. Tabelle über die Löslichkeiten von Phenylurethanen in A., verd. A., Bzl., Toluol, Lg., CCl_4 vgl. im Original. — *Darst. von Arylglykolsäuren* nach GLUUD u. BREUER, l. c., bei schwach sauren Phenolen, z. B. *Thymol*, durch Verreiben mit Chloressigsäure u. Ätznatron. Die Arylglykolsäuren krystallisieren in Nadeln, nur die des *1,3,2-Xylenols* u. des *m-Äthylphenols* in Blättchen. — *o-Äthylphenoxyessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, F. 140—141°. *m-Äthylphenoxyessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, F. 75—75,5°. — *p-Äthylphenoxyessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$ F. 96—97°. — *1,2,3-Xylenoxyessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, F. 187°. — *1,3,2-Xylenoxyessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, F. 139,5°. — *Mesitoxyessigsäure*, $C_{11}H_{14}O_3$, F. 131,5°. — *Pseudocumenoxyessigsäure*, $C_{11}H_{14}O_3$, F. 132°. — *Nachweis einzelner Phenole im Teer.* Fraktion 1 (Kp. 180—185°) sd. nach mehrmaligem Dest. u. Trocknen über Na_2SO_4 bei 179—181°; Erstarrungspunkt 31°, entsprechend 84% *Phenol*; *Benzoesäureester*, F. 68°. — Je 10 g der Fraktionen 1—6 (Kp. 180—185—190—195—200—201—205°) wurden in die Arylglykolsäuren übergeführt. Aus 1. u. 2. *Phenoxyessigsäure*, F. 97—99°, aus 4—6) *p-Kresoxyessigsäure*, F. 136° (aus Bzl.); aus 1—6 *o-Kresoxyessigsäure*, F. 151 bis 152° (aus Chlf.). Aus 3—7 (190—195—200—201—205—210°) *Trinitro-m-kresol*, F. 106—107°, aus 5 u. 6), *Dinitro-p-kresol*, F. 84—85° (aus verd. A.) — *Dinitro-p-kresol* durch Erwärmen von p-Kresol mit konz. H_2SO_4, Abkühlen u. Eingießen in 35%ig. HNO_3, Umkrystallisieren aus verd. A. — Aus 9. (Kp. 215—220) u. 10. (Kp. 220—225°) *Tribrom-1,3,5-Xylenol*, F. 163° (aus verd. CH_3OH), aus 8. (210—215°) über das Na-Salz *1,3,5-Xylenol*, F. 64°. Aus 8. u. 9. *Phenylurethan des 1,2,3-Xylenols*, F. 174°. — Aus 9. über das Ba-Salz *p-Äthylphenoxyessigsäure*, Nadeln (aus Lg.), F. 97°; *Ba-Salz*, Blättchen, über das Ag-Salz *1,2,3-Xylenolessigsäure*, F. 186°. — Die Fraktionen $Kp._{14}$ 115—140° wurden über P_2O_5 dest. u. die Dest.-Prodd. über Brom geleitet; es resultierte eine bei 132—142° sd., nach Propylenbromid riechende Substanz, Kp. u. Analyse deuten auf ein Gemisch von $^1/_5$ *Äthylenbromid* u. $^4/_5$ *Propylenbromid*. — Die aus den Fraktionen $Kp._{14}$ 150—155° u. 155—160° ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Lg. umkrystallisiert, mit NaOH umgefällt, dest., als Bzn. u. CCl_4 umkrystallisiert, *β-Naphthol*, F. 122—123°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 137—58. Dresden, Techn. Hochschule.) OSTERTAG.

K. Brüggemann, *Tetralin oder Waschöl.* Auf der Zeche Emscher-Lippe ausgeführte Verss. zeigten, daß die Eigenschaften des Tetralins als Waschöl zum Auswaschen von Bzl. u. Homologen aus Kokereigasen nicht der Art sind, um es dem Teeröl überlegen erscheinen zu lassen. (Glückauf **62**. 714—15. Datteln [Westf.].) BÖRNSTEIN.

