Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. Nr. 19. 10. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

I. Shukow, *Physikochemische Arbeiten von L. G. Gurwitsch.* Würdigung der physikal.-chem. Arbeiten des Verstorbenen. (Neftjanoe Chozjajstwo **10.** 794 bis 796.) BIKERMAN.

—, *G. Je. Timofejew.* Lebensbeschreibung u. Bibliographie der Werke des am 23. III. 1881 geborenen u. am 15. II. 1926 gestorbenen Physikochemikers. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2.** Wissenschaftl. Teil. 65—68.) BIKERMAN.

G. J. W. Ferrey, *Chemische Valenztheorien.* Vf. behandelt die Entw. der *Valenztheorie*, FRANKLANDS Substitutionstheorie, WERNERS Annahme der Nebenvalenzen, FRIENDS Hypothese eines Ringsystems in den Kobaltamminen u. die Übertragung der Theorie der Nebenvalenzen auf organ. Doppelbindungen durch THIELE. (Pharmaceutical Journ. **117.** 235—37.) JUNG.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte in Systemen mit Phasen, die durch eine halbdurchlässige Wand getrennt sind.* XVII. (XVI. vgl. S. 1817.) Theoret. Unters. von Dreistoffsystemen mit Dampfphasen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35.** 541—51.) SAHMEN.

Georges Homès, *Über das stabile Gleichgewicht physikalisch-chemischer Systeme.* (Vgl. S. 1113.) Fortsetzung mathemat. Eröterungen im Anschluß an die Thermodynamik von DE DONDER (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180.** 1922; C. **1925.** II. 1122). (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **12.** 20—24.) CASSEL.

Th. de Donder und **G. van Lerberghe**, *Über das Maximum des Fortschritts chemischer Reaktionen im Gaszustand.* Es wird für verschiedene Beispiele auf Grund des Massenwirkungsgesetzes ausgerechnet, welche Anfangskonzz. bei gegebenem Gesamtvol. zur größten Ausbeute an Reaktionsprodd. führen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **12.** 151—62.) CASSEL.

E. Jouguet, *Reaktionsgeschwindigkeit und Thermodynamik. Nachtrag.* Erläuterungen zu den in der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit des Vfs. (Ann. de Physique [10] **5.** 1; C. **1926.** I. 3382) auftretenden Größen: „Konstanten des Potentials" u. „chem. Anteil", welche in der rein thermodynam. Behandlung unbestimmt bleiben. (Ann. de Physique [10] **5.** 470—74.) CASSEL.

G. Prokopowitsch, *Mechanische Modelle der Kinetik chemischer Prozesse.* Man zieht Kugeln aus der Urne heraus; die weißen werden zurückgelegt, die schwarzen durch weiße ersetzt. War die Anzahl der schwarzen Kugeln in der Urne A u. werden pro Zeiteinheit α Kugeln herausgezogen, so ist die Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Rk. mit α/A proportional. Ähnliche Modelle werden für Rkk. höherer Ordnung beschrieben. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2.** Techn. Teil. 81—104.) BKM.

W. Mund und **J. d'Olieslager**, *Die Kinetik der Ozonisierung durch α-Strahlen.* Ein zylindr. Rohr konstanten Querschnitts enthält eine Mischung von Sauerstoff und Emanation. Das eine Rohrende ist durch Hg abgeschlossen, bei dessen Berührung das gebildete O_3 Quecksilberoxydul oder -oxyd bildet, an das andere Ende schließt sich ein Manometer mit H_2SO_4 an. In der Querschicht dx im Abstand x vom Hg sei die Anzahl der in der Zeiteinheit entstehenden Ionenpaare $n\,dx$ u. die Zahl der vorhandenen O_3-Moleküle y, wobei $n = dN/dt$ der Zahl der entstehenden α-Teilchen proportional ist. Der neu erzeugte Ozonüberschuß fließt jeweils durch

Diffusion gegen das Hg hin ab, so daß die Gleichung erfüllt ist: $n\,dy/dN = -D\,d^2y/dx^2$, unter D den Diffusionskoeffizienten verstanden. Wird angenommen, daß die Ozonbildung durch die Beziehung $dy/dN = R - ky$ beherrscht wird, wo die Bildungskonstante R u. die Zerfallskonstante k von der Konz. der Emanation abhängen, so führt die Integration der obigen Diffusionsgleichung unter Berücksichtigung der Randbedingungen zu einem Ausdruck für die Volumänderung in Abhängigkeit von der Zeit, welcher sich experimentell prüfen läßt. Zwei Beobachtungsreihen (eine von 8-tägiger u. eine von 11-tägiger Dauer) werden beschrieben, die sich beide gut durch die entwickelte Theorie wiedergeben lassen. — Die Vff. kommen zu dem Schluß: 1. Bei gegebener Strahlungsintensität bildet sich das Ozon mit konstanter Geschwindigkeit, während es zugleich mit einer seiner Konz. proportionalen Geschwindigkeit zerfällt. 2. Die Geschwindigkeit dieser beiden inversen Vorgänge ist der Strahlungsintensität proportional. 3. Mit jedem Ionenpaar bildet sich ein Ozonmolekül. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **12**. 309—26. Louvain, Univ.) Cassel.

Alfred Schwicker und **Géza Schay**, *Bestimmung des Gleichgewichts der Reaktion* $2\,JO_3' + 10\,Br' + 12\,H^{\cdot} \rightleftharpoons J_2 + 5\,Br_2 + 6\,H_2O$. Nach den beiden von Schulek (Ztschr. f. anal. Ch. **66**. 163; C. **1925**. II. 1702) angegebenen Methoden u. nach der Methode von Rupp (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 16; C. **1918**. I. 570) wird $K = [JO_3']^2 \cdot [Br']^{10} \cdot [H^{\cdot}]^{12}/[J_2] \cdot [Br_2]^5$ bestimmt. Als Mittelwert ergibt sich bei 25° $1{,}6 \cdot 10^{-22}$. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 482—84. Budapest, Chem. Landesinst.) Leszynski.

Walter Müller, *Die Hemmung der Bromwasserstoffbildung durch Jod.* Vf. untersucht nach der von Bodenstein u. Lind (Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 168; C. **1907**. I. 8) benutzten Methode den hemmenden Einfluß des *Jods* auf die *HBr*-B. aus den Elementen bei Tempp. von 305 u. 275°. Als Ofen diente der von Bodenstein u. Plaut (Ztschr. f. physik. Ch. **110**. 399; C. **1924**. II. 1306) angegebene Al-Block mit Bohrungen für die Rk.-Gefäße aus Borosilicatglas. Es ergab sich, daß Jod mit Brom weitgehend *JBr* bildet u. hierdurch die [Br] für die Rk. $Br + H_2 = HBr + H$ vermindert wird. Die B. der Säure wird gehemmt, da die Rk. $H_2 + BrJ = HBr + HJ$ äußerst langsam verläuft. Es wird die Gleichgewichtskonstante der Rk.:

$$Br_2 + J_2 \rightleftharpoons 2\,JBr$$

ermittelt. Bei 300° zerfällt JBr zu 20% in die Elemente. Nach der Näherungsformel des dritten Wärmesatzes errechnet sich bei 300° eine Wärmetönung von + 5000 cal. Eine Zusammenstellung gibt 21 Rkk., die alle am Rk-Verlauf der HBr-B. aus den Elementen in Ggw. von J_2 beteiligt sind. (Ztschr. f. physik. Ch. **123**. 1—27. Berlin, Univ.) Leszynski.

Max Bodenstein und **Albert Schmidt**, *Das Gleichgewicht* $J_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2\,JBr$. Da nach Müller (vorst. Ref.) sich *Brom* u. *Jod* in erheblichem Maße zu *Bromjod* umsetzen, muß die Dissoziation des J_2 durch Zusatz von Br_2 zurückgedrängt werden. Dies ist durch Dampfdichtemessungen nachweisbar. Ein mit reinem J_2, ein mit reinem Br_2 u. ein mit einem Gemisch beider gefülltes Quarzröhrchen mit langem capillarem Stiel werden auf 1495° absol. im elektr. Ofen erhitzt. Bei dieser Temp. war der Druck etwas über 1 Atm. Die Capillaren wurden am Ende aufgeblasen u. nach schnell erfolgtem Druckausgleich wieder zugeschmolzen. Der Inhalt wurde nach der Abkühlung titriert. Für $K = [J_2] \cdot [Br_2]/4\,[JBr]^2$ ergab sich bei 1495° absol. ein Wert 0,093. Nach Müller ergibt sich bei 577,8° absol. ein Wert 0,0130. Innerhalb der diskutierten Fehlermöglichkeiten ist dies eine befriedigende Übereinstimmung. Die Ergebnisse stellen eine unabhängige Bestätigung der Deutung der *HBr*-B. in Ggw. von J_2 durch Müller dar. (Ztschr. f. physik. Ch. **123**. 28—32. Berlin, Univ.) Leszynski.

M. Centnerszwer und **W. Zablocki**, *Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums.* Als Beitrag zur Frage nach der Natur des passiven Zustands des *Al* wird die Lösungs-Geschwindigkeit von techn. Al in Säuren u. Alkalien nach den früher (Centnerszwer u. Straumanis, Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 415; C. **1926**. I. 1925) beschriebenen Methoden

untersucht. Es ergibt sich, daß die Dicke der Oberflächenschicht, welche kontinuierlich in den akt. Metallkern übergeht, 30 bis 80 μ je nach Art der Bearbeitung beträgt. Während der Induktionsperiode wird diese Schicht mit wachsender Geschwindigkeit gelöst. Die Lösungsgeschwindigkeit in *HCl*-Lsgg. ist von der Umrührungsgeschwindigkeit wenig abhängig. Der Temp.-Quotient ist für je 10° 1,7 bis 2,4. Die Geschwindigkeit hängt nicht vom Dissoziationsgrad der Säure ab, sondern wird, wie Verss. mit *HBr*, *HJ*, H_2SO_4, *HCOOH* u. CH_3COOH ergeben, bestimmt durch die Verwandtschaft zwischen Al u. dem Anion der Säure. Bei steigender HCl-Konz. bleibt die Dicke der passiven Schicht unverändert, dagegen steigt die Geschwindigkeitskonstante rapid an. Zusatz von *Chloriden* zur HCl vergrößert die Geschwindigkeit. Das experimentelle Material bestätigt die Anschauung, daß es sich um eine Rk. zwischen den Al-Atomen u. den undissoziierten Säuremolekeln handelt. Im Gegensatz hierzu wird in *Alkali* ein stetige Zunahme der Lösungskonstante bei fortschreitender Verd. beobachtet. Es handelt sich hier also um eine Ionenrk., u. zwar, wie durch Berechnung der Konstante gezeigt werden kann, um die Rk.: $Al + OH' + H_2O = AlO_2' + 3\,H$. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 455—81. Riga, Lettländ. Univ.) Leszynski.

M. Centnerszwer und **H. Bružs**, *Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe.* III. *Geschwindigkeit der Dissoziation des Silbercarbonats.* (II. vgl. S. 323.) Vff. untersuchen die Zers. eines krystallinen u. eines amorphen Ag_2CO_3-Präparats. Die Zers.-Temp. bei 760 mm wird nach der dynam. Methode von Centnerszwer u. Andrussow (Ztschr. f. physik. Ch. **111**. 79; C. **1924**. II. 1568) zu 219° bestimmt. Die Geschwindigkeit wird gasvolumetr. verfolgt. Das krystalline Präparat zersetzt sich nach dem einfachen Schema einer monomolekularen Rk. Zwischen 239,5 u. 252° wurde keine merkbare Zers. des entstandenen Ag_2O festgestellt. Für die Geschwindigkeitskonstante λ ergibt sich die Beziehung: $\log_e \lambda = 0{,}032\,t - 9{,}01$. Der Temp.-Koeffizient ist 2,14 für je 10°, also der n. Wert für chem. Prozesse, die ohne Diffusion verlaufen. Die Zers.-Geschwindigkeit des amorphen Ag_2CO_3 ist kleiner als die des krystallinen Präparats u. nimmt während des Versuchs ab. Die Form der Geschwindigkeitskurve zeigt eine Analogie zu den für den nacheinander folgenden Zerfall radioakt. Stoffe erhaltenen Kurven. Auf diese Analogie fußend wird eine stufenweise Dissoziation des amorphen Ag_2CO_3 unter B. eines Oxycarbonats als Zwischenverb. angenommen. Aus der Kurve ergibt sich die Zerfallskonstante λ_1 der ersten Rk.-Stufe zu 0,045/min., die der zweiten λ_2 zu 0,016/min. Bei 233°, 253 u. 260° wird der Einfluß einer Unterbrechung der Rk. nach partieller Zers. untersucht: Nach der Abkühlung beginnt bei Wiederholung des Vers. das amorphe Ag_2CO_3 wiederum mit maximaler Geschwindigkeit zu zerfallen; es muß also eine Rückbildung des Carbonats aus dem hypothetischen Oxycarbonat während der Unterbrechung angenommen werden. Eine vorhergehende Erhitzung auf eine Temp. unterhalb der Zers.-Temp. übt keinen wesentlichen Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Zers. aus; die erste Zerfallsstufe findet also nicht schon unterhalb der Dissoziationstemp. statt. Der Temp.-Koeffizient der Dissoziationsgeschwindigkeit des amorphen Präparats ist zwischen 245 u. 260° negativ. Vff. bestimmen die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung des Ag_2O u. CO_2; die Geschwindigkeit dieser Rk. weist in einem Intervall zwischen 160 u. 200° ein Maximum auf. (Ztschr. f. physik. Ch. **123**. 111 bis 126.) Leszynski.

M. Centnerszwer und **A. Awerbuch**, *Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe.* IV. *Geschwindigkeit der Dissoziation des Bleicarbonats.* (III. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen den Zerfall eines aus Bleiacetatlsg. durch Einleiten von CO_2 bei 40° gewonnenen $PbCO_3$-Präparats mit einem W.-Gehalt von 0,61%. Vff. geben in Kurven den zeitlichen Verlauf der Zerfallsgeschwindigkeit bei 272, 276 u. 282°. Die Geschwindigkeit steigt zunächst, erreicht nach etwa 7 Min. ein Maximum u. fällt dann logarithm. ab. Die Induktionsperiode ist im Gegensatz zu der beim $CdCO_3$ (vgl. II. Mitt.) kurz u. ziemlich konstant. Die Induktionsperiode wird wie beim $CdCO_3$ durch Zerlegung

der Rk. in zwei Teilprozesse erklärt: — 1. eine Umwandlung, — 2. die Dissoziation. Der zweite Teilprozeß ist durch eine Rk.-Gleichung 1. Ordnung darstellbar. Die Konstante der 1. Rk. ist von der Temp. unabhängig. Die Dissoziationsgeschwindigkeit zeigt einen auffallend kleinen Temp.-Koeffizienten. Das allerdings noch spärliche Material führt zu Werten von 1,05 für 10° Temp.-Erhöhung. Anwesenheit von W.-Spuren beschleunigt die Dissoziation. (Ztschr. f. physik. Ch. **123**. 127—33. Riga, Lettländ. Univ.) LESZYNSKI.

G. Muchin, R. Ginsburg und **Ch. Moissejewa**, *Chemische Kinetik in Lösungsmittelgemischen.* III. *Die Reaktionen zwischen Benzylbromid, Pyridin und Triäthylamin.* (II. vgl. MUCHIN, KRIVOBABKO, Journ. Chimique de l'Ukraïne **1**. 448; C. **1926**. I. 564.) Die Geschwindigkeit der Anlagerung von Benzylbromid an Pyridin bezw. Triäthylamin wurde in reinen u. gemischten Lösungsmm. bei 29 u. 45° bestimmt. Die Anfangskonz. der Reaktionskomponenten war stets 0,25 Mol/l, die Geschwindigkeitskonstante K wurde nach der bimolekularen Formel berechnet, Zeit in Minuten, Konz. in Mol/l. In den nachstehenden Tabellen bedeutet C die Gew.-% des ersten Stoffes im Gemisch, K_a die nach der Mischungsregel berechnete Geschwindigkeitskonstante. Die Zahlen der Tabelle sind noch mit 10^{-3} zu multiplizieren.

$C_5H_5N + C_6H_5 \cdot CH_2Br$

C	100	90	75	50	25	10	0	
Bzl. + A.	0,75	3,2	6,5	11,3	14,7	16,3	17,0	K
(29°)	—	2,35	4,8	8,87	12,9	15,4	—	K_a
Bzl. + A.	2,26	12,5	25,0	36,9	48,3	53,5	56,7	K
(45°)	—	7,7	15,5	29,5	43,0	51,0	—	K_a
Bzl. + $C_6H_5NO_2$	0,75	1,8	4,2	9,2	15,3	23,8	32,3	K
(29°)	—	3,9	8,7	16,6	24,6	29,4	—	K_a
Bzl. + $C_6H_5NO_2$	2,26	6,4	12,6	28,0	50,0	58,0	63,5	K
(45°)	—	6,6	17,6	32,9	48,2	57,4	—	K_a

$(C_2H_5)_3N + C_6H_5 \cdot CH_2Br$

C	100	90	75	50	25	10	0	
Bzl. + A.	3,72	13,1	23,3	34,2	40,8	41,2	39,0	K
(29°)	—	7,2	12,5	21,4	30,2	35,4	—	K_a
Bzl. + A.	9,2	40,0	76,1	106,0	123,0	127,0	127,5	K
(45°)	—	20,5	38,0	68,0	97,0	115,0	—	K_a
Bzl. + $C_6H_5NO_2$	3,72	12,0	25,9	61,6	114,7	147,7	171,7	K
(29°)	—	20,5	45,7	87,7	129,7	154,9	—	K_a
Bzl. + $C_6H_5NO_2$	9,18	25,0	52,0	108,0	210,0	300,0	369,3	K
(45°)	—	37,7	99,2	189,2	280,0	327,9	—	K_a

Die Konzentrationsabhängigkeit von K u. K_α läßt die Existenz einer Verb. zwischen den Komponenten des Lösungsm. nicht erkennen, entgegen der Behauptung von MC COMBIE, ROBERTS u. SCARBOROUGH (Journ. Chem. Soc. London **127**. 753; C. **1925**. II. 1), deren Beweisführung nicht überzeugend ist. Dagegen nehmen Vff. an, daß Nitrobenzol mit Aminen sehr reaktionsfähige Solvate bildet, deren Zers. durch Bzl. die Ursache der starken hemmenden Wrkg. des Bzl. ist; es bleiben ja alle K in benzolhaltigen Gemischen hinter den K_a zurück. Die K sind in alkoholhaltigen Gemischen größer, als die K_a, weil Bzl. die Dissoziation der mehrfachen A.-Moll. bewirkt, u. weil der monomolekulare A. ein aktiveres Lösungsm. ist, als der assoziierte. Die Temperaturabhängigkeit von K u. K_a bestätigt diese Erklärungen. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Wissenschaftl. Teil. 136—52. Charkow, Inst. f. angew. Chemie.) BKM.

J. Arvid Hedvall, *Über die physikalisch-chemischen Prozesse beim Zusammenbacken von ungeschmolzenen Pulvern.* Vf. untersucht Art u. Wirkungsweise der Faktoren, die ein Zusammenbacken in *festen Pulvern* vor dem Auftreten geschmolzener Phasen bewirken. Es wird der Einfluß von Erhitzungs-Temp. u. -Dauer, Korngröße, Kornform, Pressungsgrad u. chem. Rkk. untersucht. Als Versuchsmaterial dienen Pastillen aus synthet. u. mineral. *Eisenoxydul* u. *Eisenoxyduloxyd.* Zur Messung des Einflusses chem. Rkk. wurden die Präparate in oxydierender oder reduzierender Atmosphäre oder mit beigemengtem *CaO* oder SiO_2 erhitzt. Als meßbare Größen wurden die Bruchfestigkeit gegen Druck u. die Verkleinerung des Durchmessers der Pastillen verfolgt. Die Form der Festigkeits- u. Schwindungskurven kann nicht durch bloßes Schrumpfen der Körner erklärt werden. In Übereinstimmung mit der metallograph. Erfahrung lassen sich die Ergebnisse durch die Annahme erklären, daß unterhalb einer bestimmten Temp. Schrumpfungskräfte, oberhalb dieser Temp. aber auch Rekrystallisationserscheinungen einwirken. Das Temp.-Gebiet, in dem die Festigkeitskurve steil anzusteigen beginnt, ist mit dem identisch, in dem ein zweites Gebiet starker Schwindung einsetzt, u. fällt mit der Rekrystallisationstemp. des betreffenden Stoffes zusammen. Erhitzungsdauer, Korngröße, Kornform u. Pressungsgrad zeigen den zu erwartenden Einfluß, der besonders bei niedrigen Tempp. u. im Gebiete der Rekrystallisation deutlich wird. Aus den Kurven geht hervor, daß auch nur sehr schwach gepreßte Pastillen nach halbstündigem Erhitzen bedeutende Festigkeiten aufweisen. Die Wirksamkeit der physikal. Faktoren wird verstärkt, wenn bei der Erhitzung chem. Rkk. verlaufen. Es wird gezeigt, daß die techn. wichtigen Rkk. $2\,Fe_3O_4 + {}^1/_2\,O_2 = 3\,Fe_2O_3$ u. $3\,Fe_2O_3 + CO = 2\,Fe_3O_4 + CO_2$ die Festigkeit bedeutend vermehren. Die bei der Reduktion stärkere Schwindung des Fe_2O_3 gegenüber der bei einfachem Erhitzen kann, wie durch DD.-Beststt gezeigt wird, nicht durch das kleinere Molekularvolumen des Fe_3O_4 gedeutet werden. Diese Ergebnisse, die auch für das Gröndahlsche Brikettierungsverf. von *Magnetitschliech* von Bedeutung sind, bilden die Grundlage eines neuen Verf., *Eisenglanzschliech* durch Reduktion mit Gichtgasen zu agglomerieren. Vf. studiert den Verlauf der Reduktion des Fe_2O_3 in verschieden zusammengesetzten Reduktionsgasen ($CO + CO_2$). Höhere Intensität der Rkk. vergrößert Verfestigungs- u. Schwindungseffekte. Auch die Rkk. mit beigemengtem CaO oder SiO_2 wirken festigkeitserhöhend. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um die Rkk.:

$$FeO \cdot Fe_2O_3 + SiO_2 = FeO \cdot SiO_2 + Fe_2O_3$$

$$\text{und} \quad FeO \cdot Fe_2O_3 + CaO = CaO \cdot Fe_2O_3 + FeO.$$

Gefälltes SiO_2 wirkt stärker als glasiges. Die sehr kräftige Einw. der Rkk. auch bei niedriger Temp. lassen sie als wirkliche „Platzwechselrkk." erkennen. (Ztschr. f. physik. Ch. **123.** 33—85. Orebo, Techn. Schule.) Leszynski.

F. Wratschko, *Zahlenmäßige Beziehungen zwischen der Dichte und der chemischen Konstitution flüssiger Stoffe.* (Vgl. S. 1610.) Formel 13. wird berichtigt u. lautet:

$$t_F = \frac{10^4\,M - 146\,680 - 46\,320\,n + c\,(15\,383 - 18n + 6c)}{42\,n + 133 - 14\,c} \qquad 13.$$

u. vereinfacht:

$$t_F = \frac{3{,}10^4\,M - (16\,n^2 + 123\,549\,n + 470\,798}{112\,n + 427} \qquad 13\,a.$$

Formel 10 vereinfacht:

$$d\,\frac{t}{4}\,\frac{M}{5{,}35\,n + 24{,}02 - p\left(1{,}85 + \frac{5\,n}{10^3}\right)} - \frac{7\,t}{10} \qquad 10.$$

In Tabelle IV. ist $D = 0{,}77\,^2/_0$ statt $0{,}72\,^2/_0$ für $C_{13}H_{28}$, in Tabelle V. statt C_1H_{32}: $C_{15}H_{32}$ zu setzen. In der Zusammenfassung sind unter 3 die Worte „und die Alkene" zu streichen. (Pharm. Presse **31.** 297.) Rojahn.

H. G. Grimm, *Die Kurven der Ionengrößen, der Atomvolumina, der Atomgrößen und die empirischen Tatsachen.* 10. Mitt. *über Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen.* (9. vgl. S. 330.) Vf. sucht den Nachweis zu führen, daß der Gang zahlreicher physikal. Eigenschaften von Verbb. u. Elementen maßgebend durch den Gang der Ionengrößen beeinflußt wird. An Hand eines größeren tabellar. u. graph. gebrachten Materials zeigt Vf., daß in den Vertikalreihen des period. Systemes der Gang der Mol.-Voll. bezw. der Gitterabstände u. zahlreicher anderer physikal. Eigenschaften von freien wie gebundenen Ionen, von isolierten Atomen, unpolar gebundenen Atomen u. kondensierten Elementen derselbe ist wie der der entsprechenden Ionengrößen. Bei Betrachtung des Überganges von einem Ion zu einem anderen derselben Gruppe erweist es sich als zweckmäßig, diesen Vorgang in mehrere Stufen zu zerlegen, bei denen die einzelnen Faktoren n, Z u. s möglichst nacheinander geändert werden. Der Ansatz einer Schale von 8 Elektronen über einer solchen mit 2, 8, 18 oder 32 Elektronen hat einen Zuwachs $\Delta = n^2/(Z - s)$ des Ionenradius um ca. 0,2—0,3·10^{-8} cm zur Folge. Diese Zunahme beruht darauf, daß n^2 rascher wächst als $Z - s$. Die Zerlegung erfolgt in zwei Schritten derart, daß man zuerst Z, dann n u. s wachsen läßt. Der Ansatz einer Schale mit 18 Elektronen über einer solchen mit 8, 18 oder 32 Elektronen hat einen Zuwachs des Ionenradius um ca. 0,1—0,15·10^{-8} cm zur Folge. Daß die Zunahme geringer wie im ersten Falle ist, beruht darauf, daß der Anwachs von $Z - s$ bei Ausbildung einer 8-Schale ca. 3, bei Ausbildung einer 18-Schale ca. 7 Einheiten beträgt. Der Übergang von einem Ion mit 8 Außenelektronen zu einem Ion mit 18 u. gleichem n_{max} hat einen Abfall der Ionengrößen um ca. 0,15·10^{-8} cm zur Folge, Nigglis „Rekurrenzerscheinung" (vgl. Ztschr. f. Krystallogr. **56**. 12. 167; C. **1921**. III. 833. 834). Der Abfall beruht darauf, daß bei konstantem n^2 die effektive Kernladung $Z - s$ wächst. Die Zerlegung erfolgt in zwei Schritten so, daß erst Z, dann s geändert wird. Der Übergang von einem Ion mit 18 Außenelektronen zu einem solchen mit 32 hat ebenfalls einen Größenabfall zur Folge, einerlei, ob die Umbildung in der äußeren Schale oder im Inneren erfolgt. Wenn der Ansatz einer Schale von 8 Elektronen einhergeht mit der Umwandlung der darunter liegenden 8-Schale in eine 18-Schale, so findet ein Zuwachs der Ionengröße um ca. 0,1—0,15·10^{-8} statt. Die Zerlegung erfolgt in vier Schritten, bei denen nacheinander Z, s, Z, sowie n u. s geändert werden. Der nur mäßige Anstieg der Ionengröße kommt so zustande, daß der große Zuwachs bei Ansatz einer 8-Schale zum Teil durch den Abfall bei Umbildung der 8- zur 18-Schale teilweise kompensiert wird. Wenn der Ansatz einer Schale von 8 Elektronen einhergeht mit der Umwandlung der darunter liegenden 8-Schale in eine 32-Schale, so bleibt die Ionengröße annähernd konstant. Ebenfalls ändert sich die Ionengröße sehr wenig, wenn der Ansatz einer Schale von 18 Elektronen einhergeht mit der Umwandlung der darunter liegenden 18-Schale in eine 32-Schale. Die auch hier stattfindende Kompensation ist die Ursache der „Lanthanidenkontraktion" von V. M. Goldschmidt (vgl. Goldschmidt, Ulrich u. Barth, Norske Videnskaps Akademi i. Oslo I. Matem.-Naturvid. Kl. **1925**. N 5 u. Goldschmidt, Barth u. Lunde, **1925**. N 7; C. **1925**. II. 448. 1127). Geht der Ansatz einer 8-Schale einher mit der Umwandlung von zwei verschiedenen Schalen, u. zwar mit der Umbildung einer 8- zur 18- u. einer 18- zur 32-Schale, dann wird der Radienzuwachs für den Aufbau der 8-Schale großenteils aufgehoben durch den zweimaligen Radienabfall bei den Umbildungen. Das gleiche ist der Fall, wenn die Auffüllungen 8—18 u. 8—32 in derselben Schale stattfinden.

Vf. diskutiert die physikal. Bedeutung der Kurve der At.-Voll. von Loth. Meyer. Zur Orientierung über den Gang der Atomgrößen werden die Ionisierungsarbeiten der Elementatome benutzt. Man muß nach Vf. schließen, daß bei Metallen sowie bei isolierten Atomen die Größe der Atomrümpfe maßgebend die Dimensionen der isolierten wie der metall. gebundenen Atome selbst (Atomrümpfe plus Valenzelektronen)

beeinflußt; bei unpolar gebundenen Atomen einschließlich der Metalloidmoll. muß angenommen werden, daß die Abstufung der Ionengrößen durch den unpolaren Bildungsprozeß nicht völlig verdeckt wird. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 177—216. Würzburg, Univ.) Ulmann.

G. Muchin, G. Faerman, I. Dolgopolski und **L. Lewin**, *Diffusionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel.* Ein Teil der Unters. ist bereits nach Ztschr. f. physik. Ch. auf S. 690 referiert. Nachzutragen ist: Es wurde noch die Diffusion von *Äthylenbromid* u. CCl_4 in *A.*, *Bzl.* u. *Chlf.*, sowie in 50%ig. A.-Bzl. u. 50%ig. A. + Chlf. gemessen. Nur im letzteren Gemisch wurde (für Äthylenbromid) eine angenäherte Proportionalität des Diffusionskoeffizienten mit der Fluidität, beobachtet, sonst wird die Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit beim Übergang von einem Lösungsm. zu einem anderen offenbar nicht nur durch ihre Viscosität bestimmt. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Wissenschaftl. Teil. 153—57. Charkow, Inst. f. angew. Chemie.) Bikerman.

Walther Gerlach, *Eiseneinkrystalle.* Vf. gibt die ausführliche Darst. der magnetometr. u. ballist. Unterss. des magnet. Verh. großer, stabförmiger *Fe-Einkrystalle*, deren Ergebnisse im wesentlichen schon mitgeteilt wurden (Physikal. Ztschr. **26**. 914; C. **1926**. I. 1770). Eine Diskussion der Verss. u. ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren führt zu dem Schluß, daß das anomale magnet. Verh. nicht an den Einkrystall als solchen gebunden ist, sondern auf der Ausbildung von Elementarmagneten beruht. Es sind zwei charakterist. Magnetisierungsvorgänge zu unterscheiden. Der eine ist der bei Einkrystallen gegebene, der andere ist charakterisiert durch das völlige Fehlen der magnet. Elementarkörper, welche erst durch das Feld gebildet werden müssen. Die gewöhnlichen Magnetisierungskurven kommen durch Mittelung der beiden Zustände zustande. (Ztschr. f. Physik **38**. 828—40. Tübingen, Physik. Inst.) Leszynski.

I. Ponomarew, *Untersuchungen des glasigen Zustands durch Zwangskrystallisation.* Jedes Glas kann durch langsames Abkühlen zur Krystallisation gebracht werden. Diese Zwangskrystallisation kann dadurch hervorgerufen werden, daß man während längerer Zeit in dem Glas ein Temperaturgefälle aufrecht erhält, wodurch an einem Punkt die Krystallisationsgeschwindigkeit ihr Maximum erreicht. Die Best. des F. erfolgt ebenfalls durch Einhalten eines Temperaturgefälles, bis sich Krystalle bilden, dann wird die Temp. erhöht, wodurch ein Teil der Krystalle am heißen Ende schm. u. sich eine scharfe Grenze zwischen der fl. Phase u. den Krystallen bildet. Die Dauer bis zur Einstellung des Gleichgewichts beträgt $^1/_2$—2 Stdn. Die Temp. wird an der Grenze der beiden Phasen durch ein Thermoelement auf $\pm 5^0$ genau gemessen. Das System $Na_2O \cdot 2B_2O_3$-$3CaO \cdot P_2O_5$ zeigt bei 20 Mol-% $3CaO \cdot P_2O_5$ bei 475° ein Minimum. Schmelzen bis 10% $3CaO \cdot P_2O_5$ waren durchsichtig u. dünnfl., über 10% milchig trübe u. zähe. Das System $Na_2O \cdot 2B_2O_3$-Al_2O_3 hat bei 400° mit 5% Al_2O_3 ein Minimum, dann steigt die Temp. zu einem flachen Maximum zwischen 618 u. 640°, um wieder zu fallen. Eine Schmelze mit 50 Mol-% Al_2O_3 brauchte 20 Stdn., um homogen zu werden. Das Glas ist gegen W. u. Säuren beständig. Im System $Na_2O \cdot 2B_2O_3$-MgO ist bei 595° mit 20 Mol-% MgO ein Minimum. Zwischen 5 u. 10% ist ein Maximum möglich. Der Ausdehnungskoeffizient der Gläser ist höher als derjenige des vorigen Systems. In dem System $Na_2O \cdot 2B_2O_3$-CaO wird durch den Zusatz von CaO der F. langsam bis 675° bei 12,5 Mol-% CaO gesenkt, dann erfolgt rasches Steigen des F. Die Kurve des Systems $Na_2O \cdot 2B_2O_3$-ZnO zeigt ein Minimum bei 643° u. 20 Mol-% ZnO, darauf folgt ein allmähliches unregelmäßiges Steigen mit unklaren Knickungen zwischen 25 u. 30 Mol-% ZnO bei etwa 680°. Die Kurve im System $Na_2O \cdot 2B_2O_3$-PbO zeigt zwei Minima bei 5 Mol-% PbO u. 682° u. bei 12% PbO u. 679°, dazwischen ein Maximum bei 10 Mol-% PbO u. 723°, welches einer Verb., $PbO \cdot 9Na_2O \cdot 18B_2O_3$ entspricht. Anwendung dieser Ergebnisse auf die Glasindustrie. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 281—90. Tomsk, Technol. Inst.) Enszlin.

H. v. Halban und **J. Eisenbrand**, *Zur Frage der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in verdünnten Elektrolytlösungen.* Suhrmann u. Huppert (Ztschr. f. physik. Ch. **116**. 319; C. **1926**. I. 18) waren zu dem Schluß gekommen, daß das Beersche Gesetz in hochverdünnten Lsgg. von Kaliumnitrat in W. u. von Salicylsäure in A. seine Gültigkeit verliere. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den bisherigen Erfahrungen u. Anschauungen, nach denen das Beersche Gesetz ein Grenzgesetz für verd. Lsgg. sein sollte. Insbesondere sind die Ergebnisse der genannten Autoren völlig unvereinbar mit denen von v. Halban u. Ebert (Ztschr. f. physik. Ch. **112**. 321; C. **1924**. II. 2635) für Kaliumnitrat. Die Vff. unternehmen daher eine Wiederholung der lichtelektr. Messungen an *Kaliumnitrat* u. *Salicylsäure.* Abgesehen von einer geringen Abnahme des molekularen Extinktionskoeffizienten der Salicylsäure mit steigender Verdünnung erweist sich das Beersche Gesetz als gültig. Die Abweichung läßt sich auf die elektrolyt. Dissoziation zurückführen. Die Ergebnisse der eingangs genannten Autoren beruhen auf Versuchsfehlern. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 337—48.) Cassel.

John Mc Aulay, *Beeinflussung der Löslichkeiten von Salzen im Wasser durch Hinzufügen von Nichtelektrolyten zur Lösung.* Im Anschluß an die Arbeiten von Debye u. anderen über die interionen Kräfte in Lsgg. betrachtet Vf. die Einw. von Nichtelektrolyten, wie *A.* u. *Aceton*, auf Salzlsgg. Vf. gibt zunächst an, auf welche Weise man solche Kräfte berechnen kann u. wie ihre Entstehung zu deuten ist. Die Abnahme der Löslichkeit wird von dem Vf. stets auf eine Veränderung der DE., durch den Zusatz eines Nichtelektrolyten bewirkt, zurückgeführt. Die Werte für *a*, den mittleren Ionenradius, werden in A. an den *Perchloraten des K, Rb* u. *Cs* bestimmt; zusammen mit der bekannten Löslichkeit dieser Salze, kann die DE. des benutzten Gemisches ermittelt werden, oder aus der DE. die Löslichkeit, vorausgesetzt, daß die Löslichkeitskurve der Salze bekannt ist. Es kann ferner mit Hilfe des Wertes für *a* bei gegebener DE. die Löslichkeit ermittelt werden. Es wird ferner gezeigt, daß die Beststt. nicht nur an swl. Salzen auszuführen sind, sondern auch an ll., wie z. B. NaCl. Aus Arbeiten früherer Forscher werden die Werte für die Löslichkeiten in Aceton entnommen. Die Werte für *a* sind von denen des A. verschieden, worin dieser Unterschied besteht, konnte nicht festgestellt werden. Kurven werden angegeben, die die Verteilung von W. u. A. in unmittelbarer Nähe des Ions anzeigen. (Journ. Physical Chem. **30**. 1202—08. Zürich, Polytechnikum.) Haase.

Theo Disselkamp, *Über die Löslichkeit in binären Flüssigkeitsgemischen.* Nach der von Plenger (Ztschr. f. physik. Ch. **26**. 167; C. **1925**. I. 2206) angegebenen Methode wird die Löslichkeit des *Anthracens* in Gemischen von *Aceton-A.* zwischen 50 u. 100°, von *Bzl.-A.* zwischen 45 u. 105°, von *Schwefelkohlenstoff-A.* zwischen 40 u. 90°, von *Tetrachlorkohlenstoff-Toluol* zwischen 40 u. 100°, von Tetrachlorkohlenstoff-Schwefelkohlenstoff zwischen 35 u. 90°, von Aceton-Schwefelkohlenstoff zwischen 35 u. 80°, von *Toluol-Chlf.* zwischen 40 u. 80°, von *Toluol-Bzl.* zwischen 40 u. 90°, von Toluol-Schwefelkohlenstoff zwischen 40 u. 85°, von *Bzl.-Chlf.* zwischen 50 u. 100° u. von Bzl.-Schwefelkohlenstoff zwischen 40 u. 85° untersucht. Die von Skirrow (Ztschr. f. physik. Ch. **41**. 139; C. **1902**. II. 422) für die Löslichkeit von Gasen in binären Flüssigkeitsgemischen gefundene Beziehung zwischen Oberflächenspannung u. Löslichkeit besteht für die Löslichkeit des Anthracens nicht. Wenn die Gemische keine anomalen Fll. (Säuren, Alkohole) enthalten, ist die Löslichkeitskurve des Anthracens der Dampfdruckkurve analog. Dies stützt die Theorie Dolezaleks, nach der Abweichungen von dem nach der Mischungsregel berechneten Dampfdruck durch Dissoziation bezw. Verb.-B. erklärt werden. Bei einer bestimmten Temp. ist für Gemische n. Fll. die Dampfdruckänderung proportional der Löslichkeitsänderung, so daß die eine Größe aus der anderen berechnet werden kann. Für Gemische, die anomale Fll. enthalten, weichen Löslichkeitskurve u. Dampfdruckkurve stark voneinander ab; hier sind die

Verhältnisse so verwickelt, daß eine Prüfung der Theorie Dolezaleks nicht möglich ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **123**. 99—110. Münster i. W., Physik. Inst.) Leszynski.

Simon Klosky und **Leo Woo**, *Löslichkeit von Silberoxyd (in Mischungen von Wasser und Alkohol bei 25°)*. Die Reinigung des zur Unters. benutzten Ag_2O u. des A. wird eingehend beschrieben. Die Beststt. der Löslichkeit wurden bei 25° im Thermostaten unter 10-std. Rühren u. darauf folgenden Filtrieren vorgenommen. Das Filtrat wurde mit wenig KCl versetzt u. die entstehende Trübung mit einer entsprechend hergestellten, auch A.-haltigen Standardlsg. verglichen. Die Löslichkeit sinkt mit dem Zusatz des A. von 26,2 mg auf 9,1 mg bei Anwesenheit von 91,5 Gewichts-% A. (Journ. Physical. Chem. **30**. 1179—80. Catholic Univ. of America.) Haase.

J. J. van Laar, *Über Grenzfälle bei Phasengleichgewichten*. Physikal.-mathemat. Vf. behandelt 1. zwei Flüssigkeitsschichten (W. u. Ä.), 2. feste Lsgg. (Mischkrystalle) beim Gefrieren (das „süße" Eis). (Chem. Weekblad **23**. 416—18. Tavel sur Clarens.) K. Wolf.

Rowland Marcus Woodman, *Das System Wasser-Essigsäure-Toluol: Dreiecksdiagramme bei 25°, mit Dichten und Viscositäten der Schichten*. Da bereits Unterss. gemacht worden waren an Systemen, die aus einem in zwei nicht mischbaren Lösungsmm. l. Stoff bestanden, versuchte Vf. die Verhältnisse, die herrschen, wenn es sich um ein System handelt, in dem der zur Unters. gelangende Stoff in beiden Komponenten l. ist, aber die Komponenten ihrerseits auch mischbar sind. Zu diesem Zwecke nahm er reinsten Eg. (98,9%), reines W. u. Toluol. Die Beststt. wurden in einem Thermostaten bei 25° gemacht durch Hinzufügen der Eg. aus einer Bürette zu einem bekannten W.-Toluol-Gemisch, bis auch bei längerem Schütteln eine Trübung verblieb. Das Zutropfen geschah in sehr langsamer Weise, wodurch eine Genauigkeit von 0,5% erzielt wurde. Die erhaltenen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt, aus der man ersieht, daß der krit. Punkt nach der Toluolseite zu liegt, u. daß mit Zunahme der Eg.-Konz. in der wss. Phase eine gewisse Unsicherheit auftritt. Die DD. der Lsgg. wurden mit dem Pyknometer, die Viscositäten der Schichten in bekannter Weise gemessen. (Journ. Physical Chem. **30**. 1283—86. Cambridge, England, School of Agricult.) Haase.

Yukichi Osaka und **Ryohei Inouye**, *Das System: Wasser und die Nitrate und Sulfate von Ammonium und Kalium bei 25°*. In dem System:

$$K_2SO_4 + 2(NH_4)NO_3 \rightleftharpoons 2KNO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

treten bei 25° folgende Arten von Mischkrystallen auf: I. $(K,NH_4)_2SO_4$ in lückenloser Reihe; II. $(K,NH_4)_2(NO_3)_2$ in 2 durch eine Mischungslücke zwischen 35 u. 84,4 Mol.-% KNO_3 getrennten Reihen, die mit α u. β bezeichnet werden; III. $(K,NH_4)_2 \cdot 0{,}5SO_4 \cdot 0{,}5(NO_3)_2$; IV. $(K,NH_4)_2 \cdot 0{,}4SO_4 \cdot 0{,}6(NO_3)_2$; der Höchstgehalt an Kalium beträgt in III. 40 u. in IV. 13,5 Mol.-%. Es treten 7 verschiedene fl. Lsgg. auf, denen je 2 Arten von Mischkrystallen zuzuordnen sind; u. zwar kommen miteinander vor: I + II β, I + III, II β + III, III + IV, III + II α, IV + II α, II α + II β. Drückt man die Zus. einer Phase durch die Formel aus: $100\ mH_2O \cdot xK_2(100\text{-}x)(NH_4)_2 \cdot ySO_4(100\text{-}y)(NO_3)_2$, so ergibt sich für die Zus. der Lsg. in den 3 Tripelpunkten folgende Tabelle:

Flüssige Phase			Feste Phase
x	y	m	
23,51	18,53	6,03	I + III + II β
18,4	5,9	3,5	III + II α + II β
10	8	4	III + II α + IV

(Proc. Imp. Acad. Tokyo **2**. 5—6. Kyoto, Kais. Univ.) Heimann.

Tom. Barth und **Gulbrand Lunde**, *Beiträge zur Kenntnis der Mischkrystalle*. (Vgl. Norsk. geol. Tidsskrift **8**; C. **1926**. I. 3208.) Vff. finden, daß die Differenzen der Gitterkonstanten bei den Halogeniden der einwertigen Schwermetalle erheblich

größer sein können als bei den Alkalihalogeniden, u. daß trotzdem eine lückenlose Mischungsreihe vorliegen kann, *CuJ—AgJ*, *AgBr—AgJ*, *TlBr—TlJ*. Das umfassende Versuchsmaterial wird tabellar. gebracht. In keinem Falle ließen sich Interferenzen feststellen, die von einer „normalen" Verteilung der Komponenten im Sinne Tammanns gefordert werden müßten. In vielen Fällen lassen sich, wie Vff. finden, die Gitterkonstanten nicht nach Grimm u. Herzfeld (Ztschr. f. Physik **16**. 77; C. **1923**. III. 333) berechnen; so nicht bei *γ Fe—C*, *KBr—KJ*, *RbCl—CsCl*, *TlCl—TlJ*, *TlBr—TlJ* u. mehreren anderen Paaren. Die Gitterkonstanten instabiler Typen kann man durch Extrapolation nach Unters. von Mischkrystallen von Verbb. verschiedener Gittertypen berechnen. — Durch Betrachtung der Farbeffekte in Mischkrystallreihen läßt sich ein Bild über die gegenseitige Beeinflussung der Ionen bei der Mischkrystallbildung gewinnen. Die Farben der Mischkrystalle von CuJ—AgJ, AgBr—AgJ u. TlBr—TlJ sind durchweg tiefer, als es die Farben der reinen Komponenten hätten erwarten lassen. — *AgJ*, auch natürliche Krystalle, zeigen bei der Röntgenaufnahme sowohl die Linien des Wurzit- als auch die des Zinkblendetyps. CuJ—AgJ bilden eine lückenlose Reihe im Zinkblendetypus, die Mischkrystalle werden durch Fällung erhalten. *CuBr—AgBr* u. *CuCl—AgCl* zeigen nur eine äußerst geringe Mischbarkeit. AgBr—AgJ bilden Mischkrystalle bei Fällung, die, von 0—50% AgJ enthaltend, im NaCl-Typus des AgBr krystallisieren. Bei 75—90% AgJ entsteht durch Fällung ein Gemisch von AgBr-reichen Krystallen im NaCl-Typus u. AgJ-reichen im Zinkblende- u. Wurzittypus. Es liegt demnach hier Isotrimorphie vor. AgCl vermag bis zur 13% in das ZnS-Gitter des AgJ einzugehen. Krystallstrukturbest. der kub. Modifikation des *TlJ* ergab CsCl-Typus mit den Positionen: $Tl^{\cdot}$ (000), J' ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) u. einer Kantenlänge des Elementarwürfels $a_0 = 4{,}176$ Å; D = 7,45. TlBr—TlJ bilden eine lückenlose Mischkrystallreihe im CsCl-Typus, sie lassen sich durch Fällung u. Tempern darstellen. Die Gitterkonstanten der Mischkrystalle mit wenig TlBr sind größer als die des TlJ. TlCl erhöht ebenfalls die Gitterkonstante des reinen TlJ. AgBr vermag in geringen Mengen TlBr aufzunehmen. — Die Doppelsalze *2 AgBr·3 TlBr* u. *2 AgCl·3 TlCl* werden von Vff. näher untersucht; sie besitzen die gleiche Krystallstruktur. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 293—334. Oslo, Univ.) Ulmann.