J. Gwosdz, *Beachtliche Neuerungen im Betriebe amerikanischer Wassergasanlagen.* Beschreibung von neueren App. u. Arbeitsweisen, die sich in der Praxis bewährt haben. (Wasser u. Gas **16**. 841—47.) SPLITTGERBER.

Maurice Deschiens, *Die Herstellung von Acetylen für chemische Zwecke.* Vf. beschreibt die App. zur Entw. von C_2H_2 im Großen. (Rev. des produits chim. **29**. 397—404.) JUNG.

Gustav Keppeler, *Torfvergasung und Torfverkokung.* Hochmoortorf eignet sich infolge seiner leichten Verbrennlichkeit u. Aschenarmut zur Vergasung im Generator, wo er ein CH_4-reiches Gas von 1200—1400 Wärmeeinheiten zu liefern vermag. — Es wird der Verlauf der Verkohlung beschrieben, die entweder in stehenden Retorten mit *Außenheizung* oder in Öfen mit *Innen*heizung ausgeführt wird. Als Beispiel ersterer Art wird der Wielandtofen, als solches der letzteren der der Generator-A.-G., die nach dem Verf. der Carbozit-Gesellsch. arbeitet, beschrieben. Der dabei erhaltene Torfkoks aus Hochmoortorf zeigt einen Aschengehalt von nur 2—4%, ist sehr arm an S u. P, sehr reaktionsfähig (Entzündungsp. rd. 230°) u. deshalb für metallurg. Zwecke, z. B. Zn-Dest., sehr geeignet. Die Nebenprodd. Essigsäure, Methylalkohol, Aceton sind wegen ihrer geringen Menge ohne Bedeutung. Hauptbedingung für eine

erfolgreiche Torfverkokung ist die Beschaffung genügender Mengen Rohmaterial durch eine gut arbeitende Organisation der Torfgewinnung. (Stahl u. Eisen **46**. 631—35. 742—50. Hannover.) BÖRNSTEIN.

K. Kostrin und **K. Mischtschenko**, *Prüfung der Arbeit von Destillationsbatterien des Nobelschen Systems.* Es werden die Menge, der Wassergehalt, D., Farbe, Gehalt an harzigen Bestandteilen u. Zündpunkt verschiedener Fraktionen bei Dest. des Erdöls in einer Nobelschen Destillationsanlage angegeben. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 516 bis 20. Baku.) BIKERMAN.

Dumanois, *Über den durch die sogenannten Antidetonatoren bewirkten Effekt der Entzündungsverzögerung.* Die Entflammungstemp. eines entzündbaren Gemisches wird durch Antidetonatoren (*Tetraäthylblei*) nicht erhöht, wohl aber wird die Entflammung verzögert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1526—28.) BIKERMAN.

Augustus H. Gill und **Helen Gill**, *Eine vielleicht brauchbare Probe auf die Schlüpfrigkeit von Ölen.* Aus einigen Verss. der Verff. scheint hervorzugehen, daß die Probe von PERROTT (Bulletin **192** des Bureau of Mines) zur Kennzeichnung der Schlüpfrigkeit u. damit der Schmierfähigkeit nutzbar gemacht werden könnte. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 527. Cambridge, Massachussets, Institute of Technology.) HELLER.