L. Pissarshewski und **W. Roiter**, *Über den Mechanismus der Katalyse von Wasserstoffperoxyd.* Nach der Methode von Rosenberg (Journ. Chimique de l'Ukraïne 1. 19; C. **1925**. II. 1650) wurde die Reaktionsordnung der H_2O_2-Zers. an Pt- u. mit MnO_2 getränkten Kohleelektroden bestimmt. An Pt- u. frischen MnO_2-Elektroden ist sie monomolekular. Vff. schließen daraus, daß der eigentliche chem. Vorgang der H_2O_2-Zers. monomolekular u. nicht durch die Diffusion vorgetäuscht ist. Der Mechanismus der Katalyse soll im Falle des Pt u. des MnO_2 derselbe sein. Mit bereits einmal benutzten MnO_2-Elektroden konnte kein regelmäßiger Gang erzielt werden. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Wissenschaftl. Teil. 75—87. Jekaterinoslaw, Berginst.) Bikerman.

M. Rosenberg, *Das Wasserstoffion als ein die Reaktionsordnung erniedrigender Faktor.* (Vgl. vorst. Ref.) Zwischen zwei ungleich großen, ins Reaktionsgemisch:

$$MnO_4' + 5Br' + 8H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 5Br + 4H_2O$$

eintauchenden Pt-Platten fließt, so lange die Rk. im Gange ist, ein elektr. Strom. Seine Abnahme gehorcht der Formel für die monomolekulare Rk., wenn $H^{\cdot}$ (H_2SO_4) im Überschuß ist; bei geringeren H_2SO_4-Konzz. kann zwischen der 2. u. der 1. Ordnung die Entscheidung nicht gefällt werden. Daraus wird gefolgert, daß Wasserstoffion die Reaktionsordnung zu erniedrigen vermag. Zur Erklärung wird angenommen, daß das $H^{\cdot}$ die gel. Moll. ionisiert, daß die von ihm abgerissenen Elektronen eine mechan. Wrkg. ausüben u. daß seine (elektr.) Neutralisation u. wieder Ionisation eine wirksame Strahlung erzeugt. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Wissenschaftl. Teil. 88—108. Jekaterinoslaw.) Bikerman.

J. Roest, *Die Oxydationskatalyse durch Adrenalin. Adrenalin* überträgt bei alkal. Rk. (pH 8,4) molekularen O_2 auf *Phenylendiamin.* (Biochem. Ztschr. **176.** 17—19. Groningen, Reichsuniv.) LOHMANN.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

J. D. van der Waals jr., *Prolegomena zu einer theoretischen Atomistik.* Die neue Theorie der Materie betrachtet das Atom, Elektron oder Lichtquant unter einem Gesichtspunkt, nämlich als pulsierendes Gebilde mit der Frequenz $\nu = m\,c^2/h$. Die Zeitabhängigkeit der Erscheinung wird so bestimmt, dagegen wird über die räumliche Ausbreitung keine Aussage gemacht. Vf. versucht für das Atom auf natürliche Weise eine räumliche Begrenzung anzugeben, indem er die Schwingungszustände vom Standpunkt eines mitbewegten Beobachters aus mit Hilfe einer e-Funktion beschreibt, in deren Exponent die Weltlinie des Elektrons bezw. des ausgesandten Lichtstrahls auftritt. Der Betrachtung liegt die Annahme der Phasengleichheit für ruhende u. nicht beschleunigte Atome zugrunde. Hierin erblickt Vf. eine Schwierigkeit, vor die jede künftige Theorie gestellt ist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35.** 536—37.) CASSEL.

Viktor Guillemin jr., *Zur Molekülstruktur des Methans.* Das Vorhandensein zweier verschiedener Linienabstände in den ultraroten Banden des CH_4 spricht, ebenso wie die Theorie der Pseudoatome, für ein Pyramidenmodell. Es ist keine Tatsache bekannt, die gegen dies Modell spricht, das für $C(CH_2OH)_4$ röntgenograph. (MARK u. WEISSENBERG, Ztschr. f. Physik **17.** 301; C. **1924.** I. 158) sichergestellt ist. Daß bei Ersatz der H-Kerne durch komplizierte Substituenten ein Umklappen in die Tetraederform eintreten kann, folgt aus den geringen Unterschieden in der energet. Stabilität der beiden Modelle. — Es werden der C-Kern an der Spitze u. die 4 H-Kerne an den Ecken der quadrat. Basis angenommen. Dies Modell wird den beobachteten Linienabständen der Banden angepaßt. Die Betrachtung der Molekel als ein Gebilde von Punktladungen u. Dipolen ergibt einen ersten Ansatz, nach dem unter Benutzung zweier empir. Konstanten (der Linienabstände der Banden bei 3,3 u. 7,7μ) Größe, Gestalt, Polarisierbarkeit des C-Ions, potentielle Energie u. Kernschwingungsfrequenzen in Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet werden. Bei Berücksichtigung der räumlichen Ausdehnung der negativen Ladung unter Annahme einer gleichmäßigen, kugelförmigen Volumenladung ergibt sich ein zweiter Ansatz, bei dem nur ein Parameter (Radius der Elektronenkugel) eingeht. Die Ergebnisse des ersten Ansatzes werden im wesentlichen wieder erhalten; für die Frequenzen ergibt sich ein etwas zu niedriger Wert, wofür zum Teil verantwortlich gemacht wird, daß die Elektronenkugel starr angenommen wurde. Es ergibt sich, daß unabhängig von Größe, Gestalt u. Wert des Parameters der permanente Dipol der Molekel stets Null sein muß. Nach beiden Ansätzen ist die Pyramidenform stabiler als das Tetraedermodell. (Ann. der Physik [4] **81.** 173—204. München, Inst. f. theor. Physik.) LESZYNSKI.

W. Basche und **H. Mark**, *Über die Struktur von Verbindungen des Typus $MeXO_4$.* Durch Schichtliniendiagramme u. Drehspektrogramme werden die Gitter des $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$, $KMnO_4$ u. $KClO_4$ bestimmt. In allen Fällen enthält der Elementarkörper vier Molekeln. Für $CaSO_4$ ist die Raumgruppe V_h^{17} die wahrscheinlichste, für die fünf anderen Substanzen ist V_h^{16} gegeben. Die Dimensionen des Elementarkörpers sind die folgenden:

$CaSO_4$:	a = 6,20;	b = 6,94;	c = 6,97
$SrSO_4$:	a = 8,31;	b = 5,34;	c = 6,84
$BaSO_4$:	a = 8,85;	b = 5,45;	c = 7,14
$PbSO_4$:	a = 8,46;	b = 5,38;	c = 6,95
$KMnO_4$:	a = 9,10;	b = 5,69;	c = 7,40
$KClO_4$:	a = 8,84;	b = 5,65;	c = 7,23.

Auf Grund der gröbsten Intensitätseffekte bleiben für die Körper der Raumgruppe V_h^{16} nur die folgenden Atomanordnungen möglich: 1. die Anordnung A_1: Die vier Me- u. die vier S-Atome nehmen je eine vierzählige Punktlage ohne Freiheitsgrad ein; zwei krystallograph. verschiedene Arten von O-Atomen liegen beide in einer achtzähligen Lage mit drei Freiheitsgraden. 2. Eine der D-Anordnungen: Die Mesowohl wie die S-Atome liegen in den Spiegelebenen mit zwei Freiheitsgraden. — Vff. berechnen auf Grund der Born-Ewaldschen Theorie die Doppelbrechung des Baryts. Es wird die Größe von Krystallschwingungen bestimmt, als deren Funktion dann der Brechungsindex gegeben ist. Die Differenz derjenigen Eigenschwingungen des SO_4-Ions, die die Bedingung dafür bilden, daß das Modell A_1 den opt. Eigenschaften genügt, beträgt: $4{,}5 \cdot 10^{31}$, während sich für die Differenz des gesondert berechneten Ionenmodells $5{,}4 \cdot 10^{31}$ ergibt. Die Diskrepanz ist so groß, daß die Anordnung A_1 als opt. nicht zulässig angesehen werden kann. Es zeigte sich nunmehr auch, daß einzelne der gefundenen Röntgenreflexionen die Ablehnung dieses Modells fordern. Es bleibt also nur die Möglichkeit einer der D-Anordnungen. Hier sind nun zuviel Freiheitsgrade vorhanden, um rechner. auf opt. oder röntgenograph. Wege die Atomanordnungen verfolgen zu können. Die gegenseitigen Lagen der Atome lassen sich lediglich qualitativ abschätzen. — Die Forderung der D-Anordnung bedeutet, daß das $BaSO_4$-Gitter u. damit auch die Gitter der anderen in der Gruppe V_h^{16} krystallisierenden Substanzen wesentlich von den bisher bekannten Ionengittertypen abweichen. Während bei allen bekannten einfachen Ionengittern die Ionen im Krystall Punktlagen ohne Freiheitsgrad einnehmen, u. ebenso in Komplexionengittern die Komplexionen solche Lagen ohne Freiheitsgrad, u. während in diesen Fällen weder geometr. noch auf Grund der Abstände im Gitter eine besondere Zusammengehörigkeit bestimmter Ionen bezw. Komplexionen erkennbar ist, liegen die Verhältnisse bei jeder der möglichen D-Anordnungen anders. Die Me-Ionen u. die Schwerpunkte der SO_4-Ionen befinden sich in den Spiegelebenen $(010)^{1/4}$ u. $(010)^{3/4}$ sind also noch mit zwei Freiheitsgraden versehen. Aus dem Versagen des A_1-Modells ist zu schließen, daß ein herausgegriffenes Me-Ion zu einer bestimmten SO_4-Gruppe sich in bevorzugter Lage befindet, d. h., daß im Sinne der Weißenbergschen Theorie die „größte Mikroinsel" durch die Gruppe $MeSO_4$ gebildet wird. In diesen Gittern ist also trotz der beim Bau von Ionengittern stets auftretenden Koordinationsbestrebungen die chem. Zusammengehörigkeit erhalten geblieben. (Ztschr. f. Krystallogr. **64**. 1—70.) Leszynski.

M. v. Laue, *Lorentz-Faktor und Intensitätsverteilung in Debye-Scherrerringen.* Mathemat. Es werden Beziehungen abgeleitet, nach denen es möglich sein dürfte, aus der Breite der Interferenzringe die allgemeine Gestalt der Krystallteilchen zu ermitteln. (Ztschr. f. Krystallogr. **64**. 115—42. Berlin-Zehlendorf.) Leszynski.

H. Mark und **J. Steinbach**, *Über das Raumgitter und die Doppelbrechung des Calomel.* Durch Drehdiagramme u. Laueaufnahmen um eine zweizählige Achse wird die von Mauguin (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1913; C. **1924**. II. 1310) angegebene Struktur des Hg_2Cl_2 bestätigt. Die Raumgruppe ist D_{4h}^{17}. Die Verteilung der 4 Hg- u. 4 Cl-Atome des Elementarkörpers ist die folgende:

$$\begin{array}{llll} \text{Hg:} & (000) & (00\,{}^1/_4) & ({}^1/_2\ {}^1/_2\ {}^1/_2) \quad ({}^1/_2\ {}^1/_2\ {}^3/_4), \\ \text{Cl:} & (00\,{}^1/_2) & (00\,{}^3/_4) & ({}^1/_2\ {}^1/_2\ 0) \quad ({}^1/_2\ {}^1/_2\ {}^1/_4). \end{array}$$

Die Dimensionen sind: $c = 10{,}9$ Å; $a = 4{,}45$ Å. — Unter vereinfachenden Annahmen wird die Berechnung der Doppelbrechung nach der Bornschen Theorie durchgeführt, wobei, um nur 4 Punkte in der Basiszelle zu haben, ein schiefwinkliger Elementarkörper gewählt wird. Es ergibt sich, daß die Doppelbrechung u. die Dispersion bei der Annahme von drei Resonanzelektronen im Cl u. von zweien im Hg u. bei der Wahl passender Eigenschwingungen der Ionen befriedigend wiedergegeben werden kann. Da jedoch die Struktur einen Freiheitsgrad besitzt, u. da durch geringe Änderung des Parameters ein erheblich anderes opt. Verh. zu erreichen ist (vgl. Hylleraas,

Physikal. Ztschr. **26.** 811; C. **1926.** I. 1928), ist es unwahrscheinlich, daß die angegebene Zahl der Dispersionselektronen der wirklich vorhandenen entspricht. Zur Festlegung des Parameters wie auch der Dispersionselektronen, sind Dispersionsmessungen über ein weit größeres Gebiet erforderlich, als bisher zur Verfügung stehen. (Ztschr. f. Krystallogr. **64.** 79—112.) Leszynski.

H. Mark und **E. Pohland**, *Zur Krystallstruktur des festen Kohlendioxyds.* Die Diskrepanz zwischen dem von Keesom u. de Smedt (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **33.** 888; C. **1925.** I. 2608) berechneten Wert 1,055 Å für den Abstand des O-Atoms vom C-Atom im *CO_2-Gitter* u. dem von den Vff. angegebenen Wert 1,59 Å. (Ztschr. f. Krystallogr. **61.** 293; C. **1925.** II. 263.) veranlaßt eine erneute Unters., bei der die Hauptfehlerquelle, die Berücksichtigung der Absorption durch die mit fl. Luft gefüllte Capillare, an die die Kohlensäure ankondensiert wurde, vermieden werden konnte. Es werden Aufnahmen in einer Seemann-Bohlinschen Kammer (Ann. der Physik [4] **61.** 421; C. **1920.** I. 665) durch Reflexion an einer kondensierten CO_2-Schicht gemacht. Hierbei kann die Absorption in dem lockeren CO_2-Pulver vernachlässigt werden. Es ergibt sich ein Parameterwert zwischen 1,1 u. 1,15 Å. (Ztschr. f. Krystallogr. **64.** 113—14. Berlin-Dahlem.) Leszynski.

C. C. Andersen und **O. Hassel**, *Die Struktur des krystallisierten Natriumhydrofluorids und die Gestalt des Ions HF_2^-.* Aus Aufnahmen eines u. desselben $NaHF_2$-Krystalls um die vier Hauptrichtungen werden die Schichtlinienvermessungen u. die daraus bestimmten Identitätsperioden gegeben. Das Diagramm um [100] ergibt als Identitätsperiode 6,15 Å, das um [110] 3,44 Å, das um [110] 5,05 Å u. das um [111] 13,84 Å. Die Durchindizierung der Drehdiagramme bezieht sich auf das einfach primitive Rhomboeder mit der Kantenlänge 5,05 Å. Hierfür ergibt sich ein Polkantenwinkel $\alpha = 40^0 2'$. Das Volumen berechnet sich zu 48,0 Å³, u. aus der D. 2,08 folgt für die Zahl der Molekeln im Elementarkörper der Wert 1. Als Raumgruppen kommen bei Annahme einer Ungleichwertigkeit der beiden F-Atome C^4_3 u. C^5_{3v}, bei Annahme einer Gleichwertigkeit C^2_{3i}, D^7_3 u. D^5_{3d} in Frage. Bei Annahme der zweiten höhersymmetr. Struktur sind das H- u. das Na-Atom in die einzähligen Lagen [$^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$] u. [000] zu bringen, die gleichwertigen F-Atome in die zweizähligen Lagen [u u u] u. [ū ū ū]. Für diesen Fall wird auf Grund von Intensitätsschätzungen aus sämtlichen Drehdiagrammen u. auf Grund von Pulverdiagrammen, die keine NaF-Linien zeigten, versucht, den Parameter *u* zu bestimmen. Er ist zwischen 0,400 u. 0,417 zu wählen, der wahrscheinlichste Wert ist 0,410. Als Abstand H—F ergibt sich 1,25 Å. (Ztschr. f. physik. Ch. **123.** 151—59. Oslo, Chem. Inst. d. Univ.) Leszynski.

R. J. Havighurst, *Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten einiger Alkali- und Ammoniumhalogenide.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der bereits veröffentlichten Werte für die Gitterkonstanten (Havighurst, Mack u. Blake, Journ. Chem. Soc. London **46.** 2368; C. **1925.** I. 815). Eine Gegenüberstellung der aus diesen Werten berechneten DD. mit den von Baxter u. Wallace (Journ. Chem. Soc. London **38.** 259; C. **1916.** I. 1009) experimentell ermittelten Werten ergibt eine weitgehende Übereinstimmung. (Ztschr. f. Krystallogr. **64.** 164. Cambridge, U. S. A.) Leszynski.

William Zachariasen, *Die Krystallstruktur der A-Modifikation von den Sesquioxyden der seltenen Erdmetalle (La_2O_3, Ce_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3).* Die Krystallstrukturen der in der trigonal-trapezoedr. Symmetrieklasse krystallisierenden, isomorphen Verbb. werden durch Pulverphotogramme u. Laue-diagramme bestimmt. Die Dimensionen der hexagonalen, eine Molekel R_2O_3 enthaltenden Elementarzelle sind die folgenden:

La_2O_3:	a = 3,93 Å;	c = 6,12 Å;	D. (berechnet) = 6,57
Ce_2O_3:	a = 3,88 Å;	c = 6,06 Å;	D. (berechnet) = 6,86
Pr_2O_3:	a = 3,85 Å;	c = 6,00 Å;	D. (berechnet) = 7,07
Nd_2O_3:	a = 3,84 Å;	c = 6,01 Å;	D. (berechnet) = 7,22.

Die auch auf den Fall ungleichwertiger Atome ausgedehnte Raumgruppen-

diskussion ergab, daß nur die Raumgruppe D^2_3 möglich ist. Die Positionen sind für *R*: ($^1/_3$ $^2/_3$ *u*) ($^2/_3$ $^1/_3$ $\bar{u}$), für O: (v v O) (O $\bar{v}$ O) ($\bar{v}$ O O); u wurde zu 0,250 ± 0,010, *v* zu 0,25 ± 0,05 bestimmt. Aus den Abbildungen der Elementarzelle folgt, daß die Struktur ein Vertreter der Antischichtengitter ist, die Kationen als relativ polarisierbare Bestandteile des Krystalls sind zu beiden Seiten des Sauerstoffnetzes angeordnet. (Ztschr. f. physik. Ch. **123**. 134—50. Oslo, Mineralog. Inst. d. Univ.) Leszynski.

Tom. Barth, *Die reguläre Krystallart von Kupferglanz.* Aus Röntgenaufnahmen nach der Pulvermethode bei erhöhter Temp. wurde für den Kupferglanz ein Fluoritgitter mit der Kantenlänge $a = 5{,}59 \cdot 10^{-8}$ cm bei 200° erhalten, woraus sich eine D. von 5,97 berechnet. Die Struktur unterscheidet sich von der n. Fluoritstruktur nur dadurch, daß Anionen u. Kationen in ihrer Stellung vertauscht sind. Derartige Strukturbeziehungen werden nach V. M. Goldschmidt *Antisomorphie* genannt. Der Cu_2S krystallisiert also im Antifluorittypus. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 284—86. Oslo, Univ.) Enszlin.

T. Kurtchatow und **K. Sinelnikow**, *Über das Durchdringen langsamer Elektronen durch dünne Metallfolien.* Vff. beziehen sich auf eine Unters. von Hartig (Physical Review [2] **26**. 221; C. **1925**. II. 1924), derzufolge Elektronen von 2 V an aufwärts durch Al-Folien von 3 u. auch 9 μ hindurchgelassen werden. Vff. stellen fest, daß Hartigs Prüfung der Al-Folien auf Undurchlässigkeit für Licht noch nicht genügt, um Abwesenheit feiner Löcher zu erweisen: diese lassen sich an Folien, die kein Licht durchlassen, mittels W. nachweisen. Hartig's Resultate lassen sich mit lichtundurchlässigen, jedoch nicht mit wasserundurchlässigen Folien reproduzieren; in letzterem Fall vermögen Elektronen nicht hindurchzudringen. Hartigs Resultate lassen sich mittels künstlich durchlöcherter Folien bewußt erzielen u. die dabei sich ergebende Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen mit den bei vielfacher Reflexion der Elektronen verknüpften Effekten erklären. (Physical Review [2] **28**. 367—71. Leningrad.) Frbu.

K. Cunradi, *Beiträge zur autoelektronischen Entladung.* Vf. stellt fest, daß bei der Lilienfeldschen *autoelektron. Entladung* die der Antikathode in etwa 3 mm Abstand gegenüberstehende, als Kathode dienende *W*-Spitze eine geringfügige Erwärmung erfährt, deren Größe von Stromstärke, Spannung u. Vakuum abhängig ist. Aus den Verss. folgt, daß die Ionisation nur von der Stielstrahlung, also von den Sekundärelektronen herrühren kann, u. daß die Entladung als reine Elektronenentladung anzusehen ist. Es kann angenommen werden, daß die Entladung allein vom elektr. Feld der Kathode herrührt. — Vf. bestimmt die Charakteristiken verschiedener Röhren u. untersucht die Begünstigung durch *Alkali*, die Entladung mit mehreren Spitzen, die Entladung bei verschiedenen Abständen, die Abhängigkeit vom Gasgehalt der Spitze, die vor allem bei kleinen Abständen auftretenden Scintillationen, die wahrscheinlich auf ein Glühen der auf der Antikathode befindlichen Staub- u. Oxydteilchen zurückzuführen sind, u. das charakterist. Auftreten u. Wandern mehrerer Brennflecke, das auf die Ausbildung von Nebenspitzen der Kathode schließen läßt. (Ann. der Physik [4] **81**. 155—72. Leipzig, Physik. Inst.) Leszynski.

Ramón G. Loyarte, *Die Anregungspotentiale des Quecksilberatoms.* Vf. zeigt, daß die von Franck u. Einsporn (Ztschr. f. Physik **5**. 208; C. **1922**. III. 114) nach der Elektronenstoßmethode bestimmten Anregungspotentiale des *Hg*, für die weder opt. Linien bekannt sind, noch Glieder der Serien, die ihnen entsprechen könnten, dadurch erhalten werden können, daß man zu Potentialen, für die entsprechende opt. Linien oder Glieder einer Serie bekannt sind, den Wert 1,4 oder das Doppelte oder das Dreifache davon addiert. In einer Vers.-Anordnung, die aus Glühdraht (Pt mit BaO u. SrO überzogen), einem Ni-Netz mit Öffnungen von 0,5 u. 1 mm Durchmesser u. einer Ni-Platte besteht, können, da der photoelektr. Effekt an der frischen *Ni*-Platte sehr groß ist, die folgenden Potentiale gefunden werden: 4,86; 5,79; 8,89; 9,74; 10,30; 10,88; 11,44; 11,74; 12,19; 13,09; 13,69; 14,44. Hiervon sind die Potentiale 10,88; 11,74;

12,19 u. 13,09 ebenfalls nur zu erklären durch Addition des Potentials 1,4 zu solchen, denen opt. Linien oder Serienglieder entsprechen. Der Ursprung des Summationspotentials 1,4 ist noch nicht geklärt. Die direkte Beobachtung ist bisher nicht gelungen. Der Wert koinzidiert mit großer Genauigkeit mit dem Potential des *Cs*, u. aus den Verss. ist zu entnehmen, daß für das Potential sehr wohl eine Substanz verantwortlich sein kann, die aus dem Glühdraht stammt. Es ist aber auch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß dem Hg (ebenso wie dem Tl) eine anormale Reihe zukommt. (Physikal. Ztschr. **27**. 584—88. La Plata, Universidad Nacional.) Leszynski.

Max Born, *Quantenmechanik der Stoßvorgänge.* (Vgl. S. 1241.) (Ztschr. f. Physik **38**. 803—27. Göttingen.) Leszynski.

B. Walter, *Zur Frage der Abstammung der Aktiniumreihe.* Vf. weist darauf hin, daß man bei Anwendung der von Meitner (vgl. S. 1363) aufgestellten Beziehung zwischen der Lebensdauer u. der Art der Strahlung isotoper Elemente auf das Uran *Y*, die Muttersubstanz des Protactiniums, zu dem Ergebnis kommt, daß diese beiden Elemente vom Uran I abstammen müssen. Bei der Anwendung obiger Beziehung auf das Protactinium selbst u. seine beiden Isotopen Uran X_2 u. Uran *Z* war Meitner zu dem Schluß gekommen, daß das Protactinium vom Uran II abstammen müsse. Wenn als Muttersubstanz des Uran *Y* das Uran I angenommen wird, so bildet das Uran *Y* auch keine Ausnahme mehr zu der Meitnerschen Regel. (Naturwissenschaften **14**. 794—95. Hamburg, Univ.) Josephy.

K. Schütt, *Die durchdringende Höhenstrahlung.* Vf. gibt eine kurze zusammenfassende Darst. unter besonderer Berücksichtigung der Millikanschen Verss. (Vgl. S. 163.) Der Arbeit sind Photographien des von Millikan benutzten Elektroskops beigegeben. (Umschau **30**. 782—84.) Leszynski.

Werner Kolhörster, *Erwiderung zu der Arbeit von Běhounek.* Eine Antwort auf die krit. Bemerkungen Běhouneks (S. 1825). Vf. betont, daß die Absorptionsverss. mit Blei bisher keine eindeutigen Ergebnisse geliefert haben. (Physikal. Ztschr. **27**. 555—56.) Leszynski.

A. Becker, *Über den Durchgang korpuskularer Strahlen durch Materie.* Eine Gegenüberstellung des vorhandenen Materials über den Geschwindigkeitsverlust von *Kathodenstrahlen* u. den von *α-Strahlung*, über die von beiden Strahlungen ausgelöste Sekundärstrahlung u. über die Absorptionserscheinungen ergibt, daß das Verh. der Materie gegenüber bewegten Elektronen u. Atomen auf einen gemeinsamen Mechanismus zurückgeht, u. daß die beobachteten Unterschiede lediglich durch die Massenverschiedenheit der Strahlträger bedingt sind. Diese Verschiedenheit der Massen bewirkt das bei der Kathodenstrahlung häufigere Auftreten von Reflexionen u. die Diffusion, woraus sich die Verschiedenheit des Strahlenverlaufes u. des Strahlungsintensitätsverlaufes erklären. Geht man vom Strahl zur Einzelbahn über, so werden für beide Strahlungen übereinstimmende energet. Verhältnisse gefunden. In Übereinstimmung mit den Kenntnissen vom kontinuierlichen Hochfrequenzspektrum erweist sich die echte Absorption bezw. die unechte mit großem Energieverlust als selten. (Ann. der Physik [4] **81**. 91—108. Heidelberg, Radiolog. Inst.) Leszynski.

M. G. Reboul, *Analyse der von den Zellen mit großem elektrischen Widerstand emittierten Strahlung bei niedrigen Drucken.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1735; C. **1925**. II. 1654.) Eine Unters. der nach der früher beschriebenen Methode erzeugten Strahlung bei Drucken von einigen cm ergibt folgende Zus.: 1. Ein kontinuierliches Spektrum mit Wellenlängen zwischen einigen Hundertstel u. einigen Zehntel Å, 2. Kathodenstrahlen mit Geschwindigkeiten zwischen einigen Hundertstel u. einigen Zehntel Volt u. 3. positive Zentren, die sehr langsamen Anodenstrahlen entsprechen. (Journ. de Physique et le Radium [6] **7**. 275—88.) Leszynski.

Wilhelm Schütz, *Experimentelle Beiträge zur Frage des optischen Nachweises der Richtungseinstellung der Atome im Magnetfeld.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **35**. 260; C. **1926**.

I. 1764.) Vf. kann den direkten opt. Nachweis einer Richtungseinstellung der Atome im Magnetfeld nicht erbringen. — 1. In der Absorption wird die Gesamtpolarisation der im Magnetfeld aufgespaltenen D-Linien untersucht. Bei einem Feld von etwa 1000 Gauss ist das von einem 60 mm langen Absorptionsgefäß mit *Na*-Dampf durchgelassene Licht der gefärbten Bunsenflamme polarisiert, u. zwar $\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$. Mit wachsender Feldstärke nimmt die Polarisation bis zu einem Maximum zu, verschwindet dann in einem engen Bereich der Feldstärke u. springt schließlich bei Feldern von 8000 bis 10 000 Gauss zu einer Polarisation $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$ um. Dies Verh. läßt sich durch Berücksichtigung der Selbstabsorption der Na-Flamme deuten. Für das Vorhandensein eines Richtungseffekts wurde kein Anhaltspunkt gewonnen. 2. Im Na-Dampf von 0,1 mm Druck war in einer Schichtdicke von 10 cm bei transversalen Feldern bis zu 2500 Gauss keine Doppelbrechung außerhalb des Gebietes der anomalen Dispersion festzustellen, die einer Differenz der Brechungsexponenten $\geqq 6 \cdot 10^{-9}$ entsprochen hätte. Da für $\lambda =$ 5700 Å bei 0,1 mm Druck $(n - 1)$ gleich etwa $2 \cdot 10^{-7}$ ist, ist die durch Einstellung der Na-Atome im Magnetfeld bewirkte Verschiedenheit der Brechungsexponenten für parallel u. für senkrecht polarisiertes Licht kleiner als 3% der Refraktion. 3. CO_2, H_2 u. *Luft* zeigen bei Zimmertemp. im Transversalfeld bis zu 15 000 Gauss bei Drucken von 10^{-2} bis 750 mm keine Doppelbrechung, die einem Unterschied der Brechungsexponenten von $6 \cdot 10^{-11}$ entsprechen würde, das sind bei 1 mm Druck etwa 0,03% der Refraktion. — Aus den Verss. folgt, daß sich die Atome im Magnetfeld trotz magnet. nachweisbarer Anisotropie gegenüber opt. Untersuchungsmethoden isotrop verhalten. Die theoret. Bedeutung dieses Ergebnisses wird diskutiert. (Ztsch. f. Physik **38**. 853—63.) Leszynski.

Wilhelm Schütz, *Die Begleiterscheinungen des Zeemaneffektes in schwachen Magnetfeldern und ihre Beeinflussung durch zugesetzte Gase.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die Begleiterscheinungen des *Zeemaneffekts*, die eine Folge der anomalen Dispersion in spektraler Umgebung von Absorptionslinien sind. Die transversale Doppelbrechung des *Na*-Dampfs zeigt einen maximalen Betrag, wenn der elektr. Vektor des eingestrahlten Lichts unter 45° gegen die Kraftlinien geneigt ist. Dies entspricht nicht dem Bilde, daß die Quantentheorie für das Zustandekommen der Zeemankomponenten liefert. — Durch Beobachtung der Beeinflussung des *Cottoneffekts* im Na-Dampf wird der Einfluß der Gase *He*, *Ne* u. *Ar* auf die Dämpfung von Spektrallinien bei niedrigen Drucken ($< 10^{-4}$ mm) untersucht; die Wirksamkeit der Gase nimmt in der genannten Reihenfolge zu. — Bei der Unters. des *Righieffekts* gelang es, Zeemaneffekte in Feldern kleiner als 1 Gauss nachzuweisen. Bei schwachen Feldern zeigte sich eine auffallende Beeinflussung durch geringe Dampfdruckerhöhung oder Gaszusatz. Es wird gezeigt, daß bei der Wechselwirkung artgleicher Atome — sowohl im Grundzustand als auch im Anregungszustand — eine spezif. Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts vorhanden ist, die über das aus der Einw. artfremder Atome gefolgerte Maß hinausgeht. Die Stoßdämpfung beginnt bemerkbar zu werden, wenn die Abklingungszeit des klass. Oscillators von der „opt." Stoßzeit erreicht ist. (Ztschr. f. Physik **38**. 864—86. Tübingen.) Leszynski.

J. S. Bowen und **R. A. Millikan**, *Das Ionisationspotential des* O_{II}. Vff. geben die Messung u. Identifizierung von 4 Linien des Quartettsystems u. von 7 Linien des Dublettsystems des O_{II}. Als Ionisationspotential ergibt sich 34,88 Volt. — **A. Fowler** vergleicht die Ergebnisse mit denen seiner Unterss. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **110**. 476; C. **1926**. I. 3006). Der für $a\,p_3$ angenommene Wert 97100 erscheint unsicher. (Nature **118**. 410. Pasadena, Norman Bridge Lab., Inst. of Techn.) Lezs.

T. L. de Bruin, *Bemerkung über Regelmäßigkeiten in den Spektren von Fluor und Chlor.* (Vgl. Gale u. Monk, Astrophys. Journ. **59**. 125; C. **1924**. II. 279.) Das beobachtete Spektrum von F I liegt im Roten (50 Linien), von F II im Violetten (30 Linien). Vf. untersuchte diese Spektren auf konstante Differenzen u. fand für

F I: 145,5, 160,1 u. 274,6; für F II schmale Tripletts mit $\Delta\nu = \pm 12$ u. 20. Die Differenzen 160,1 u. 274,6 kommen nebeneinander vor. Tabellen im Original bringen Termkombinationen. In den Spektren von Cl (Eder u. Valenta, Wien. Denkschr. **68**. 1 [1899]) fand Vf. folgende konstante Differenzen: 40,5, 67,2 (107,7) u. 530,5. Die Dubletts mit den Differenzen 530,5 entstehen wahrscheinlich durch einen Dublettterm von Cl I. Eine Tabelle bringt eine Anzahl dieser Dubletts. Die erwähnten konstanten Differenzen in den Spektren von F u. Cl verhalten sich annähernd wie die Quadrate der Atomzahlen, nämlich 3,57. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 751—55.) K. Wolf.

S. Piña de Rubies, *Über das Bogenspektrum des Europiums. Messungen bei normalem Druck zwischen λ 3500 und λ 3100 I.-A.* Von den an einem Auerschen Präparat von Eder beschriebenen Linien gehören dem Eu nicht an: λ 3204,37, 3254,57, 3268,66, 3296,17, 3314,85 u. 3443,81. Außerdem wurden in dem angegebenen Intervall 27 neue Linien bestimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 385—87.) Ensz.

G. Pokrowski, *Ergänzung zur Arbeit „Über die Absorption des Lichtes in optisch-inhomogenen Medien. II."* (Vgl. Ztschr. f. Physik **31**. 514; C. **1925**. II. 1585.) Unter der Annahme einer Kugelform der streuenden u. absorbierenden Elemente wird ein Zusammenhang zwischen deren Teilchengröße u. einigen Konstanten in den Formeln des Vfs. abgeleitet. (Ztschr. f. Physik **38**. 848—52. Moskau.) Leszynski.

E. v. Angerer und **G. Joos**, *Über die Absorption von linear und zirkular polarisiertem Licht.* Wenn man nach den Verss. von Wood u. seinen Mitarbeitern (vgl. Hanle, Ergebn. d. exakten Naturw. **4**. 219 [1925]) als erwiesen ansieht, daß die Polarisation im Resonanzlicht auch beim feldfreien Fall so ist, als wenn eine Orientierung stattfände, so ist es denkbar, daß das relative Intensitätsverhältnis von Linien, die durch den Grundzustand zusammenhängen, vom Polarisationszustand des anregenden Lichts abhängt. Vff. untersuchen in der Absorption das Intensitätsverhältnis der Komponenten des *Rb*-Dubletts (7947,6 u. 7800,2 Å), das unter Verwendung von Dicyaninbadeplatten photometr. bestimmt wurde. Die Dispersion des benutzten Rowlandkonkavgitters war gleich 18 Å/mm. Die durch die Größe des Plattenkorns bedingte Fehlergrenze betrug im Einzelfall 15%. Innerhalb dieser Fehlergrenze war keine Abhängigkeit vom Polarisationszustand festzustellen. — Die Rb-Linien waren bereits bei 18° zu erkennen. Aus dem entsprechenden Dampfdruck $7 \cdot 10^{-8}$ mm folgt, daß absorptionsspektroskop. mit einer Apparatur von der angegebenen Dispersion noch $3 \cdot 10^{-11}$ g Rb-Dampf nachweisbar sind. (Physikal. Ztschr. **27**. 579—84. München, Techn. Hochsch.) Leszynski.

H. Ley und **F. Volbert**, *Lichtabsorption einfacher Amine im Ultraviolett.* Zur Unters. gelangten *Piperidin*, *Benzylamin* u. einige aliphat. Aminosäuren. Die Resultate sind in Absorptionskurven dargestellt, in denen die Abhängigkeit der Molarextinktion ε von der Frequenz $\nu \cdot 10^{-12}$ ausgedrückt wird. — *Piperidin* zeigt in homogenem Zustande u. in Lsgg. nur kontinuierliche Absorption (vgl. Purvis, Journ. Chem. Soc. London **103**. 2285 [1913]). In ersterem Zustand ist die Absorption relativ stark, während die Lsgg. (in W. oder A.) für gleiche ε-Werte eine viel schwächere Absorption zeigen. Die Kurven der einfachmolaren Lsg. in W. u. A. einerseits, bezw. die der Lsg. in Hexan u. des homogenen Piperidins andererseits sind fast ident. Das äquimol. Gemisch von Piperidin u. W. absorbiert um ca. 30 Å schwächer als homogenes Piperidin. Die Kurven liegen sich nahe u. sind fast parallel. Beim *Piperidiniumion*, $C_5H_{11}NH_2^{\cdot}$, wichen die Ergebnisse gegenüber Purvis' Unterss. (l. c.) völlig ab. Die Lsgg. waren bis $\lambda = 2600\ \mu\mu$ völlig durchlässig. Die Absorption wurde durch freie HCl nicht oder nicht nachweisbar beeinflußt. Dagegen zeigte käufliches Piperidin ähnlich starke Absorption wie sie Purvis fand, der also unreine Substanz untersucht haben muß. Abweichungen vom Beerschen Gesetz wurden gefunden, doch dürften sie z. T. durch Versuchsfehler bedingt sein. Übereinstimmend mit Purvis (Journ.

Chem. Soc. London **97**. 705 [1910]) wurde der Dampf stärker absorbierend gefunden als das homogene Piperidin (ca. 100 Å). Die Mehrzahl der Messungen sind von Zschacke (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1700; C. **1924**. II. 2480). — *Benzylamin* zeigte im homogenen Zustand nur kontinuierliche Absorption. Die Kurve ist zum Ultraviolett geneigt. Bei den größten gemessenen ε-Werten zeigt sie einen Knick, wohl Andeutung eines flachen Bandes. Nach der Grenzabsorptionsmethode zeigt sich eine plötzliche Absorptionsverschiebung zum Ultraviolett um ca. 460 Å (von $1/\lambda \cdot 10^7$ 3685 nach 4145), im Gegensatz zu Purvis (Journ. Chem. Soc. London **97**, 1557 [1910]), der keine Andeutung eines Bandes entdecken konnte. Lsgg. zeigten ausgesprochen selektive Absorption (Maximum: $1/\lambda \cdot 10^7 = 3910$). Alkoh. u. wss. Lsgg. zeigen denselben Kurvenverlauf. Konz.-Änderungen bewirken kaum eine Verschiebung des Maximums in bezug auf λ. Die ε-Werte nehmen mit steigender Verdünnung ab. Maximale Absorption zeigen Mischungen von 1 Mol. Benzylamin mit 1 Mol. W. Chlf. u. Hexan als Lösungsmm. üben starken Einfluß aus: Das Band ist völlig abgeflacht; die Anfangs- u. Endabsorptionen sind gegenüber wss. Lsg. bedeutend nach Rot verschoben. Selektive Absorption zeigt auch die salzsaure Lsg. Das Chlorhydrat bezw. Benzylammoniumion ist aber bedeutend durchlässiger. Das Maximum ist um ca. 25, Minimum u. Endabsorption um 120 r. Å nach Ultraviolett verschoben. — Vergleich der homogenen Amine mit den wss. Lsgg. — Letztere zeigen wesentlich geringere Absorption, wahrscheinlich weil die gel. Moll. höher gesätt. sind als in der homogenen Verb. Wahrscheinlich existieren Additionsverbb., die von der Dipolnatur der Amine abhängen. Ihr Typus könnte durch $[H_2O_{(n-m)}(RNH_2)_m]$ angedeutet werden. Die größere Durchlässigkeit der Chlorhydrate findet ihr Analogon beim Anilin. Auch in verdünnteren Lsgg. wird die Absorption der $NH_4^{\cdot}$ bei weitem nicht erreicht. Nimmt man Unabhängigkeit der Absorption von der elektrolyt. Dissoziation an, so müssen neben der dissoziationsfähigen Form der Ammoniumbasen u. den Ionen noch stärker absorbierende Formen (Anhydride RNH_2, oder Hydrate [vgl. oben]) vorhanden sein. Diese Auffassung wird durch den Befund gestützt, daß mit wachsender Konz. eine stärker absorbierende Form auf Kosten einer durchlässigeren zunimmt. Ob auch mit Chlf. oder Hexan Additionsverbb. entstehen oder ob die Abweichungen durch rein physikal. Lösungsm.-Einflüsse zu erklären sind, läßt sich opt. nicht entscheiden. — Aus einer gewissen Übereinstimmung der Kurven homogener Amine u. deren Hexanlsgg. (letztere wohl sicher monomolekular) glauben die Vff., übereinstimmend mit anderen Autoren, den Schluß ziehen zu dürfen, daß *Piperidin* u. *Benzylamin* nicht assoziiert sind. — Die bei beiden Aminen beobachtete Abhängigkeit des Absorptionsverlaufes vom Lösungsm. ist wahrscheinlich eine allgemeine Eigenschaft, zum mindesten der aliphat. Amine. Salzbildung übt stark hypsochromen Einfluß aus. Die dem N bezw. dem System $N<\begin{smallmatrix}C-C\\C-C\end{smallmatrix}>C$ zukommende Eigenschwingung dürfte unter 0,2 μ liegen. Beim Benzylamin sind Anfangsabsorption u. Maximum der Gruppe $C_6H_5 \cdot C$- zuzuschreiben (vgl. Ley u. Hünecke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 510; C. **1926**. I. 2667). Das analoge Verh. der Endabsorption des Benzylamins u. der kontinuierlichen Absorption des Piperidins in den verschiedenen Medien u. bei der Salzbildung wird hervorgehoben. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem hier erwähnten Kurventeil um den ansteigenden Ast einer Bande, deren Maximum im kurzwelligen Ultraviolett liegt. — *Benzylaminoessigsäure* (N-Benzylglycin) ist bedeutend durchlässiger als Benzylamin selbst, wenigstens bezüglich des Minimums u. der kurzwelligen Endabsorption. Dagegen sind Maximum u. Anfangsabsorption kaum verschoben. Salzbildung mit Alkali wirkt stark bathochrom. Die Anfangsabsorption wird wenig verändert, dagegen ist das Band ganz verflacht u. die Endabsorption ist stärker als beim gleichkonzentrierten Amin. Der Kurvenverlauf ist ähnlich dem der Aminlsg. in Hexan, nur absorbieren diese Lsgg. etwas

stärker. HCl-Zusatz verschiebt die Absorption ganz wenig nach Rot. In bezug auf Salzbildung verhält sich *Phenylaminoessigsäure* vorst. Verb. analog. Das opt. Verh. bestätigt die Auffassung Bjerrums der freien aliphat. Aminosäuren als Zwitterionen (Dipole) (Ztschr. f. physik. Ch. **104**. 147; C. **1923**. I. 1575.) Die Absorption nimmt wie bei Piperidoessigsäure (Ley u. Zschacke, l. c.) in folgender Reihe zu:

I $NH_3 \cdot R \cdot CO_2'$	II $NH_3 \cdot R \cdot COOH$	III $NH_2 \cdot R \cdot CO_2'$
Dipol	Chlorhydrat (Kation)	Na-Salz (Anion)

I $\longrightarrow$ II wirkt nur schwach bathochrom. Die starke Vertiefung der Farbe nach II $\longrightarrow$ III läßt sich in 2 Stadien zerlegen: $NH_3 \cdot R \cdot COOH \longrightarrow NH_2 \cdot R \cdot COOH$ (stark bathochrom) u. $NH_2 \cdot R \cdot COOH \longrightarrow NH_2 \cdot R \cdot COO'$ schwach hypsochrom).

Versuche. Wegen der Apparatur vgl. Ztschr. f. wissensch. Photographie, Photophysik u. Photochemie **23**. 41; C. **1924**. II. 2282. Die Genauigkeit der Messungen litt unter der starken CO_2-Absorptionstendenz der Amine u. der Notwendigkeit, zum Teil mit Schichtdicken von 2—20 $\mu\mu$ arbeiten zu müssen. Die hierzu benutzten Zeißschen Quarzcuvetten sind beschrieben. Eine Tabelle zeigt den Dampfdruck des Piperidins bei Tempp. zwischen 25,5 u. 70,3°. — Das benutzte Piperidin war aus Piperin hergestellt, das Benzylamin (Kp. 183,5°) aus Benzylchlorid; beide sorgfältigst gereinigt (pyridin- bezw. CO_2-frei). Benzylaminoessigsäure (F. 196°) konnte frei von kolloidalem CuS nur durch Ausfällen der ultrafiltrierten, im Vakuumexsikkator stark konz. Lsg. mit A. erhalten werden. — Auf sehr reichliche Literaturangaben sei besonders verwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2119—31. Münster, Univ.) Harms.

L. A. Ramdas, *Die Streuung des Lichtes an festen Oberflächen.* (Vgl. S. 2040 u. Raman u. Ramdas, Proc. Royal Soc. London. Serie A. **109**. 272; C. **1926**. I. 838.) Vf. findet, daß die Streuung an frisch gespaltenen Oberflächen von *Glimmer, Quarz, Kalkspat, Steinsalz* u. anderen durchsichtigen Krystallen zu vernachlässigen ist. Frisch gebrochene amorphe Substanzen zeigen eine kleinere Intensität der Opaleszenz, als die chem. gereinigten Substanzen; u. Mk. ergibt sich eine Auflösung in kleine Flecken, ähnlich wie bei Ölschichten auf W. Die Streuung an polierten Metalloberflächen ist deutlich verschieden von der an Nichtmetallen u. ähnelt dem Verh. von Hg-Oberflächen (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **108**. 561; C. **1925**. II. 1932). Für *Fe* u. *Cu* wird der Polarisationsgrad in verschiedenen Richtungen bestimmt. (Proc. Indian Assoc. Cultivation of Science **9**. 129—43. 1925. Calcutta, Univ.) Leszynski.

Jerzy Stalony-Dobrzański, *Über die Färbungen der druckzerstörten Erdalkalischwefelphosphore.* Vf. kann zeigen, daß die Farben der druckzerstörten *Erdalkalischwefelphosphore* in sehr weitgehender Annäherung mit den Farben der mit den Salzen der betreffenden Erdalkalimetalle gefärbten Bunsenflammen ident. sind. Dadurch wird die Anschauung gestützt, daß die Druckfarben auf freie Erdalkaliatome zurückzuführen sind. Die Präparate wurden möglichst hart hergestellt. Als Schmelzmittel dienten nur die Fluoride u. Borate derselben Metalle, also die des Ca, Sr bezw. Ba. Die etwas gepulverte Substanz wurde im Mörser mittels einer Presse oder durch Schläge auf das Pistill zerdrückt, u. die Farbe der so erhaltenen 0,15—0,20 mm dicken „Druckblättchen" wurde mit dem Spektrum des Metalls in der Bunsenflamme spektroskop. verglichen. Die Ähnlichkeit der beiden Spektren ist weitgehend, nur sind die Linien des Druckblättchenspektrums verbreitert u. bei nahe aneinanderliegenden Linien zu breiten Bändern vereinigt. Bei analogem Verh. müßte sich die Druckfarbe eines *Radiumsulfidphosphors* aus einem roten u. einem blauen Band zusammensetzen. — An Druckblättchen aus *CaO*, $CaSO_4$, $CaWO_4$, $SrCO_3$, $SrSO_4$, SrF_2, Li_2S u. Na_2S konnte keine Druckfärbung nachgewiesen werden. Reine, durch Red. der Sulfate gewonnene, schmelzmittelfreie *Erdalkalisulfide* lassen sich leichter u. intensiver färben als die harten Sulfide; dies dürfte eine Revision der Ansichten über die Entstehungsbedingungen der Zentrenmolekeln erfordern. — Die Druckblättchenmethode ist vielleicht allgemein für die

Unters. der Farben fester Körper zu empfehlen. (Ztschr. f. Physik **38**. 841—47. Warschau Polytechn.) LESZYNSKI.