W. S. James, *Neue Methode der Flüchtigkeitsbestimmung.* Die übliche Methode zur Flüchtigkeitsbest. von Motorölen durch Dest. eines bestimmten Vol. (z. B. nach ENGLER) entspricht nicht dem Vorgange im Motor, wo kontinuierliche Dest. bei gleichbleibender Temp. stattfindet. Vf. verwendet deshalb einen App., in dem das dauernd zufließende Bzn. den Ringraum zwischen zwei konzentr. Röhren passiert, deren Inneres vom Dampfe einer Heizfl. (W., Bzl., Amylacetat) durchströmt wird, so daß das Öl am Ende seines Weges in einen gasförmigen u. einen fl. gebliebenen Teil zerlegt wird, die getrennt aufgefangen, gekühlt u. gewogen werden. Bei diesem Verf. tritt der Beginn der Verflüchtigung bei einer höheren, das Ende bei einer niedrigeren Temp. ein als bei der alten Dest.-Methode. Da sich dabei eine ziemlich genau lineare Beziehung zwischen Temp. u. Flüchtigkeit, bezw. prozentualem Rückstand ergibt, kann man annehmen, daß der durchschnittliche Kp. des untersuchten Bzn. bei der Temp. liegt, bei der 50% verdampfen u. 50% als fl. Rückstand verbleiben. Unter dieser Annahme u. der Berücksichtigung durchschnittlicher Mol.-Geww. sowie einer Partialdrucktabelle erhält man ein ziemlich genaues Bild von dem Verh. eines Brennstoffs im Motorzylinder. (Oil Gas Journ. **24**. No. 50. 78—80.) BÖRNSTEIN.

Pierre Armand Raymond Gauthier, Frankreich (Seine), *Brennstoffbriketts, die ohne Rauch verbrennen.* In ein Bindemittel, welches aus einer Mischung von Mehl o. dgl. mit Kalk, $CaCO_3$ oder Zement u. einem Farbstoff (Preußischblau, Carmin o. dgl.) besteht, trägt man Kohlenstaub ein, arbeitet die Mischung unter Einleiten von Wasserdampf gut durch, bringt sie in die Brikettpresse u. trocknet die fertigen Briketts während des Abtransportes aus der Presse. (**F. P. 567 924** vom 30/8. 1922, ausg. 12/3. 1924.) OE.

Pierre Armand Raymond Gauthier, Frankreich, *Brennstoffbriketts, die ohne Rauch verbrennen.* Staub aller Art wird mit Hilfe von Mehl oder Stärke enthaltendem anderen Stoff mit $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, Zement usw. u. einem Antisepticum (NaF, CaF_2 o. dgl.) gemischt u. geformt. (**F. P. 30 194** vom 18/10. 1924, ausg. 29/3. 1926. **Zus. zu F. P. 567 924; vorst. Ref.**) KAUSCH.

Kohlenveredlung G. m. b. H., Deutschland, *Trocknen fester Körper, insbesondere Kohle.* Das zu trocknende Gut wird mit dampfbeheizten Wänden in Berührung gebracht u. h. Gase werden durch das Gut hindurchgeleitet. (**F. P. 605 093** vom 28/10. 1925, ausg. 19/5. 1926.) KAUSCH.

Deutsche Luftfilter-Baugesellschaft m. b. H., Berlin, *Anlage zum Trocknen oder Destillieren von Brennstoffen in Drehtrommeln mit Entstaubungsvorrichtung* für

die Abgase, dad. gek., daß als Entstaubungsvorr. ein mit der Drehtrommel verbundenes, aus unverbrennlichen Stoffen bestehendes, sog. tuchfreies Wanderschichtfilter benutzt wird. — Die Leistungsfähigkeit der Trockentrommelanlage wird wesentlich erhöht. (**D. R. P. 408 224** Kl. 82a vom 9/7. 1921, ausg. 25/5. 1926.) OELKER.

Georg Eickemeyer, Pullach b. München, *Torftrocknung*, dad. gek., daß die Kältemenge des unter den Gefrierpunkt abgekühlten Torfes der Anlage durch Übertragung von dem k. Torf auf den Kompressor u. Kondensator der Kälteanlage u. auf das neu zu gefrierende Gut erhalten bleibt, wobei der gefrorene Torf auftaut. — Das Verf. hat den Vorzug, daß nur eine verhältnismäßig geringe Abkühlung der neu eingeführten Torfmasse jeweils durch die Kälteanlage neu erzeugt zu werden braucht. (**D. R. P. 429 968** Kl. 10c vom 10/12. 1924, ausg. 5/6. 1926.) OELKER.