J. C. Mc Lennan, H. J. C. Ireton und **K. Thompson**, *Über die Phosphorescenz des Stickstoffs.* Im Vakuumraum einer mit fl. Wasserstoff gekühlten Thermosflasche befindet sich *fester Stickstoff*, der durch 125000 Volt-Elektronen zur Lichtemission angeregt wird. Die Spektrogramme zeigen — 1. die scharfe Bande (N_4) bei 5945 Å, — 2. drei breite diffuse Banden (N_1) bei 5554, 5617 u. 5658 Å, — 3. eine Serie von 8 klar definierten Banden (N_2) zwischen 5204,4 u. 5240 Å u. — 4. eine Reihe schwacher diffuser nach Rot abschattierter Banden zwischen 4500 u. 2460 Å. Von den Vegardschen Banden (N_3) wird keine Spur gefunden. Bei Unterbrechung des Elektronenbombardements verschwinden die Linien der (N_1)-Gruppe sofort, die der (N_4)- u. (N_2)-Gruppe bleiben noch einige Minuten erhalten, gehören also, wie schon VEGARD vermutete, zum Phosphorescenzspektrum. Während diese beiden Gruppen von der Dauer des Bombardements unabhängig sind, nimmt die Intensität der 3 (N_1)-Banden während des Bombardements sehr schnell ab, weshalb für die ausgedehnten Expositionen der feste Stickstoff etwa halbstündlich erneuert werden mußte. Das verschiedene Verh. der Banden deutet auf zwei Formen *A* u. *B* des festen Stickstoffs hin. *A* emittiert (N_1), *B* emittiert (N_2) u. (N_4). Während des Bombardements wird *A* in *B* umgewandelt. Phosphorescenz zeigt nur die *B*-Form. Da das Auroraspektrum bei 5230 keine Struktur aufzuweisen hat, die der aus 8 wohldefinierten, scharfen Gliedern bestehenden N_2-Gruppe entspricht, ist die Theorie VEGARDS von der Rolle des feinverteilten festen Stickstoffs bei den Auroraentladungen nicht haltbar. (Nature **118**. 408—09. Univ. of Toronto.) LESZYNSKI.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

R. Keller und **J. Gicklhorn**, *Neutralsalze in der Hochspannung.* Bei genügend hoher Spannung (800 V) u. Ausschaltung von Elektrolysennebenwrkgg. (Halbleiterelektroden) wird eine Verschiebung der Neutralsalze zur Kathode bemerkbar, was ein neues Licht auf zahlreiche Vorgänge im Stoff u. Kraftwechsel wirft. Es steht noch nicht fest, ob diese Tatsache auf einer Elektropolarität beruht oder auf einer Mitführung der Salze durch das zur Kathode strömende W. — Derselbe Tatsachenkomplex liegt einer Arbeit von K. C. SEN (Biochem. Ztschr. **169**. 192; C. **1926**. I. 3390) zu Grunde. — Vff. berichten noch über ihre letzten Verss. betreffend W.-Wanderung an lebenden Hautstücken, die stark dem Nerveneinfluß unterliegt. Doch wandert das W. im n. Tier (Frosch) eindeutig nach innen (zur Kathode). (Biochem. Ztschr. **172**. 233—41.) LASCH.

Amalia de Negri, *Über den Einfluß mechanischer Prozesse auf den elektrischen Widerstand einiger Nickeleisenlegierungen.* Es wird der Einfluß mechan. Bearbeitung auf die Änderung des elektr. Widerstandes *R* von *Ni-Fe*-Legierungen (22, 36, 44 u. 49% Ni) mit der Temp. untersucht. Bei wiederholter Erwärmung zwischen Zimmertemp. u. 500° ändert sich bei den letzten 3 Legierungen *R* vollkommen reversibel, bei der Legierung mit 22% Ni treten dagegen Hysteresiserscheinungen auf. Für k. bearbeitete Drähte wächst *R* weniger schnell mit der Temp. als für geglühte; nach dem 1. Erhitzen verschwindet die Wrkg. der Bearbeitung. Die Ni-ärmste Legierung zeigt oberhalb 500° Oxydationserscheinungen. (Nuovo Cimento **3**. 270—80. Neapel, Univ.) KRÜGER.

Hans Schiller, *Untersuchungen über die Elektrizitätsleitung in festen Dielektriken bei hohen Feldstärken.* Vf. gibt eine ausführliche Darst. der im wesentlichen schon mitgeteilten Verss. (Ztschr. f. techn. Physik **6**. 588; C. **1926**. I. 1512). Eine einwandsfreie Deutung ist noch nicht möglich, eine experimentelle Entscheidung zwischen den verschiedenen diskutierten Hypothesen ist aber von einer Überprüfung des Faradayschen Gesetzes bei hohen Feldstärken zu erwarten. Vf. weist auf den noch nicht

geklärten Zusammenhang zwischen dem Elektrizitätsdurchgang durch feste Dielektrika u. den Erscheinungen der sogenannten dielektr. Anomalien u. der elektr. Festigkeit von festen Dielektriken hin. (Ann. der Physik [4] **81.** 32—90. Wien, I. Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

R. Sänger, *Temperaturempfindlichkeit der Dielektrizitätskonstanten von CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 im dampfförmigen Zustande.* Durch Unterss. an CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 erweitert Vf. die experimentellen Grundlagen der Debyeschen Dipoltheorie für die Temp.-Empfindlichkeit der DE. u. dehnt dadurch die Gültigkeit der bei Gasen durch das Experiment bestätigten Theorie auf Dämpfe aus. Die Verss. sind bei konstanter D. ausgeführt. Für diesen Fall leitet Vf. die lineare Beziehung $\varepsilon - 1 = A + B/T$ ab, worin ε die DE., T die Temp., A u. B Konstanten bedeuten. A stellt das opt. Glied dar. Für das bei Dipolsubstanzen auftretende elektr. Moment μ berechnet Vf.: $\mu = 0{,}5814 \cdot 10^{-8}\sqrt{T \cdot B/p_{Hg}}$, worin p_{Hg} den zu einer beliebigen Temp. T gehörenden Druck in cm Hg bedeutet. Vf. gibt eine ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung u. eine Schaltungsskizze. — Aus seinen Messungen folgt für CH_4 symm. Gestalt; das symm. Atomgerüst von CH_4 wird durch das Auswechseln eines H-Atoms mit einem Cl-Atom stark gestört, die Asymmetrie nimmt aber bei Methylenchlorid u. Chlf. wiederum ab u. führt bei Tetrachlorkohlenstoff zur mol. Symmetrie zurück. Die elektr. Dipolmomente der asymm. Moll. sind angegeben zu: Methylchlorid $\Delta = 1{,}97 \cdot 10^{-18}$; Methylenchlorid $\mu = 1{,}59 \cdot 10^{-18}$; Chlf. $\mu = 0{,}95 \cdot 10^{-18}$. (Physikal. Ztschr. **27.** 556—63. Zürich, Techn. Hochsch.) EISNER.

Karl Wolf, *Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase und Dämpfe bei niederen Drucken.* Vorläuf. Mitt. Vf. gibt eine systemat. Messung der Druckabhängigkeit der DEE. des N_2, O_2, H_2, CO_2, NH_2 u. H_2O unterhalb einer Atmosphäre. Vf. benutzt die von HERWEG (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. **21.** 572 [1909]) ausgearbeitete Kondensatormethode. Für H_2, O_2, N_2 u. CO_2 ergibt sich eine vollkommene Linearität der $(\varepsilon - 1)$-Kurven unabhängig vom Abstand der Kondensatorplatten. Die Kurve für Wasserdampf bei 21,5° zeigt den bereits von ZAHN (Physical Review [2] **27.** 329; C. **1926. I.** 3588) gefundenen scharfen Knick. Gegen die von ZAHN zur Erklärung herangezogene Adsorptionshypothese scheint der Befund zu sprechen, daß bei Kondensatorplattenabständen von 0,5 u. von 2 mm die Neigungsänderungen der Kurven nicht wesentlich verschieden sind. Zur Deutung der bei einem Abstand von 0,07 mm erhaltenen Kurve werden allerdings Adsorptionserscheinungen zu berücksichtigen sein. Die Kurven für NH_3 bei 15,6° zeigen ebenfalls einen Knick, hier ist aber im Gegensatz zu den H_2O-Kurven die Neigung im oberen Teil geringer als im unteren. (Physikal. Ztschr. **27.** 588—91. München, Physik. Inst. d. Univ.) LES.

C. Manneback, *Die Dielektrizitätskonstante der zweiatomigen Dipolgase nach der Wellenmechanik.* Mathemat. (Physikal. Ztschr. **27.** 563—69. Zürich.) EISNER.

A. Ssyssojew, *Elektromotorische Kraft der Flamme.* Vor einem Pt-Blech wird in 5—10 mm Entfernung ein Pt-Draht angespannt; vor dem Draht wird ein Bröckchen Salz mit Stichflamme so erhitzt, daß die Salzdämpfe erst den Draht, dann das Blech berühren. Der Draht wird positiv, die Platte negativ. Die Potentialdifferenz steigt von z. B. 0,003 V (LiCl) bei Verwendung von $LiCl < Li_2CO_3 < CaCl_2 < Tl_2CO_3 < SrCl_2 < NaNH_4SO_4 < NaCl < BaCl_2 <$ Na-Acetat $< Na_2CO_3 < NaNO_3 < KCl < RbCl < CsCl < K_2SO_4 < KNO_3 < K_2CO_3$ auf 0,67 V. Die EK. nimmt mit steigender Temperatur- u. Größendifferenz zwischen den Elektroden zu. Befindet sich das Plättchen in einer Salzlsg., so ist die EK. kleiner u. vom entgegengesetzten Vorzeichen. Mit der H_2-Flamme werden höhere EKK. erhalten. Die Erscheinung ist analog der „entgegengesetzten EK. des Lichtbogens", wobei auch die stärker erhitzte Anode positiv ist. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2.** Wissenschaftl. Teil. 158—62.) BIKERMAN.

L. Frank, *Zur Berechnung von Siedepunktkurven binärer Gemische.* Vf. leitet die Berechnung des Wertes A_t (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **114**. 257; C. **1925**. I. 2055) für Kurven mit geringer Krümmung aus der P-x-Kurve (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 962; C. **1925**. II. 130) ab u. teilt in einer Tabelle die Werte für die binären Gemische: C_6H_5Br/C_6H_5Cl, nC_8H_{18}/nC_7H_{14}, $C_6H_5C_2H_5/C_6H_5CH_3$, $C_2H_5O_2C_2H_5/C_2H_5O_2C_3H_5$, $(CH_3)_2CO$ C_6H_6, $C_6H_6/C_6H_5CH_3$, $CCl_4/C_6H_5CH_3$, $(CH_3)_2CO/C_6H_5CH_3$, $C_6H_6/(C_2H_5)_2O$, CS_2/CCl_4, N_2/O_2 mit. (Ztschr. f. kompr. u. fl. Gase **25**. 65—66. Sapporo, Japan.) JUNG.

George S. Parks und **Kenneth K. Kelley**, *Die Wärmekapazität von Calciumsilicat.* Im Anschluß an Verss. von WHITE (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **47**. 1; C. **1920**. III. 32), der die *spezif. Wärme* der Kieselsäure u. einer Anzahl Silicate bestimmt hat, u. zwar auf dem Temp.-Bereich zwischen Zimmertemp. u. 1100 u. 1400°, haben es Vff. unternommen, die Verss. auf niedere Tempp. auszudehnen. Sie verwendeten zu ihren Verss. den bereits früher beschriebenen App. u. die ebenfalls angegebene Methode (Journ. Physical Chem. **30**. 47; C. **1926**. I. 2780). Die Genauigkeit der erhaltenen Resultate wird von den Vff. mit 1% angegeben. Die von den Vff. gefundenen Werte schließen gut an die von WHITE an. Aus einer Tabelle ergibt sich, daß die Methode der getrennten Best. der Komponenten auch in dem Falle des SiO_3 anzuwenden sei; die Summe der Wärmekapazitäten des CaO u. des SiO_2 ergibt mit nur geringen Abweichungen den theoret. berechneten Wert, in tieferen Tempp. besonders bei der Temp. der fl. Luft sind die Abweichungen größer infolge der größeren Unsicherheit in der Best. An $MgSiO_3$ wird die gleiche Rechnung durchgeführt. (Journ. Physical Chem. **30**. 1175—78. Stanford Univ.) HAASE.

Gerhart Hantke, *Die thermische Dissoziation einiger Silicofluoride.* Nach einer stat. Methode wurden die Dissoziationsdrucke von $BaSiF_6$ von 690—771° absol. Temp. u. von Na_2SiF_6 von 789,5—982,5° absol. Temp. gemessen. Daraus berechnet sich die Dissoziationswärme von $BaSiF_6$ zu —43000 cal., von Na_2SiF_6 zu —28000 cal. — Das nach der Gleichung $Me^{II}SiF_6 = Me^{II}F_2 + SiF_4$ entstehende Fluorid löst sich im Silicofluorid. Die Löslichkeitsverhältnisse wurden durch Abbauverss. geprüft. Die bei 929,5° abs. gesätt. Lsg. von NaF in Na_2SiF_6 enthält 20 Mol-% NaF u. 80 Mol-% Na_2SiF_6. Bei $BaSiF_6$ ergaben 3 Isothermen (751,5; 757,0; 762,5° abs.) eine gesätt. Lsg. mit etwa 50 Mol-% BaF_2. — Der Dissoziationsdruck der gesätt. Lsg. von *NaF* in Na_2SiF_6 wird von 825—1018,5° absol. Temp. angegeben. Bei 990° abs. schm. der Mischkrystall. Die Dissoziationswärme der gesätt. Lsg. berechnet sich für Na_2SiF_6 zu 27900 cal., für $BaSiF_6$ zu 31800 cal. — Um die erforderlichen Daten zur Berechnung der Bildungswärmen der Silicofluoride zu vervollständigen, hat Vf. die Neutralisationswärme von 0,5-n. H_2SiF_6 (mit dem betreffenden Silicofluorid als Bodenkörper) gemessen. Es ergaben sich im Mittel für 0,5-n. KOH 21097 cal., für 0,3-n. $Ba(OH)_2$ 16275 cal. Bei NaOH ist die Wärmetönung von der Konz. abhängig, da das mit der NaOH zugefügte W.-Vol. einen Teil des gebildeten Na_2SiF_6 in Lsg. hält; unter Berücksichtigung der Fällungswärme ergibt sich für festes Na_2SiF_6 eine Neutralisationswärme von 18550 cal., die Lösungswärme des Na_2SiF_6 in 0,5-n. H_2SiF_6 ist 5150 cal. Aus den Wärmetönungen der Teilrkk. berechnet sich die Bildungswärme der Silicofluoride nach der Rk. $SiF_{4Gas} + Me^{II}F_{2fest} = Me^{II}SiF_{6fest}$ beim Na-Salz zu 37270 cal., beim K-Salz zu 51100 cal., beim Ba-Salz zu 32200 cal. in Übereinstimmung mit Werten von TRUCHOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **98**. 1330 [1884]). Die Differenz zwischen den für Zimmertemp. berechneten Bildungswärmen u. den bei 600° bezw. 400° gemessenen Dissoziationswärmen von Na_2SiF_6 (Dissoziationswärme = —28000 cal.) u. $BaSiF_6$ (—31800 cal.) führt Vf. auf den Unterschied der spezif. Wärmen der Ausgangs- u. Endstoffe zurück. Es wurde für $d\,U/d\,T$ bei Na_2SiF_6 berechnet —12, gefunden —15; bei $BaSiF_6$ ber. —7, gef. —1.

Mit einer *Kompensationsmethode* nach CENTNERSZWER u. ANDRUSOW (Ztschr. f. physikal. Ch. **111**. 79; C. **1924**. II. 1568) wurde die Dissoziationsspannung von un-

endlich verd. Lsgg. von NaF in Na_2SiF_6 u. BaF_2 in $BaSiF_6$ gemessen. Es ergab sich für diese Lsgg., nach Korrektur für $d\,U/d\,T$, bei Na_2SiF_6 eine Wärmetönung von —20800, bei $BaSiF_6$ —26800 cal., daraus folgt für die Lösungswärme der Fluoride in den Silicofluoriden ein Wert von +16200 bezw. 5000 cal. Der Wert für Na_2SiF_6 wurde an einer Mischung $NaF : Na_2SiF_6 = 1 : 4$ direkt geprüft, gefunden 18000 cal. Bei $BaSiF_6$ war der therm. Effekt zu gering zur Auswertung. — Nach einer dynam. Methode hat Vf. Dissoziationsdrucke für K_2SiF_6 gemessen, aus denen eine Dissoziationswärme von 75000 cal. folgen würde gegenüber der früher berechneten von 51100 cal. Auch hier wird die Differenz durch B. einer Lsg. erklärt. Messungen nach der Kompensationsmethode ergaben, nach Korrektur für $d\,U/d\,T$, eine Dissoziationswärme von 28500 cal. bei Zimmertemp. Die Differenz gegenüber der berechneten Bildungswärme sieht Vf. als Lösungswärme des KF in K_2SiF_6 an. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 1065—71. Berlin, Univ., Phys.-chem. Inst.) R. K. Müller.

Marc de Hemptinne, *Über Verdampfungswärmen.* Für die molare Verdampfungswärme L wird die von Verschaffelt (Journ. de Physique et le Radium [6] **4**. 158; C. **1924**. I. 1138) auch theoret. begründete Temperaturfunktion $L = a\,(T_{krit.} - T)^n$, a u. n Konstante, an den für W., NH_3, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, CCl_4, C_6H_5Cl, C_6H_5F, C_6H_6, Methylacetat, Äthylacetat u. Methylalkohol vorliegenden Beobachtungsergebnissen geprüft u. außer bei Essigsäure gut bestätigt gefunden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **12**. 296—308.) Cassel.

E. Donath, *Präzisionsmessungen von Verdampfungswärmen bei kleinen Drucken und niedrigen Temperaturen.* Es wird ein App. beschrieben, der gestattete, *Verdampfungs-* bezw. *Sublimationswärmen* durch Best. der durch die Kondensation freiwerdenden Wärmemenge mit einem mittleren Fehler von etwa 0,1% bei Dampfdrucken von etwa 1—150 mm zu messen. Messungen wurden an CO_2 u. NH_3 durchgeführt. Aus den erhaltenen Zahlen wurden die *chem. Konstanten* berechnet, bei CO_2 wird eine Übereinstimmung mit früheren Werten erhalten, bei NH_3 tritt eine durch einen um 40 cal. kleineren Wert der Schmelzwärme bedingte Veränderung auf. Außerdem ist die *Molwärme* des NH_3-Dampfes berechnet. Die Werte stimmen innerhalb der Meßfehler mit der kinet. Theorie überein. Die C_p-Werte für CO_2 sprechen für eine gestreckte Molekel. Auf Grund dieses Modells werden aus den Hauptabsorptionsbanden im Ultraroten die C_v-Werte berechnet. Diese u. die auf Grund eines gewinkelten Modells berechneten C_v-Werte sind zum Vergleich mit den beobachteten tabellar. zusammengestellt. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 316—17. Breslau, Techn. Hochsch.) Josephy.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

F. Goudriaan, *Über Kolloide.* Kurze zusammenfassende Besprechung u. Erläuterung neuer Ausdrücke u. Benennungen. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 971—72.) Rüh.

Markus Reiner, *Zur Theorie der „Strukturturbulenz".* Vf. leitet rechnerisch ab, daß die Erklärung der von Wo. Ostwald beobachteten „Strukturturbulenz" (Kolloid-Ztschr. **38**. 261; C. **1926**. I. 3132), d. i. ein zur Wirbelbildung führendes Zerreißen eines elast. Systems durch Variierung des Capillardurchmessers experimentell geprüft werden könnte. (Kolloid-Ztschr. **39**. 314—15. Jerusalem.) Wurster.

Wilhelm Stenström und **Melvin Reinhard**, *Einige Erfahrungen über die Herstellung von kolloidalem Blei.* Es werden experimentelle Erfahrungen bei der Herst. von kolloidalem Pb mitgeteilt. (Journ. Biol. Chem. **69**. 607—12. Buffalo, Inst. f. Study of Malignant Disease.) Hesse.

Kohei Hakozaki, *Die experimentelle Formel des Elektrolytschwellenwertes des Goldsols und des Eisenhydroxydsols.* Die von Tsuji am Mastixsol aufgestellte experimentelle Formel des Schwellenwertes der Koagulationskonz. von NaCl: $h \cdot \frac{i^{1,5}}{i_0^{1,5} - i^{1,5}} = K$, wo h u. i die H^+-Ionen, bezw. Elektrolytkonzz., die man zur Fällung

des Kolloids braucht, i_0 den maximalen Wert von i u. K eine Konstante des Sols bedeuten, wurde für *Goldsol* u. *Eisenhydroxydsol* nachgeprüft. Als Elektrolyt wurde NaCl verwendet, da sein Schwellenwert unabhängig von der Konz. dieser 2 Sole ist. Die Kurvenbilder zeigen gute Übereinstimmung der Formelwerte mit den experimentell gefundenen. (Kolloid-Ztschr. **39**. 316—19. Sapporo, Univ.) WURSTER.

René Fabre und **Henry Pénau**, *Über ein beschleunigtes Dialysierverfahren und seine Verwendung bei der Bereitung von dialysiertem Eisenoxyd.* (Journ. Pharm. et Chim. [8] **3**. 100—04. — C. **1926**. I. 3389.) SPIEGEL.

Ikutaro Takagi, *Über Liesegangsche Ringe in Blutagarplatten.* Trägt man in Blutagarplatten ein größeres Depot ca. 0,5 g kolloides Hg ein, so beobachtet man nach einiger Zeit rings um das Depot Zonen nach Art der Liesegangringe u. zwar folgt auf eine Zone von scheinbar unveränderten Erythrocyten eine hämolysierte Zone. Bei der ersten Zone hat eine Art Fixierung stattgefunden, die sie gegen nachträgliche Einw. von Saponin u. gegen Fäulnis widerstandsfähig macht. — Metall. Hg ruft olygodynam. Hämolyse hervor, wobei auch Ringbildung beobachtet wurde. — Das Verh. von kolloidem Ag auf Blutagarplatten entspricht dem von K. PRZIBREUN aufgestellten Grundsätzen physikal. Ausbreitungserscheinungen. (Biochem. Ztschr. **172**. 483—88 Physiolog. Inst. Univ. Wien.) LASCH.

A. F. G. Cadenhead, *Die Wirkung der Bestrahlungen auf die Reaktionen in Gelen.* (Vgl. S. 870.) Die bänderartige B. von *Au* (durch Oxalsäure reduziert) in einer Kieselsäuregallerte wird einer Unters. unterzogen; dabei wurden die Beobachtungen DAVIES (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 2698. **45**. 2261; C. **1923**. III. 1055. **1924**. I. 1489) über die Wrkgg. des Lichts auf den Reduktionsbetrag des Au bestätigt u. bis zum ultravioletten Licht erweitert. Es zeigte sich, daß Bestrahlungen mit Wellenlängen herunter bis zu 7 $\mu\mu$ ebenso wirksam sind wie die gewöhnlichen Bestrahlungen. Wir haben hier kein Liesegangsches Phänomen vor uns. (Canadian Chemistry Metallurgy **10**. 201—03. Kingston, Kanada, Queens Univ.) WILKE.

Hidema Mayanagi, *Über die unregelmäßige Fällungsreihe.* Bei der unregelmäßigen Fällungsreihe, die bei einem Sol durch Zusatz stark adsorbierter Ionen auftritt, unterscheidet Vf. 4 Zonen: Die untere Nichtflockungszone, die untere Flockungszone, die obere Nichtflockungszone u. die obere Flockungszone. Entsprechend werden die Konzz. der Ionen an diesen Grenzen als 3 Schwellenwerte bezeichnet. Die Abhängigkeit dieser von der Kolloidkonz. wird an den Solen von Mastix, Au, $Fe(OH)_3$ u. Eiweiß experimentell gezeigt. Kolloidkonz. u. für die Fällung notwendige Salzkonz. sind einander proportional, während der der 2. Fällung zugehörige Schwellenwert des Salzes (nicht absorbierbare Elektrolyte) von der Kolloidkonz. unabhängig u. konstant ist, da in diesem Falle nur der Abstand der Doppelschicht geändert wird. Das Verhältnis der Kolloidkonz. u. der notwendigen Elektrolytkonz. läßt sich also aus der jeweiligen Adsorbierbarkeit des betreffenden Elektrolyten voraussagen. (Kolloid-Ztschr. **39**. 319—22. Sapporo, Univ.) WURSTER.

Emil Hatschek und **R. S. Jane**, *Untersuchungen über den Schermodul und die Relaxation einiger Sole.* Vff. bestimmten nach der Methode von SCHWEDOFF (Journ. de Physique [2] **8**. 341 [1889]) die Schermodule von Solen von *Gelatine, Ammoniumoleat, Quecksilbersulfosalicylat, Baumwollgelb* u. *Benzopurpurin.* Der bei der Ausführung der Schwedoffschen Methode verwendete App. u. seine Anwendung wird an Hand einer Skizze genau beschrieben. Die Messungsresultate der einzelnen Sole werden wiedergegeben u. dabei festgestellt, daß die Module außer bei dem sehr labilen Ammoniumoleat mit dem Alter der Sole stark ansteigen u. mit steigender Temp. sinken, so daß bei 40—45° die Scherelastizität nicht mehr meßbar ist. Aus Beststs. der Maxwellschen Relaxationszeit, d. i. der Zeit, in der die zur Erhaltung einer gewissen Deformation nötige Spannung auf den e-ten Teil (e = Basis der natürlichen Logarithmen) des

Anfangswertes fällt, wurden die Viscositätskoeffizienten zu 10^2—10^4 absol. Einh. bestimmt. Die Verfolgung der Torsionsabnahme des Drahtes mit der Zeit zeigte die Viscosität als Funktion von Zeit u. Differenz der Torsionswinkel. Die Berechnung der Viscositätskoeffizienten auf diesem Wege ergab Übereinstimmung mit den oben berechneten Werten 10^2—10^4. Die Abhängigkeit der Viscosität u. Elastizität der Sole von der Art ihrer Herst. (k. oder h.) wird am Beispiel des *Benzopurpurins* deutlich gezeigt: k. bereitete Sole zeigen überhaupt keine Elastizität u. geringe Viscosität. (Kolloid-Ztschr. **39**. 300—313. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.) WURSTER.

S. P. L. Sørensen, *Studien über Proteine.* IX. **K. Linderstrøm-Lang** und **Ellen Lund**, *Der Einfluß der Salzkonzentration auf das Säurebindungsvermögen von Eialbumin.* (VIII. vgl. C. r. du Lab. Carlsberg **15**. No. 11. 1; C. **1925**. II. 1530.) Der Aktivitätskoeffizient f_H des *H-Ions* in NH_4Cl-Lsgg. verschiedener Konz. wird bestimmt. Die H-Ionenaktivität a_H der Gemische von *Eialbumin* + NH_4Cl + HCl u. Eialbumin + KCl + HCl verschiedener Konz. wird gemessen u. daraus β_H (an das Eialbumin gebundene Äquivalente $H^{\cdot}$ pro l) u. $\bar{H} = \beta_H/c_N$ ($\bar{H}$ = Zahl der gebundenen oder abgegebenen $H^{\cdot}$-Ionen pro Grammäquivalent Protein-N) berechnet; dabei wird angenommen, daß f_H, $f_{NH^{\cdot}_4}$, f_{NH_3} u. k_{NH_3} von c_N (Grammäquivalent Protein-N pro l) unabhängig sind. Vf. führt folgende Definitionen ein: „mittlere Valenz" $\bar{r}$ eines Ampholyten $= (\beta_H + \beta_{BH^{\cdot}} - \beta_{S'})/c_A$ ($\beta_{BH^{\cdot}}$ u. $\beta_{S'}$ gebundene oder abgegebene Mengen Salzkationen u. Säureanionen, c_A = Gesamtzahl der Teilchen, in die der Ampholyt eintritt); „spezif. Wasserstoffionisation" des Ampholyten $\bar{h} = \beta_H/c_A$; „isoion. Rk." = Wert von pa_H (pa^0_H), bei dem $\bar{h} = 0$ ist; „isoelektr. Rk." = Wert der pa_H, bei der $\bar{r} = 0$ ist. Wenn $c_{BH^{\cdot}}$ u. $c_{S'}$ groß sind gegen c_A, wird $\bar{h}$, unabhängig von c_A, bei derselben a_H Null, u. alle Ionisationskurven, die bei gleichem c_{BHS}, aber verschiedenem c_A die Beziehung zwischen β_H u. pa_H ausdrücken, schneiden sich in einem Punkte, dessen pa_A der isoion. Rk. entspricht. Diese kann auch direkt aus dem Schnittpunkt der entsprechenden Ionisationskurve mit der pa_H-Achse gefunden werden. Vergleich der nach beiden Methoden gefundenen Werte zeigt, ob das zugesetzte Salz einen Überschuß von Säure oder Base enthält. Werden für Eialbumin die gefundenen Werte $\bar{H} \cdot 10^3$ gegen pa_H aufgetragen, so zeigt sich, daß $\bar{H}$ von c_N unabhängig ist, daß die Kurven nahezu geradlinig verlaufen u. mit wachsender Salzkonz. zunehmend steiler werden. Isoion. Rk. liegt bei den Verss. mit NH_4Cl, unabhängig von dessen Konz., bei $pa^0_H = 4{,}898$ ($p^0_H = 4{,}857$), bei den Verss. mit $(NH_4)_2SO_4$ (SØRENSEN, C. r. du Lab. Carlsberg **12**. 66; C. **1918**. II. 823) mehr auf der sauren Seite; Korrektur der früher gefundenen Werte unter Berücksichtigung der EKK. an der Berührung $(NH_4)_2SO_4/KCl$ ergibt, daß pa^0_H mit abnehmender $(NH_4)_2SO_4$-Konz. zunimmt u. sich dem Wert in NH_4Cl-Lsgg. nähert. — Im Anschluß an die Debye-Hückelsche Formel u. die Linderstrøm-Langsche Theorie der Ionisation mehrwertiger Ampholyte wird die Abhängigkeit der isoion. u. isoelektr. Rk. u. der Gestalt der $\bar{r}$-pa_H-Kurve von der Salzkonz. bei Ampholyten, die sich nur mit $H^{\cdot}$-Ionen verbinden u. deren verschiedene Dissoziationskonstanten nahe beieinander liegen, theoret. behandelt. Die Salzwrkg. besteht in einer Drehung der Achse, um die sich die $\bar{r}$-pa_H-Kurve als period. Funktion bewegt, wobei die isoelektr. Rk. unverändert bleibt, derart, daß bei konstanter Ampholytkonz. u. konstanter pa_H $\bar{r}$ auf der sauren Seite mit wachsenden Salzkonzz. wächst, an der bas. Seite der isoelektr. Rk. mit wachsender Salzkonz. abnimmt. Wird für die Verss. von FRISCH, PAULI u. VALKO (Biochem. Ztschr. **164**. 401; C. **1926**. I. 1587) an Eialbumin-HCl-Lsgg. f_{Cl} auf Grund der Debye-Hückelschen Theorie unter Annahme eines mittleren Ionenradius von 10^{-7} cm berechnet, so sind die berechneten Werte von $\log f_{Cl}$ etwa halb so groß wie die gefundenen. Vf. nimmt an, daß außer den von den Ionenladungen herrührenden Kräften von der Valenz der Proteinionen unabhängige molekulare Kohäsionskräfte vorhanden sind; die rein chem. Bindung der Cl'-Ionen ist bei allen Cl'-Konzz. sehr gering im Vergleich zu der

Bindung der $H^{\cdot}$-Ionen u. bei allen pa_H-Werten zwischen 4 u. 5 gleich. Die vom Vf. für verschiedene Salzkonzz. berechneten Ionisationskurven des Eialbumins stimmen mit den experimentellen Werten in Gestalt u. Drehung im wesentlichen überein, wenn das Mol.-Gew. des Eialbumins in wss. Lsg. = 35 000 (Molekularradius = $2{,}21 \cdot 10^{-7}$ cm) gesetzt wird, u. die Zahl der enthaltenen sauren u. bas. Gruppen 30 beträgt. (C. r. du Lab. Carlsberg **16**. No. 5. 1—55.) KRÜGER.

K. Linderstrøm-Lang, *Über den Zustand und die Stabilität kolloider Lösungen.* Thermodynam. Behandlung der Theorie kolloider Elektrolytlsgg. als einphasige Systeme im inneren Gleichgewicht im Anschluß an die Gibbsschen Gleichungen u. die Prinzipien von LEWIS, BJERRUM u. BRØNSTEDT ergibt, daß innerhalb des Stabilitätsgebietes Potential oder Aktivität eines der Ionen mit zunehmender Konz. abnehmen kann, so lange nur das Potential des Elektrolyten im ganzen mit der Konz. zunimmt. Diese Möglichkeit bildet die Voraussetzung für das Eintreten des Hammarsteneffektes bei Elektrolyten mit großen n-wertigen Ionen I_n u. kleinen Gegenionen I_1, der sich weder durch die klass. Dissoziationstheorie noch unter Berücksichtigung der elektr. Kräfte zwischen den Ionenladungen erklären läßt. Bei solchen „osmot. anomalen" Elektrolyten, deren osmot. wirksame Konz. kleiner ist als die Aktivität eines ihrer Ionen (I_1), muß eine außerordentlich starke Wechselwrkg. zwischen den großen Ionen I_n vorhanden sein, die durch deren relativ kleines Vol. u. große Deformierbarkeit bedingt ist u. mit der chem. Zus. eng zusammenhängt. Nachrechnung der Cl-Ionenaktivitäten aus den Verss. von E. HAMMARSTEN (Biochem. Ztschr. **144**. 383; C. **1924**. I. 2151) u. H. HAMMARSTEN (Biochem. Ztschr. **147**. 481; C. **1924**. II. 1063) unter Berücksichtigung, daß die Vergleichsfl. den Gasgesetzen nicht folgt, ergibt wesentlich geringere anomale Drucke, als dort berechnet wurden; bei Protaminchlorid verschwindet die Anomalität prakt. vollkommen.

Im Anschluß an die Verss. von MC BAIN u. SALMON (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 426; C. **1920**. III. 533) wird durch Überschlagsrechnung der Aktivitätskoeffizienten f_1 u. f_n in *Na-Palmitat*lsgg. gezeigt, daß sich diese osmot. n. verhalten u. eine Theorie der Struktur der *Seifen*lsgg. entwickelt, um die niedrigen osmot. Drucke u. andere Eigenschaften ohne Zuhilfenahme der Micellarhypothese zu erklären. Vf. nimmt an, daß die Seifenlsgg. bis zu hohen Konzz. (1-n.) vollständig dissoziiert sind u. daß zwischen den Anionen, analog wie bei den Gasen, van der Waalsche Kohäsionskräfte existieren. Berechnung der Aktivität f ($c = 1$) der Gasmolekeln für die gesätt. KW-stoffe von CH_4 bis C_8H_{18} zeigt, daß f mit der Zahl der C-Atome wächst u. für C_8H_{18} dem Aktivitätskoeffizienten f_s ($c = 1$) des Caprations annähernd gleich ist. Die starke Wechselwrkg. zwischen den Fettsäureionen hängt mit ihrer Gestalt zusammen (deformierbare, in ständiger Bewegung befindliche, ineinander verwickelte Ketten). Mit steigendem Vol. des Kations, das sich zwischen den KW-stoffketten bewegt, wie Elektronen in einem Metall, nehmen die Kohäsionskräfte zwischen den Seifenionen schnell ab u. daher die Aktivitätskoeffizienten f_s u. f_1 zu. Starke Hydratation u. die Existenz einer großen Zahl von Micellen in Seifenlsgg. ist unwahrscheinlich; vom Vf. hergestellte *Na-Stearat*lsgg. (bis 0,8-n.) sind bei 90° wasserhell u. geben keinen Tyndalleffekt. Wird die von MC BAIN u. SALMON gemessene Siedepunktserhöhung t_1 gegen den reziproken Wert der Konz. aufgetragen, so erhält man Kurven, die den Druck-Vol.-Kurven nicht idealer Gase gemäß der van der Waalsschen Gleichung ähneln. Die Kurven für Acetat, Caproat, Caprylat u. Caprate entsprechen denjenigen von Gasen oberhalb der krit. Temp., bei Laurat, Myristat, Palmitat u. Stearat gehen die Kurven durch ein Maximum u. ein Minimum; in dem instabilen Gebiet zwischen beiden Punkten tritt wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit u. der kontinuierlichen Dispersität der einen Phase in der anderen statt sichtbarer Phasentrennung Gelbildung ein. Anwendung der thermodynam. Methode auf die Daten von H. HAMMARSTEN für *Protaminchlorid* läßt schließen, daß f_n sehr klein u. eine Funktion

anderer Art ist, als in Seifenlsgg., vielleicht spielt hier Micellbildung eine größere Rolle. (C. r. du Lab. Carlsberg **16**. No. 6. 1—47. Carlsberg Labor.) Krüger.

E. Landt und **M. Volmer**, *Über die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Öl auf Wasser.* Bei der Ausbreitung adsorbierter Moleküle capillarakt. Stoffe oder von Ölhäuten auf Flüssigkeitsoberflächen handelt es sich nicht um einen Diffusionsvorgang (wie bei der Ausbreitung auf festen Unterlagen), sondern um eine Mitbewegung der fl. Unterlage, eine hydrodynam. Strömung. Zur experimentellen Prüfung dieser Anschauung wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Öl auf W. mit der Zeitlupe gemessen (160 Aufnahmen pro Sek.). Die Geschwindigkeit nimmt zuerst sehr stark, dann langsamer mit wachsendem Radius ab. Wird angenommen, daß die an das Öl grenzende Wasserschicht vom Öl mitgeführt wird, u. daß der Widerstand bei der Ausbreitung im wesentlichen durch die innere Reibung u. das Geschwindigkeitsgefälle im W. bedingt ist, so läßt sich eine von Blasius als Beispiel für die von Prandtl begründete Grenzschichtentheorie für eine ebene Platte in strömendem W. angestellte Rechnung zur Beschreibung des experimentellen Befundes heranziehen. Die Übereinstimmung zwischen Messung u. Rechnung ist ein Beleg für die Richtigkeit der Annahmen über den Mechanismus des Ausbreitungsvorganges. Die Überführung über Flüssigkeitsoberflächen erfolgt größenordnungsmäßig 1000-mal schneller als das „Krauchen" über feste Körperflächen. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 398—404. Berlin, Techn. Hochschule.) Cassel.

N. K. Adam und **G. Jessop**, *Die Struktur dünner Häute.* VIII. *Ausgebreitete Häute.* (VII. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **110**. 423; C. **1926**. I. 2548.) Zu den Messungen wurde ein App. benutzt, der im wesentlichen dem in Mitteilung VII beschriebenen glich; er unterschied sich nur durch eine etwas geringere Empfindlichkeit, durch Störungsfreiheit gegen Luftzug u. Temp.-Schwankungen. Mit Hilfe dieses Instrumentes werden die Verss. an Substanzen mit einer Kette wiederholt u. auf eine größere Anzahl von Verbb. ausgedehnt. Es wurden untersucht: *Myristinsäure*, die α-Br-Säuren mit 14—18 C-Atomen, *Elaidinsäure, Erucasäure, Elaidinsäureamid, Erucasäureamid, Ölsäure, Palmitinsäurenitril, Hexadecylharnstoff, Hexadecylalkohol, Hexadecylphenol* u. *Palmitinsäureamid.* Ferner wurden auch Stoffe mit mehr als einer Kette untersucht, wie *Hydrolecithin, α-Monolaurin, Lecithin* u. *Triolein.* Durch die Unterss. wurde festgestellt, daß es zwei Arten von Zuständen von ausgedehnten Häuten gibt, u. zwar den fl gedehnten, der einen konstanten Dampfdruck aufweist, u. der mit steigender Temp. in die gasförmige Haut übergeht, u. ferner den gasförmig gedehnten, der stetig in den gasförmigen übergeht. Die fl. gedehnte Haut zeigt ein genau begrenztes Gebiet, wo keine Kompression herrscht, welches bei Zimmertemp. bei ca. 48 $Å^2$ pro Mol. liegt, dieser Wert war unabhängig von der Natur u. der Länge der Kette. Für die gasförmiggedehnten Häute existiert ein solches Gebiet nicht, sie gehen vielmehr stetig in den Gaszustand über. Zur theoret. Deutung dieser Verss. u. deren Ergebnisse werden eine Anzahl von Annahmen gemacht. — Der Einfluß des schwefelsauren $KMnO_4$ auf Stoffe mit ungesätt. Äthylenbindungen in der Mitte der Kette, wirkte sich in der Weise aus, daß gasförmige Häute gebildet wurden. Auf gesätt. Ketten wird kein Einfluß ausgeübt, noch auf solche Äthylenbindungen, die an den Enden des Moleküls stehen. Einige wenige Verss. wurden auch mit *Tridecylmethylketon* u. *Heptadecylmethylketon* ausgeführt, die ein Gebiet keiner Kompression bei ca. 21 $Å^2$ aufwiesen. An den Stoffen mit mehreren Ketten wurden der Hysterese ähnliche Erscheinungen beobachtet, die auf eine langsamere Ordnung der Moll. schließen ließ, wodurch das langsamere Einstellen des endgültigen Druckes erklärt wurde. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **112**. 362—75.) Haase.

N. K. Adam und **G. Jessop**, *Die Struktur dünner Häute.* IX. *Zweibasische Substanzen.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten das Verh. monomolekularer Schichten von Stoffen mit langer Kette. Die geeigneten Substanzen wurden in den *zweibas. Estern*

vom Typ $C_2H_5OOC(CH_2)_nCOOC_2H_5$, wobei n durch die Zahlen 10, 11, 16, 20, 32 (d. h. durch die Diäthylester der *n-Dekan-α,κ-dicarbonsäure*, $C_{12}H_{22}O_4$, der *Brassylsäure*, $C_{13}H_{24}O_4$, der *n-Hexadekan-α,π-dicarbonsäure*, $C_{18}H_{34}O_4$, der *n-Eikosan-α,v-dicarbonsäure*, $C_{22}H_{42}O_4$, u. *Dotriakontan-ω,ω'-dicarbonsäure*, $C_{34}H_{66}O_4$) ersetzt wird. Es werden von diesen Stoffen Häute des gasförmigen u. des kondensierten Typs gebildet. Die Kohäsionskorrektion nimmt mit zunehmender Länge der Kette zu. Die Ester, bei denen *n* gleich 10 u. 11 ist, kommen dem gasförmigen Zustande am nächsten, der bisher an unl. Häuten gefunden wurde. Bei den kondensierten Häuten besteht nur ein stabiler Zustand, bei dem die Moll. nur mit einem Ende das W. berühren, während das andere aufrecht steht. — Das Verh. der zu den soeben untersuchten Estern gehörenden Säuren weicht nicht wesentlich von dem der Ester ab. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **112**. 376 bis 380.) HAASE.

O. E. Frivold, *Der Einfluß der Ionenladung auf das osmotische Verhalten von alkoholischen Lösungen.* (Vgl. Naturwissenschaften **13**. 859; C. **1926**. I. 319.) Vf. versuchte mit Hilfe von Siedepunktsbestst. festzustellen, ob u. wie groß der Einfluß der Ionenladung auf das osmot. Verh. von Lsgg. in *Methylalkohol* u. in gewöhnlichem *abs. A.* ist. Zur Best. der außerordentlichen geringen Temp.-Unterschiede wurde das Differentialthermometer nach MENZIES (Proc. National Acad. Sc. Washington **7**. 81; C. **1922**. I. 173) benutzt, das eine Ablesegenauigkeit von 0,0003° besitzt bei 100°. Die verwendeten Salze waren *LiCl*, $CoCl_2$ u. $La(NO_3)_3$, die auf das Sorgfältigste gereinigt u. besonders getrocknet wurden. Die Meßergebnisse sind sowohl in Tabellen, als auch graph. dargestellt; aus allem geht hervor, daß die Verss. zu einer guten Bestätigung der interionen Anziehungstheorie von DEBYE-HÜCKEL geführt haben. Eine vollständige Übereinstimmung konnte nicht erzielt werden, da es nicht möglich war, genügend genaue Ergebnisse in verdünnteren Lsgg. zu erhalten. Die Streuung der Ergebnisse war bei den untersuchten größeren Verdünnungen recht erheblich, doch konnte der Verlauf der Kurve sichergestellt werden. Es wurde der Ionenradius in CH_3OH gefunden für $LiCl = 5{,}4 \cdot 10^{-8}$, für $CoCl_2 = 4{,}7 \cdot 10^{-8}$; in C_2H_5OH für $LiCl = 3{,}96 \cdot 10^{-8}$, $CoCl_2 = 4{,}17 \cdot 10^{-8}$, $La(NO_3)_3 = 5{,}78 \cdot 10^{-8}$. (Journ. Physical Chem. **30**. 1153—61. Oslo, Univ. Phys. Lab.) HAASE.

G. Rossi und **A. Basini**, *Das Beersche Gesetz und die Lösungen von Kongorot.* Das Beersche Gesetz gilt für wss. Lsgg. von *Kongorot* nur bis 0,025%, bei höheren Konzz. treten, wahrscheinlich infolge Veränderungen des Dispersionsgrades, mit der Konz. steigende Abweichungen auf. Wss. Lsgg. von *Methylenblau* u. *Phenosafranin*, die ihrer hohen Diffusionsgeschwindigkeit in Gelatinelsgg. nach ziemlich kleine Teilchen besitzen, folgen dem Beerschen Gesetz. (Annali Chim. Appl. **16**. 299—306.) KRÜGER.

G. Rossi und **A. Basini**, *Beitrag zum Studium der Adsorption durch Tierkohle.* Es wird die Adsorption von *Safranin, Methylviolett, Indigocarmin, Nachtblau, Alkaliblau, Kongorot, Methylenblau, Diaminblau* durch *Tierkohle* aus äquimolaren Lsgg. bei verschiedenen Tempp. untersucht. Die adsorbierten Mengen nehmen im allgemeinen mit der Temp. zu, bei Kongorot, Indigocarmin, Safranin, Diaminblau u. Nachtblau zunächst etwas ab. Bei niedriger Temp. werden die Farbstoffe mit größeren Teilchen weniger adsorbiert, bei höheren Tempp. verschwindet der Unterschied. Mit Kongorot beladene Kohle ist gegen Alkaliblau u. Methylenblau stärker, gegen die übrigen Farbstoffe weniger akt. als reine Kohle. (Annali Chim. Appl. **16**. 306—13. Bologna, R. Scuola Sup. di Chim. Industr.) KRÜGER.

R. Angus Smith, *Die Absorption von Gasen durch Blutkohle.* I. Diese Arbeit ist ein Auszug aus einer Mitteilung, die ANGUS SMITH in den Proceedings Chem. Soc. **12**. 424 (1863) veröffentlicht hat. Es werden Verss. beschrieben über die Absorption von *Luft*, von O_2, N_2, H_2 u. CO_2 an Blutkohle; ferner wird von Verss. berichtet, die zum Ziele hatten die Verdrängung eines bereits absorbierten Gases durch ein anderes zu messen. In dieser Hinsicht wurden viele Kombinationen der oben genannten Gase

verwendet. Zum Schluß wird eine theoret. Deutung der Verss. gegeben. Die damals vom Vf. gefundenen Ergebnisse stimmen mit den heutigen Anschauungen gut überein. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **112**. 296—303.) HAASE.