Vorenbusch & Co., G. m. b. H., Dortmund, *Gewinnung schwefelfreien Gases bei der Kohlendestillation* durch Zusatz von Metalloxyden zur Kohle, dad. gek., daß als Metalloxyd Walzensinter verwendet wird. — Der Walzensinter, der in den Eisenwalzwerken oder Hammerwerken entfällt, besteht aus Fe_3O_4, das beim Vergasungsprozeß in Wechselwrkg. mit der Kohle folgende Umsetzungen erleidet:

$$1.\ Fe_3O_4 + 4C = 3Fe + 4CO \qquad 2.\ Fe + S = FeS$$

Da der Walzensinter aschefrei ist, wird auch die Güte des anfallenden Kokses nicht nachteilig beeinflußt. (**D. R. P. 430 904** Kl. 26a vom 29/4. 1924, ausg. 23/6. 1926.) OE.

August Holzhausen, Köln-Deutz, *Nutzbarmachung der aus Schwelöfen mit Außenbeheizung in ununterbrochenem Betrieb abziehenden Dämpfe und Gase*, dad. gek., daß das vor der eigentlichen Schwelung sich bildende u. in bekannter Weise für sich abgeführte Wasserdampf-Gasgemisch zwecks Ausnutzung seiner Wärme u. des Heizwertes der darin enthaltenen Gase einer Verwendungsstelle zugeführt wird, nachdem es mit heißeren Schwelgasen in Wärmeaustausch gebracht u. gegebenenfalls unter Spannung versetzt worden ist. (**D. R. P. 428 914** Kl. 10a vom 2/12. 1921, ausg. 15/5. 1926.) OELKER.

Julius Pintsch Akt.-Ges., Berlin, *Vorrichtung zur Bereitung von Ölgas*, dad. gek., daß für die Beheizung der Retorten oder des Generatorschachtes einer Ölgasanlage die Gase der Warmblaseperiode einer Wassergasanlage verwendet werden. — Bei dieser Arbeitsweise kann reines Ölgas gewonnen werden. (**D. R. P. 430 905** Kl. 26a vom 7/11. 1924, ausg. 23/6. 1926.) OELKER.

Nordgas A.-G., Hamburg, *Vorrichtung zum Erzeugen von Hochdruckacetylen* mit einem mit dem Entwickler kommunizierenden Druckbehälter, dad. gek., daß das W. durch eine Einfüllvorr. (Pumpe) unmittelbar in den Gegendruckbehälter gedrückt wird. — Es wird dadurch unmöglich gemacht, daß Luft in den Gasraum des Entwicklers gelangen u. Gas ins Freie entweichen kann. Eine Explosionsgefahr ist infolgedessen ausgeschlossen. (**D. R. P. 429 426** Kl. 26b vom 19/5. 1923, ausg. 26/5. 1926.) OE.

Edmund Knab, Düsseldorf, *Acetylenentwickler*, dessen Entschlammungsventil durch einen Schwimmer beeinflußt wird, 1. dad. gek., daß der Schwimmer mit dem Ventilkörper teleskopartig verbunden ist. — 2. dad. gek., daß an der Teleskopführung eine Schutzhaube angebracht ist. — Durch die Einrichtung wird bei übermäßig hohem Wasserstand das Ventil durch den Schwimmer selbsttätig gehoben, während bei der Entschlammung das Ventil durch Fußtritt oder Handhebel unabhängig vom Schwimmer gehoben werden kann, also vom Gewicht des Schwimmers entlastet ist. — Durch die Schutzhaube wird eine Verschmutzung der Teleskopführung vermieden. (**D. R. P. 430 228** Kl. 26b vom 6/3. 1925, ausg. 14/6. 1926.) OELKER.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 26. Juli 1926.