S. Ghosh und **N. R. Dhar**, *Studien über Adsorption.* VI. (?). *Einfluß der Hydrolyse von Solen und fällender Elektrolyte auf die Koagulation von Kolloiden.* (XII. vgl. Kolloid-Ztschr. **38**. 141; C. **1926**. I. 2785.) Die in den früheren Mitt. beschriebenen Verss. der Koagulation von As_2S_3-, Preußischblau- u. Mastixsolen wurden auf die Sole von *Sb_2S_3, Gummigutt* u. *Dammarharz* ausgedehnt. Dabei zeigen sich genau dieselben Erscheinungen, die auch wie früher erklärt werden können. Der Hydrolysegrad des Sb_2S_3-Sol ist geringer als der des As_2S_3-Sols, daher beträgt die Differenz zwischen beobachteten u. berechneten Koagulationswerten nur ca. 20%, gegenüber etwa 40% bei As_2S_3. Verdünnung beeinflußt die Hydrolyse beider Sole abnorm, wenn sie durch einwertige oder zweiwertige Ionen koaguliert werden, während sie sich bei der Koagulation durch Säuren bei Verdünnung normal verhalten; dasselbe gilt für Preußischblau. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt in der Hemmung der Hydrolyse dieser Sole durch Säuren, wodurch sie instabil werden. Die zur Koagulation erforderlichen Mengen HCl sind geringer als äquivalente Mengen KCl. Auch bei Dammarharz- u. Gummiguttsolen zeigt sich, daß die bei der Hydrolyse ihrer Harzester gebildeten komplexen Säuren die Sole instabil machen. In Ggw. von Säuren sind daher zur Koagulation weit geringere Elektrolytmengen als die berechneten notwendig. Wie für Mastixsole ist auch für Gummigutt- u. Dammarharzsole HCl ein besserer Koagulator als KCl in äquivalenter Menge. Nach dem Verhalten gegen HCl u. KCl fällt die Hydrolysierbarkeit der untersuchten Sole, in der Reihenfolge: Dammarharz > Gummigutt > Mastix > As_2S_2 > Sb_2S_3 > Preußischblau. Koaguliert man die Sole mit hydrolysierbaren Salzen, z. B. $KHCO_3$, CH_3COOK, KNO_2, Na-Benzoat, so braucht man größere Mengen als von KCl. Die bei der Salzhydrolyse entstandenen OH'-Ionen stabilisieren in diesem Falle die Sole, während sie auf positiv geladene Sole, wie $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ stark koagulierend wirken. Vff. betonen die Bedeutung des Einflusses des Hydrolysegrads der Sole neben dem früher betonten Einfluß der Adsorption gleichgeladener Ionen. (Kolloid-Ztschr. **39**. 346—62. Allahabad [Indien], Univ.) WURSTER.

R. S. Malik, *Viscositäten einwertiger Salze der höheren Fettsäuren in wässeriger Lösung.* Die in einer früheren Unters. (Kolloid-Ztschr. **36**. 222; C. **1925**. II. 2134) gefundenen Werte der Viscositätsänderungen von *Na-Stearat* u. *Na-Palmitat*lsgg. mit der Temp. werden in einer tabellar. Zusammenstellung in die Formeln von EINSTEIN ($\eta = \eta_0 (1 + K \varphi; K = 2{,}5)$ u. ARRHENIUS ($\log \eta/\eta_0 = \Theta \cdot c$, wo c = Verhältnis des gelösten Stoffes zur Vol.-Einheit des Lösungsm. u. Θ = const.) eingesetzt. Die beobachteten Werte liegen höher als die nach EINSTEIN berechneten, während die logarithm. Gleichung von ARRHENIUS anwendbar ist. Θ wurde berechnet u. seine Abnahme mit abnehmender Konz. an gelöstem Stoff festgestellt. (Kolloid-Ztschr. **39**. 322—24. Lahore, Univ.) WURSTER.

W. Bachmann und **C. Brieger**, *Über die Ursachen der Aufbesserung der Schmierergiebigkeit von Ölen durch graphitischen Kohlenstoff und ihr Studium mit Hilfe der Messung von Benetzungswärmen.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. **36**. 142; C. **1925**. I. 2543.) Die *Benetzungswärmen*, die nach den Ergebnissen der vorausgehenden Mitt. der Schmierergiebigkeit von Ölen symbat sind, wurde für *Graphit*/Öl bestimmt. Die Arbeiten früherer Forscher über Benetzungswärmen werden historisch zitiert. Meßmethodik der Vff. u. untersuchte Öle waren dieselben wie bei der letzten Unters. (l. c.). Der Graphit wurde durch Naßmahlung in feinverteilten Zustand gebracht. Parallel mit Graphit wurde ein feinverteiltes Kohlepulver untersucht. Die gefundenen Benetzungswärmen Öl/Graphit sind 7—10-mal so hoch wie die von Öl/Metall, was die Erhöhung der Schmierergiebigkeit aller, auch der mangelhaften, untersuchten Öle durch Graphit-

zusatz erklärt; die schlechteren können durch Graphitzusatz auf das Qualitätsniveau der besten, mit Graphit versetzten Öle gebracht werden. Zum Vergleich der mit Metall/Öl u. Graphit/Öl gewonnenen Ergebnisse wurden die absoluten Oberflächen der untersuchten Pulver durch Adsorptionsmessungen mit Methylenblau u. Fuchsin an Cu-Folien bekannter u. Cu-Pulvern unbekannter Oberfläche bestimmt; ebenso wurde die Adsorption der Farbstofflsgg. an polierten Graphitwürfeln als Vergleichsmaßstab für die untersuchten Graphit- u. Kohlepulver angenommen. Danach besitzt 1 g des verwendeten Cu-Pulvers ca. 200 qcm, 1 g Graphit ca. 450 qcm u. 1 g graphit. Kohlepulver ca. 2500 qcm Oberfläche. Tabellarische Übersicht der Resultate. (Kolloid-Ztschr. **39**. 334—46. Seelze, E. de Haën.) Wurster.

Winslow H. Herschel und **Ronald Bulkley**, *Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen.* Vff. bestimmten die Konsistenz von Rohgummilsgg. in Bzl. (0,1- bis 1,2%ig.) durch Messung ihrer Viscosität nach der Capillarröhrenmethode, einerseits im Ostwaldviscosimeter, andererseits im Binghamviscosimeter (Journ. Ind. and Engin. Chem. **6**. 233; C. **1914**. I. 2025). Sämtliche untersuchten Lsgg. waren plastisch. Für die angewandten Konzz. gibt die Gleichung $d^4 (P - k)^n / h\, q = J$ die Strömung durch eine Capillarröhre am besten wieder, wobei d = Durchmesser der Capillare in cm, P = der aus den Manometerablesungen errechnete Druck in g pro qcm, L = effektive Capillarenlänge in cm, q = Strömungsgeschwindigkeit in cm pro sec, J eine empir. Materialkonstante u. k den direkt beobachteten Anfangsdruck bedeuten. Bei der Benutzung dieser Gleichung liefert die viscosimetr. Konsistenzbestimmungsmethode gute Werte für alle Strömungsgeschwindigkeiten ohne Anwendung sehr hoher Drucke; es läßt sich also das Ostwaldviscosimeter benutzen. Die mit dem Binghamviscosimeter ermittelten Werte für Scherungsmodul u. Beweglichkeit (Steifigkeit) geben für verschieden dimensionierte Capillaren geringere Übereinstimmung als die bei Benutzung des logarithm. Strömungsdruckdiagramms erhaltenen. Die daraus sich ergebenden Materialkonstanten n u. J nehmen mit der Konz. zu. Gegenüber Scherungsmodul u. Steifigkeit wachsen beide Konstanten mit steigender Plastizität des Stoffes, also in gleicher Richtung. K wächst mit abnehmendem Capillarendurchmesser, wird aber bei stark zunehmendem sehr klein u. nicht mehr bestimmbar. Es ist keine Materialkonstante. (Kolloid-Ztschr. **39**. 291—300.) Wu.

Karl Schultze, *Capillarität und Verdunstung.* II. (I. Kolloid. Ztschr. **36**. 65; C. **1925**. I. 1964.) Es wurden Verdunstungsverss. mit Capillaren ausgeführt, deren Querschnitt im Verlauf der Capillare sich ändert. Die Versuchsmethode u. Art der Ablesung wird genau beschrieben. Die Verdunstung von W. aus gemischten Capillaren ergab 2 Verdunstungshöhepunkte, die wahrscheinlich Optimalzuständen von Oberflächenentwicklung (Meniskus + Meniskusarme) u. Öffnungsabstand entsprechen. Die Lage dieser Höhepunkte hängt von der Beschaffenheit der Capillaren u. von der Fl. selbst ab. Bei A. waren sie ebenfalls, aber tiefliegender zu beobachten. Aus den wiedergegebenen Tabellen über die Verdunstung von Ä., A. u. PAc. aus echten Capillaren zylindrischer Form bei gleichem Meniskus ergibt sich Proportionalität der Verdunstung zum Querschnitt. Dieses Verdunstungsgesetz gilt nicht bei ungleichmäßigem Querschnitt, wo die Verdunstung geringer wird, solange dieser sich nach innen zu weitet, u. größer, wenn er abnimmt. Die gewonnenen Resultate werden durch Abb. deutlich gemacht. Die Verdunstung von Ä. aus einer gemischten, an drei Stellen im rechten Winkel gebogenen Capillare ergab scharfe Knickpunkte der Verdunstungskurve. (Kolloid-Ztschr. **39**. 362—71. Hygien. Staatsinst. Hamburg.) Wur.

B. Anorganische Chemie.

D. Vorländer und **W. H. Keesom**, *Über krystallisierten Stickstoff.* Nach den Literaturangaben gehört N_2 zu der wichtigen Klasse dimorpher Stoffe, bei denen eine

bei höherer Temp. entstehende reguläre Form bei sinkender Temp. enantiotrop. in eine opt. anisotrope Form übergeht. Hiernach würde N_2 sich verhalten wie weißer P. (Vgl. Vorländer, Selke u. Kreiss, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 1802; C. **1925.** II. 2135.) Die von Vff. durchgeführten Verss. zeigen, daß N_2 bereits sofort beim Erstarren doppelbrechend ist. Die Doppelbrechung ist äußerst gering. N_2 läßt sich demnach nicht mit weißem P vergleichen; seine anisotrope Struktur ist in besserer Übereinstimmung mit seinem chem. Verh., als dieses hinsichtlich der bisher angenommenen regulären Struktur der Fall sein würde. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35.** 671—76.) K. Wolf.

H. Funk und **F. Binder**, *Zur Kenntnis der Salze der Borfluorwasserstoffsäure. Magnesiumborfluorid, $Mg(BF_4)_2 \cdot 7H_2O$,* wird durch Lösen von MgO oder $MgCO_3$ in HBF_4 u. Einengen bei 70—80° dargestellt. Es bildet gut ausgebildete Prismen, ist sehr hygroskop. u. außerordentlich ll. in W. u. 95%ig. A. Beim Trocknen bei 50° tritt Zers. ein. Über P_2O_5 gibt es in 3 Wochen sein W. ab. *Calciumborfluorid, $Ca(BF_4)_2 \cdot 5H_2O$,* wird analog wie das Mg-Salz erhalten u. bildet kurze, derbe, sehr hygroskop. Prismen. Ll. in W. u. A. Entwässert wird es durch P_2O_5 oder durch Erhitzen auf 40 bis 50°. *Strontiumborfluorid, $Sr(BF_4)_2 \cdot 4H_2O$,* ist weniger hygroskop. als das Ca-Salz. Es gibt bei 60° sein Krystallwasser ab. Das *Bariumborfluorid, $Ba(BF_4) \cdot 2H_2O$,* bildet 4-seitige Säulen, ist weniger zerfließlich als das Sr-Salz. Ll. in W. u. zers. sich mit A. Bei 40—50° läßt sich das Salz entwässern. *Zinkborfluorid, $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$,* wird durch Einengen einer Lsg. aus ZnO oder $ZnCO_3$ u. HBF_4 bei 60—70° erhalten. Man erhält Nadeln, welche sehr hygroskop. u. in W. u. A. sll. sind. Bei 60° geht das W. weg. *Cadmiumborfluorid, $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$,* bildet sehr zerfließliche Nadeln. Ll. in W. u. A. Gibt sein W. weder über P_2O_5 noch bei 60° ab. Bei 70° tritt Zers. ein. *Flußsaures Quecksilberborfluorid, $HgBF_4 \cdot HF \cdot H_2O$,* fällt beim Einengen einer Lsg. von Hg_2O mit der Säure in prachtvollen, hygroskop. Nadeln. Ll. in W. u. 80%ig. A., aus welchem es krystallisierbar ist. Durch $Ca(NO_3)_2$ entsteht eine Fällung mit CaF_2. HgO löst sich frisch gefällt in der Säure, doch konnte daraus kein einheitlicher Körper erhalten werden. *Eisenborfluorid, $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$,* erhält man durch Lösen von Fe in HBF_4 u. Einengen in einer CO_2-Atm. bei 70° als blaßgrüne Nadeln. Es ist sehr hygroskop. u. in W. u. A. äußerst l. Gibt über P_2O_5 kein W. ab u. zers. sich bei hoher Temp. *Cobaltoborfluorid, $Co(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$,* wird bei 70° aus $CoCO_3$ in roten, langen Nadeln erhalten. Es zerfließt u. ist ll. in A. u. W. Gibt bei 70—80°, nicht aber über P_2O_5 sein W. ab. *Nickelborfluorid, $Ni(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$,* bildet kleine grüne Nadeln. Zerfließlich. Äußerst l. in A. u. W. Gibt über P_2O_5 kein W. ab. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155.** 327—32. München, Techn. Hochsch.) Enszlin.

H. Kautsky, *Vom Wesen einiger sechsgliedriger Siliciumverbindungen.* Zusammenfassender Vortrag über die Arbeiten des Vfs. u. seiner Mitarbeiter (vgl. z. B. Kautsky u. Herzberg, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **139.** 135. **147.** 81; C. **1925.** I. 824. **1925.** II. 1835; Kautsky u. Thiele, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **144.** 198; C. **1925.** II. 1019). (Ztschr. f. Elektrochem. **32.** 349—54. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Physikal. Chemie u. Elektrochemie.) Josephy.

L. Berg, *Zur Frage über das Lithiumchlorat. $LiClO_3$* ist ein sehr hygroskop. Salz, welches leicht stark übersätt. Lsgg. bildet. Es wurde nun versucht, über die Abscheidungsform desselben einiges zu erfahren. Dabei ergab sich im Gegensatz zu älteren Autoren, daß das aus Li_2SO_4 u. $Ba(ClO_3)_2$ hergestellte Salz unter 15° als $3LiClO_3 \cdot H_2O$ abgeschieden wird. Beim Liegen an der Luft nimmt es in 1 Min. durchschnittlich um $^1/_2$% seines Gewichts zu. Werden die Wände des Krystallisiergefäßes mit Vaselin gefettet, so können sich keine Keime bilden u. die Lsg. wird stark übersätt. Beim Impfen erstarrt sie dann vollständig zu einer weißen M. Beim Erhitzen geht das Hydrat bei 55° unter Schmelzen in das wasserfreie Salz über. Dasselbe wird auch beim Eindunsten einer Lsg. über H_2SO_4 bei 50° erhalten. Die Lsg. des wasserfreien

$LiClO_3$ erstarrt unter 28,5° in der Hydratform. Das Salz, $LiClO_3 \cdot H_2O$, ist als nicht bestehend zu streichen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 311—16. Kasan, Veterinärinstitut.) Enszlin.

L. Hackspill und **H. Pinck**, *Über den Ersatz des Caesiums und Rubidiums durch das Eisen.* Ähnlich wie die andern Alkalisalze durch Fe aus ihren Verbb. im metall. Zustand dargestellt werden können (vgl. Hackspill u. Grandadam, C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 68; C. **1925**. I. 1058), lassen sich auch *Rb* u. *Cs* darstellen, u. zwar reagieren deren Salze mit Fe leichter als die des Na u. K. Die Einw. beginnt beim Cs_2SO_4 bereits bei 750°, während der F. desselben erst 1019° ist. Die Chloride reagieren ebenfalls. Es setzt sich aber an den k. Stellen der Apparatur ein grauer Beschlag, bestehend aus Fe u. Alkalichlorid ab, welcher auf die sekundäre Rk. bei gewöhnlicher Temp. $FeCl_3 + 3Rb = Fe + 3RbCl_3$ zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 388—89.) Enszlin.

D. Dobrosserdow, (unter Mitarbeit von **A. Pschenitschni**), *Darstellung und Eigenschaften des Aluminiumperchlorats mit 15 Krystallwassermolekülen.* Man löst frisch gefälltes $Al(OH)_3$ im konstant sd. Hydrat $HClO_4 \cdot 2H_2O$ auf dem Wasserbade. Bei der Abkühlung scheiden sich Krystalle von $Al(ClO_4)_3 \cdot 15H_2O$ ab, die bei Zimmertemp. beständig sind, im Exsiccator $3H_2O$ u. bei 100° $9H_2O$ verlieren. Die bei 18,5° (90°) gesätt. wss. Lsg. enthält 6,86% (42,3%) Hydrat. Aus der Mutterlauge des 15-Hydrats, sowie bei Auflsg. des $Al(OH)_3$ in $HClO_4 \cdot 2H_2O$ bei Zimmertemp. wurden kleine Nadeln erhalten, deren Zus. ungefähr der Formel $Al(ClO_4)_3 \cdot 15H_2O + 23,66[HClO_4 \cdot 1,98H_2O]$ entspricht. Die Analyse der Salze wurde nach Vfs. Methode (S. 273) ausgeführt. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Wissenschaftl. Teil. 109—18.) Bikerman.

D. Dobrosserdow, (unter Mitarbeit von **Wl. Erdman**), *Darstellung des Aluminiumperchlorats mit 9 und 6 Krystallwassermolekülen und Untersuchung des ersten im Hinblick auf seine Löslichkeit, Dehydratation und Verhalten beim Erwärmen.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Hydrat $HClO_4 \cdot 2H_2O$ löst auf dem Wasserbade ca. $^2/_3$ Mol. $Al(OH)_3$, wobei eine kolloide Lsg. entsteht, die beim Erkalten zu einem Gel erstarrt. Setzt man zu der Lsg. noch 1 Mol. $HClO_4 \cdot 2H_2O$ hinzu u. dampft ein, so fallen lange sechsseitige Prismen aus von der Zus. $Al(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$. An der Luft zerfließen sie, wobei die entstandene Lsg. ca. die Zus. $Al(ClO_4)_3 \cdot 15H_2O$ hat. Über H_2SO_4 oder P_2O_5 verlieren sie $3H_2O$, bei 100° schmelzen sie, ohne Wasserverlust. Beim Erhitzen im Pt-Tiegel geht das Salz in Al_2O_3 über, offenbar nicht über das Stadium von $AlCl_3$, weil kein Al-Verlust eintritt. — Die Existenz des Ennea- u. des Hexahydrates stimmt mit der Theorie Flawitzkis überein, wonach die Hydrate der Halogensalze Derivv. der hydratisierten Säuren sind. So ist das Enneahydrat ein Salz der Orthoform der Überchlorsäure, $Cl(OH)_7$, weil $(HClO_4)_3 \cdot 9H_2O = 3Cl(OH)_7$ ist, das Hexahydrat ein Deriv. des „ersten Anhydrides der Orthoform", $OCl(OH)_5$. — 100 g W. lösen bei 0° 463 g, bei 14,3° 564 g, bei 91,5° 3065 g Enneahydrat. — Vf. macht darauf aufmerksam, daß Willards Methode (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 1480; C. **1913**. I. 216) der $HClO_4$-Gewinnung aus NH_4ClO_4, HNO_3 u. HCl auch zur Herst. von N_2O dienen könnte. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Wissenschaftl. Teil. 119—35. Odessa.) Bikerman.

W. Ipatjew und **B. Muromzew** (im Original **Mouromtsef**), *Über die Reduktion der Chromverbindungen durch Wasserstoff unter hohem Druck und bei hoher Temperatur.* (Vgl. Ipatjew, Andrejewski, S. 1745). Ca. 2-n., eventuell säure- oder alkalihaltige Lsgg. von K_2CrO_4, CrO_3, $Cr_2(SO_4)_3$, $CrCl_3$ wurden durch H_2 bei 280—300° u. unter Druck bis 200 at. 24—36 Stdn. lang reduziert. In einigen Fällen entstand das krystallin. $Cr_2O_3 \cdot H_2O$. In freie H_2SO_4 enthaltenden Lsgg. wurden komplizierter gebaute Ndd. erhalten. Aus $K_2CrO_4 + H_2SO_4$-Lsg. fielen violettgraue Krystalle aus von der ungefähren Zus. $K_2O \cdot 2Cr_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot H_2O$. Aus CrO_3 in H_2SO_4 bildeten sich dunkelgrüne würfelförmige Krystalle von der ungefähren Zus. $2Cr_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 6H_2O$; daneben entstand das Chromoxyd. Aus $CrO_3 + FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$ entstanden dunkel-

grüne Würfel, die wohl ein isomorphes Gemisch darstellen. Aus $CrO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4$ wurden daneben *Pyrit*krystalle (mit Cr-Verbb. verunreinigt) gewonnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 505—07.) Bikerman.

Robert Müller, Alfons Schimke und **N. M. Farmakides**, *Über Metallfällungsreaktionen in nichtwässerigen Lösungen.* I. Fortsetzung der Verss. von Kremann u. Mitarbeiter (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **127**. 316; C. **1923**. III. 1258) über die Fällung von *Ni* durch *Zn* in nichtwss. Lsgg. Diese Verss. unterscheiden sich von denen in wss. Lsg. dadurch, daß nur eine unbedeutende Hydroxydbildung eintritt, welche prakt. nur aus $Ni(OH)_2$ besteht. Aber auch diese war meist analyt. kaum nachweisbar (schwache Trübung). Die Fällung des Ni in alkoh. Lsg. erfolgt viel rascher als in W. bei 100°. Außerdem scheidet sich das Ni nicht in kompakter Form, sondern als lockeres, mehr oder weniger fest am fällenden Zn haftendes schwarzes Pulver ab. Die Hauptmenge des Ni wird in alkoh. Lsg. bei 18° bei der ersten Einw. am Zn abgeschieden, bei der zweiten u. dritten Einw. nur noch sehr wenig. Die Spannung der Ni-überzogenen Zn-Zylinder ist nur wenig edler als die Zinkspannung, eine Folge der Abscheidungsart des Ni. Bei 77° ist die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich größer als bei 18°; der Überzug aber unregelmäßiger. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 333—47. Graz, Univ.) Enszlin.

A. Travers und **Houot**, *Thermische Untersuchung des elektrolytischen Bleis. Allotropie des Bleis.* Die Kontraktion des Bleis beträgt etwa 0,15%. Das zu den Verss. verwandte Pb enthielt 0,025 Fe, 0,010 Cu, 0,005 Mn u. 0,17 Sn. Wird ein Bleistab 24 Stdn. auf 240° erhitzt u. sofort im Dilatometer untersucht, so zeigt er keine Kontraktion. Die Ausdehnungskurve des Pb zeigt zwei Knickpunkte bei 180 u. bei 60° u. zwar treten diese bei einem Pb noch 4 Stdn. nach der Abkühlung auf. Nach 8 Tagen ist nur noch der Knick bei 60° zu finden. Danach besteht das reine Pb aus 3 allotropen Modifikationen α, β u. γ. Die γ-Art ist nur über 180° beständig, während die α u. β-Modifikationen lange Zeit bei gewöhnlicher Temp. zu erhalten sind. (C. r. de l'Acad. des sciences **183**. 359—61.) Enszlin.

A. Fedorow, *Über die Umwandlungen des Systems Sn—Cd im krystallinischen Zustande.* Es wird das therm. Zustandsdiagramm des Systems Cd-Sn untersucht u. abgebildet. Es bilden sich keine Verbb. Der eutekt. Punkt liegt bei 177° u. entspricht 70 Gew.-% Sn; das Eutektikum kann von 0 bis ca. 90% Sn verfolgt werden. Bei tieferen Tempp. erreicht die Löslichkeit von Cd in Sn 24%. Bei Abkühlung unter 120° zerfällt die feste Lsg. in β-Zinn u. Cadmium. Der therm. Effekt der Umwandlung besitzt ein Maximum bei verschiedener Zus. der Schmelze je nach den Abkühlungsbedingungen. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Wissenschaftl. Teil. 69—74. Charkow, Univ.) Bikerman.

S. Hartmann, *Über die Zersetzung der Ammoniumdoppelfluoride der Elemente der Titangruppe.* Die Ammoniumdoppelfluoride des *Hf*, *Zr* u. *Ti* zersetzen sich mit steigender Temp. unter Entweichen von NH_4F, u. zwar ist die Zers.-Temp. der Verb. des Hf im N_2-Strom etwas niedriger als die der andern. Dann folgt das Ti- u. das Zr-Salz. Ganz analog sind die Löslichkeitsunterschiede. Bei der therm. Zers. des $(NH_4)_2TiF_6$ geht bei 150° bereits ein Teil des TiF_4 flüchtig, was dazu verwandt werden kann, um einen großen Teil des Ti aus den Zr-Verbb. zu entfernen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 355—57. Kopenhagen, Univ.) Enszlin.

Marcel Guillot, *Einwirkung von α-Picolin auf die Alkaliiridohexachloride. Untersuchung der daraus entstehenden Iridokomplexe.* (Vgl. S. 372.) Die Salze des Na-, K- u. NH_4-Iridohexachlorids reagieren mit α-Picolin ganz analog. Es wurden weiter noch dargestellt durch doppelte Umsetzung von Na_3IrCl_6 mit α-Picolin-HCl: *α-Picolinumiridohexachlorid*, $[IrCl_6](\alpha\text{-}PicH)_3$, in durchscheinenden graugrünen Nadeln. L. in W., unl. in A. u. anderen organ. Lösungsmm. *α-Picolinumiridomono-α-picolinopentachlorid*, $[Ir(\alpha\text{-}Pic)Cl_5](\alpha\text{-}PicH)_2$, wird dargestellt durch Kochen einer Lsg. von

3 g $[Ir(\alpha\text{-Pic})_2H_2OCl_3]$, 10 ccm einer gesätt. neutralen Lsg. von α-PicHCl, 3 ccm 2-n. HCl u. 10 ccm H_2O. Es bildet ein ockergelbes Pulver oder rotbraune Krystalle mit starker Doppelbrechung, deren wss. Lsg. bei 100° beständig ist. Mit $AgNO_3$ entsteht ein amorpher, fahlgelber Nd. von $[Ir(\alpha\text{-}Pic)Cl_5]Ag_2$, l. in NH_4OH, unl. in W., A. u. organ. Lösungsmm. Das entsprechende Tl-Salz erhält man durch Einw. von Tl-Acetat. Es ist amorph u. gelblichweiß u. hat die Zus. $[Ir(\alpha\text{-}Pic)Cl_5]Tl_2$. Durch Lösen von 0,239 g $(NH_4)_3[IrCl_6]$, 0,164 g $[Ir(\alpha\text{-Pic})Cl_5](\alpha\text{-Pic})_2$ in möglichst wenig W. erhält man ein Doppelsalz, $[(IrCl_7)_3(\alpha\text{-}Pic)](\alpha\text{-}PicH)_3(NH_4)_9$, als schokoladebraunes Pulver, welches sll. in W. u. unl. in A. u. organ. Lösungsmm. ist. Andere Salze desselben Typus sind Mischkrystalle der K- u. NH_4-Salze. Das $[Ir(\alpha\text{-Pic})_2H_2OCl_3]$ wird von HNO_3 oder Königswasser zu $[Ir^{IV}(\alpha\text{-}Pic)_2Cl_4]$, einem schwarzvioletten Salz, oxydiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 852—64.) Enszlin.

O. Swjaginzew, *Über die ternären Rhodiumsalze.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **58**. 170—76. — C. **1926**. II. 552.) Bikerman.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Friedrich Rinne, *Bemerkungen und Erfahrungen über die Beziehungen zwischen Feinbau und optischen Anomalien.* Die Zusammenhänge der S. 552 erörterten primären u. sekundären Spannungen mit opt. Anomalien werden dargelegt u. Beziehungen zwischen diesen u. dem Feinbau von Mineralien am Beispiel des Schweizer Minerals *Milarit* diskutiert. (Kolloidchem. Beihefte **23**. 348—54. Leipzig, Univ.) Wurster.

E. Repossi und **V. Gennaro**, *Die Mineralien der Serpentine von Piossasco (Piemont).* Im Lager von Piossasco wurden nachgewiesen: Ilmenit, Magnetit, Calcit, Aragonit, Diopsid, Granat, Vesuvianit, Chlorit, Titanit, Perowskit, Apatit, Chrysokoll u. wahrscheinlich auch Gavit. Krystallograph. Beschreibung des in zahlreichen u. schönen Krystallen gefundenen *Ilmenits, Vesuvianits, Titanits* u. *Perowskits.* Dieses V. von Perowskit ist das reichste u. wichtigste von allen bisher am italien. Abhang der Alpen bekannten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **4**. 150—53.) Krü.

J. Orcel, *Versuch zur Klassifikation der Chlorite.* Nach den Verhältnissen SiO_2 zu R_2O_3, RO zu R_2O_3, H_2O zu R_2O_3 FeO zu MgO, Fe_2O_3 zu Al_2O_3 u. bei den chromhaltigen Chloriten Cr_2O_3 u. Al_2O_3 werden die *Chlorite* in verschiedene Unterabteilungen eingeteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 363—65.) Enszlin.

J. Spencer, *Saures Bleiarsenat als ein Mineral.* Vf. untersucht ein aus Otavi (Südwestafrika) stammendes, als „*Lanarkit*" bezeichnetes Mineral. Die chem. Analyse ergibt $PbHAsO_4$. Die krystallograph. Eigenschaften stimmen mit denen der künstlich gewonnenen Krystalle überein. (Nature **118**. 411—12. South Kensington, British Museum.) Leszynski.

H. Jung, *Einiges über Tachyhydrit.* Ein *Tachyhydrit* von Krügershall-Teutschenthal zeigte die Zus. $CaMg_2Cl_6 \cdot 12H_2O$. Vf. stellt als Koordinationsformel $[Mg(H_2O)_6]_2 \cdot CaCl_6$ auf. Die $D._{18}$ ist 1,669. Die Lichtbrechung nach der Einbettungsmethode $\alpha_D = 1{,}520 \pm 0{,}001$ u. $\beta_D = 1{,}512 \pm 0{,}001$. Derselbe ist stark hygroskop. u. zers. sich beim allmählichen Erhitzen bis 400°. Der Gewichtsverlust beträgt 63,7%. Die Zers. geht nach der Formel:

$$CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O = CaCl_2 + 2MgO + 4HCl + 10H_2O.$$

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 273—75. Jena, Univ.) Enszlin.

V. M. Goldschmidt, *Probleme und Methoden der Geochemie.* (Vgl. S. 1390.) Beschreibung der Untersuchungsmethoden des Vfs. u. seiner Mitarbeiter. Im übrigen werden die Ergebnisse früherer Arbeiten besprochen. (Gerlands Beiträge zur Geophysik **15**. 38—50. Sep.) Enszlin.

Th. de Fellenberg und **Gulbrand Lunde**, *Beitrag zur Geochemie des Jods.* Verschiedene Gesteine wurden mit allen Vorsichtsmaßregeln auf ihren Gehalt an Br_2 u. J_2

untersucht. Der Gehalt beträgt in 0,001 mg im kg in Granit von Fredrikshald 200 J_2 u. 2000 Br_2, in Lavrikit von Lavrik 300 J_2, in Anorthosit von Ekersund 230 J_2, Obsidian von Island 320 J_2, Basalt von Daltenberg 310 J_2 u. 8000 Br_2, Marmor von Carrara 550 J_2, Marmor von Velfjorden 70 J_2, Ilmenit von Blaafjell 770 J_2, Hypersthen von Soggendal 940 J_2 u. 8000 Br_2, Labrador 440 J_2 u. 20000 Br_2, Biotit von Kragerö 500 J_2 u. 5000 Br_2, Amphibol, ebendaher, 160 J_2 u. 10000 Br_2, Skapolith von Risör 230 J_2, Sodalith von Brevik 900 J_2 u. 2000 Br_2, Phlogopit von Bamle 630 J_2, gelber Apatit von Bamle 180 J_2, Mikroklin von Halvorsröd 370 J_2 u. 5000 Br_2, Albit 150 J_2 u. 2000 Br_2, Muskovit von Halvorsröd 690 J_2, Flußspat 550 J_2, Rauchquarz 330 J_2 u. 2000 Br_2. Die Fehlergrenze ist für $J_2 \pm 50$ u. für $Br_2 \pm 1000$. Der Jodgehalt ändert sich nicht mit der Basizität der Gesteine period. Wie das Jod im Magma gebunden ist, ist fraglich. Möglicherweise ist es eng mit den Metallen Cu, Ag, Pb, Pd u. Hg verbunden. Vff. betrachten das Jod als lithophil. (Norsk Geologisk Tidsskrift **9**. 48—64. Sep. Bern, Hyg. Inst.) Enszlin.

G. M. Schwartz, *Mikroskopische Untersuchung der Sullivan Erze.* In der Sullivan Mine bei Kimberley, British Columbia, kommen Bleiglanz, Sphalerit, Pyrrhotit u. Pyrit vergesellschaftlicht vor. Mkr. Unters. der Paragenesis derselben. Bleiglanz ist erst später entstanden als die anderen Erze. (Engin. Mining Journ. **122**. 375—77. Minneapolis, Minn. Univ.) Enszlin.

K. Niinomy, *Die Magnesitlagerstätten der Mandschurei.* In der südlichen Manschurei wurde ein 60 qkm großes Gebiet mit 13 Magnesitlagern entdeckt. Diese verdanken ihre Entstehung der Ausfällung von Mg-haltigen Lsgg. aus dem naheliegenden Granit u. dem überstehenden Dolomit. Die Verunreinigungen betragen manchmal 2—3%, meist aber sehr viel mehr. (Econ. Geol. **20**. 25—33. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B. **1926**. II. 60. Ref. H. Schneiderhöhn.) Enszlin.

Tan Sin Hok, *Über einen jung-tertiären Kalkstein der Insel Rotti mit Coccolithen, Calco- u. Mangansuperoxyd-Sphäriten.* (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 771—80.) K. Wolf.

Georg Leimbach, *Beitrag zur Kenntnis der ozeanischen Salzablagerungen. Die Polythermen der Gleichgewichtslösungen des KCl-Feldes, der Punkte V und Z.* Vf. prüft die Werte von KCl u. NaCl in verschieden starken $MgCl_2$-Lsgg. nach u. ergänzt die früheren Verss. durch Best. der Löslichkeitsverhältnisse bei 105°. Er untersuchte ferner den Einfluß von $MgSO_4$ auf diese Lsg. u. zwar längs der Grenzlinie, von der ab neben KCl u. NaCl auch $MgSO_4$ als Langbeinit im Bodenkörper auftritt. Für dieses Lösungsgemisch wurden neu die Verhältnisse bei den Tempp. 83°, 95°, 105° festgestellt. — Der Punkt *Z*, das theoret. Endziel des Verdampfens der Mutterlauge, wurde für niedere Tempp. nachgeprüft u. neu bei 105° bestimmt. — Die Nachprüfung für die von Serowy gefundenen Werte für den Punkt *Y* bei 83° wurde vorgenommen u. auch hier die Werte für 95 u. 105° festgestellt. — Zur Beantwortung der Frage, ob die quantitative Ermittlung der Ecken $B(K_2)$ u. A(Mg) des Jäneckeschen Dreiecks genügen für das quinäre System ozean. Salze, der verschiedenen ternären u. quaternären Systeme, die darin liegen, u. zur räumlichen Darst. der Gesamtheit, der auf dieser Kante liegenden Lsgg., werden die einzelnen Teilsysteme nachgeprüft u. zum Teil ergänzt. Zur Unters. der Krystallisationsbahn *P—R* wurden künstlich *Langbeinit* u. *Glaserit* hergestellt. Die genauen Analysen der beiden Stoffe, wie die eines natürlichen Langbeinits u. einer Bischoffitlauge wurden angegeben.

Zum Schluß der Arbeit werden die bekannten u. neuen Ergebnisse dazu verwandt, um in Tabellen darzulegen, inwieweit die Wilsonregel ihre Berechtigung hat, welche besagt, daß die Mole $MgCl_2$ dividiert durch einen mit der Temp. veränderlichen Faktor x, vermehrt um die Mole K_2Cl_2 für ein u. dieselbe Temp. eine Konstante ergeben. Diese Regel ist allgemein nur bei Abwesenheit von Na u. Ca anzuwendon, aber wenn die Lsgg. $MgCl_2$-frei sind, so läßt sich auch für Na_2SO_4-haltige Lsgg. eine Korrektur anbringen.

Aus den in Tabellen zusammengestellten Werten u. Konstanten ist zu ersehen, daß die Regel recht gut unterhalb 83° gilt, aber auch noch anwendbar bleibt bei höheren Tempp., wenn auch mit einer größeren Genauigkeitsgrenze. (Kali **19**. 417—22. **20**. 8—13. 40—44. 124—28. 149—52. 235—40. 264—69. 279—86. Leopoldshall.) Haase.

Arthur Huber Redfield, *Petroleum in Albanien.* Vf. bringt eine Übersicht der in jüngster Zeit vorgenommenen geolog. Explorierung von Albanien u. weist besonders auf die dort festgestellten Ölvorkommen hin, mit deren Ausbeutung die Anglo Persian Oil Co begonnen hat. (Engin. Mining Journ. **122**. 404—411.) Friedmann.

J. Cabannes und **J. Dufay**, *Transparenz der Atmosphäre im sichtbaren Spektralbereich. Molekulare Streuung des Lichts. Absorption durch Ozon.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 302; C. **1925**. II. 2048.) Vff. leiten für k, den Koeffizienten der „scheinbaren" Absorption, das ist der Absorption, der eine Wiederemission folgt, die Formel $k = 8\pi^3(\mu^2 - 1)^2(6 + 3\varrho)/3\lambda^4 n(6 - 7\varrho)$ ab; hier ist λ die Wellenlänge, μ der Brechungsindex, n die Zahl der pro ccm streuenden Molekeln u. ϱ die Depolarisation des unter 90° gestreuten Lichts. Die Formel gestattet die opt. D. der Atmosphäre zu berechnen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Mount Wilson-Messungen Fowles (Astrophys. Journ. **40**. 435 [1914]) zeigt, daß eine molekulare Streuung des gemessenen Lichts nur zwischen 3900 u. 4200 Å anzunehmen ist. Es scheint, als ob die verallgemeinerte Formel Lord Rayleighs keine exakte Best. der Avogadroschen Zahl liefert. — Die höheren Werte der von Fowle gemessenen opt. DD. zwischen 4800 u. 6500 Å gegenüber den berechneten Werten erklärt sich durch die selektive Absorption in diesem Spektralbereich. Wie sich aus den Absorptionskoeffizienten des O_3 ergibt, läßt sich diese selektive Absorption durch die Anwesenheit einer unter Normalbedingungen 3—4 mm dicken O_3-Schicht in der Atmosphäre deuten. (Journ. de Physique et le Radium [6] **7**. 257—74.) Leszynski.

D. Organische Chemie.

D. Verhoogen, *Untersuchung des Mechanismus der Wirkung von Brom auf die stereoisomeren Acetylendichloride.* 1. Mitt. In Fortsetzung der Verss. von Chavanne (Bull. Soc. Chim. Belgique **28**. 234; C. **1914**. II. 1144) bestätigt Vf., daß die im Gleichgewicht befindliche Mischung von *cis-α,β-Dichloräthylen* u. *trans-α,β-Dichloräthylen* mit verschiedener Geschwindigkeit im Licht Brom anlagert, je nachdem sie durch Zusammengeben der beiden reinen Isomeren oder durch Isomerisation eines der beiden entstanden ist. Diese Verschiedenheit läßt an die Ggw. eines Katalysators denken, der bei der Rk. entsteht, sei es ein Additionsprod. oder ein weiter veränderter Körper oder ein Oxydationsprod. des Dichlorids. Zufügung des Endprod. der Rk., des *α,β-Dichlor-α,β-dibromäthans*, $C_2H_2Cl_2Br_2$, ergab keine besondere Wrkg. Großen Einfluß hatte aber die Natur des im Reaktionssystem gel. Gases, insbesondere wirkte reiner Sauerstoff sehr stark verzögernd auf die Schnelligkeit der Bromanlagerung. Weniger stark war der Einfluß von Luft, aber selbst der im industriellen Stickstoff als Verunreinigung enthaltene O_2 hatte noch retardierende Wrkg. In reiner Kohlensäure war die Geschwindigkeitskonstante k 5-mal größer als in gereinigtem Stickstoff u. 100-mal größer in Luft. In reinem O_2 sind die Werte von k 5-mal kleiner als in Luft. Bei den Messungen sind die Werte der Geschwindigkeit der Bromaddition des vom trans-Isomeren ausgehenden Gleichgewichtsgemisches das Doppelte von denen des vom cis-Isomeren aus gebildeten Gemisches. Das trans-Isomere wird durch O_2 stark verändert u. nach 23 Stdn. raucht die Fl. stark an der Luft unter B. von HCl u. Aldehyden. — Zur Erklärung der Phänomene nimmt Vf. an, daß die B. von $C_2H_2Cl_2Br_2$ aus beiden Stereoisomeren in 2 Etappen erfolgt, erst entsteht ein instabiler Molekülkomplex $C_2H_2Cl_2(Br_2)$, der sich sowohl in die stabile gesätt. Verb. umlagert, wie auch sich wieder in $C_2H_2Cl_2$ u. Br_2 spaltet. Die Geschwindigkeit der

Isomerisation des trans-Isomeren muß 4-mal so groß sein als die des cis-Isomeren (welche Größe auch die Messungen ergaben), um die B. eines Gleichgewichtsgemisches aus ca. 80 Moll. cis- u. ca. 20 Moll. trans erklären zu können. (Bull. Soc. Chim. Belgique **34**. 434—56. 1925. Brüssel, Univ.) Behrle.

George Shannon Forbes und **Curtis Elliott Norton**, *Oxydationspotentiale von quaternären Ammoniumradikalen und Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak.* Vff. studierten die Oxydationspotentiale von Systemen $NR_4 - \ominus \rightleftharpoons NR_4^+$, u. zwar wurden folgende quaternären Ammoniumradikale untersucht: *Tetramethyl-*, *Tetraäthyl-*, *Tetrapropyl-*, *Tetra-n-butyl-*, *Diäthyldibutyl-*, *Äthyltributyl-*, *Trimethylbutyl-*, *Triäthyl-n-butyl-*, *Tripropylbutyl-* u. *Methyltributylammonium.* Einige der quaternären Ammoniumjodide wurden neu hergestellt. Die Darst. von Tetraisobutylammoniumverbb. gelang nicht. Zum Vergleich wurden die Alkalimetalle Li, K u. Na herangezogen. Der verwendete App. gestattete die Herst. von Lsgg. der quaternären Ammoniumjodide in fl. NH_3, die Elektrolyse bei —78° bei vollständigem Ausschluß von O u. Feuchtigkeit, die Messung der Oxydationspotentiale der Ammoniumradikale im Gleichgewicht mit ihren Ionen u. Elektronen an Pt gegen Silberelektroden in gesätt. $AgNO_3$-Lsg., sowie die Best. der Konzz., die im Moment der Messungen herrschten. Die beobachteten Oxydationspotentiale der Radikale lagen, ebenso wie die von Li, Na u. K, im Bereiche von 25 Millivolt. Kleine Unterschiede, die beobachtet wurden, ließen sich zur chem. Zus. nicht in klare Beziehung bringen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2278—85. Cambridge [Mass.], Univ.) Kindscher.

John B. Ekeley und **M. Scott Carpenter**, *Die Kondensation von Mesityloxyd mit aliphatischen Ketonen.* Vff. kondensierten *Mesityloxyd* mit *Methyläthyl-*, *Methylpropyl-*, *Diäthyl-*, *Methylbutyl-* u. *Methylisobutylketon.* In allen Fällen, außer beim Diäthylketon, ist die B. 4 Isomerer theoret. möglich, doch konnte nie mehr als 1 Prod. durch fraktionierte Dest. isoliert werden. Alle hergestellten Verbb. zeigen die allgemeinen Eigenschaften des Isophorons u. scheinen einer homologen Reihe anzugehören. Sie entfärben rasch Bromwasser u. verd. $KMnO_4$-Lsg., geben mit $FeCl_3$ weinrote bis violette Färbungen u. haben auffälligerweise ähnliche Kpp. Sie bilden Semicarbazone, unl. in W., die aus A. in kleinen glitzernden Blättchen krystallisieren, von verd. Mineralsäuren fast momentan hydrolysiert werden u. gegen verd. Eg. u. Alkalien ziemlich beständig sind.

Verb. aus Keton: Formel	Methyläthyl $C_{10}H_{16}O$	Methylpropyl $C_{11}H_{18}O$	Diäthyl $C_{11}H_{18}O$	Methylbutyl $C_{12}H_{20}O$	Methylisobutyl $C_{12}H_{20}O$
Kp. bei	99,5—100°	122—126°	102—105°	119—121°	101—104°
mm Druck	4,5	13	4	11	3
d^{20}_4	0,92811	0,92372	0,93062	0,92004	0,92616
n^{20}_D	1,5048	1,5112	1,5218	1,5130	1,5222
M_D	48,640	53,917	54,451	58,878	59,341
Exaltation gegen die Ketoform	2,916	3,575	4,109	3,918	4,381
F. d. Semicarbazons	176° unter Zers.	172° unter Zers.	170° unter Zers.	172° unter Zers.	170° unter Zers.

Versuche. Zu eisgekühlten äquimol. Gemischen von Mesityloxyd mit aliphat. Keton wird unter ständigem Schütteln 0,5 Mol. gepulvertes Na-Äthylat allmählich zugefügt. Das rotbraune Rk.-Prod. bleibt 10 Tage vor Luftfeuchtigkeit geschützt stehen. Dann wird ein gleiches Volumen W. zugefügt, die sich abscheidende ölige Schicht abgetrennt u. mit W. neutral gewaschen. Aus der wss. alkal. Schicht kann durch Neutralisation mit Eg. weiteres Öl abgeschieden werden. Das Öl wird dann so lange der fraktionierten Dest. unter vermindertem Druck unterworfen, bis das Prod. konstanten Refraktionsindex zeigt. Die Ausbeuten waren klein u. konnten auch bei Anwendung anderer Kondensationsmittel u. beim Arbeiten im Licht oder

Dunkeln nicht verbessert werden. Die erhaltenen Verbb. wurden analysiert u. die in der Tabelle enthaltenden Konstanten festgestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2375—78. Boulder, Colorado, Univ.) Kindscher.

Bror Holmberg, *Stereochemische Studien.* XII. *Über Carbothionmilchsäuren.* (XI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 125; C. **1926**. I. 2327.) Vf. untersucht die Reihe Milchsäure —→ Äthylcarbothiolonmilchsäure —→ Dimethylamidocarbothiolonmilchsäure —→ Dimethylamidocarbothiolonmilchsäureäthylester —→ α-Brompropionsäureäthylester auf die Möglichkeit, über Thiourethane zu Haloidestern gleicher Konfiguration zu gelangen. *d,l-Äthylcarbothiolonmilchsäure* wurde mittels der akt. *Phenyläthylamine* in die akt. Komponenten zerlegt u. aus diesen mit *Dimethylamin* die *akt. Dimethylamidocarbothionmilchsäuren* hergestellt, wobei aus dem rechtsdrehenden Ausgangsmaterial auch eine rechtsdrehende Dimethylamidocarbothionmilchsäure u. dann deren rechtsdrehender *Äthylester* dargestellt werden konnte. Mit Bromessigsäure in Bzl.-Lsg. erhält man weiterhin einen abermals rechtsdrehenden *α-Brompropionsäureester.* — Aus *d*(—)-Milchsäure erhält man eine linksdrehende Dimethylamidocarbothionmilchsäure: demnach sind alle rechtsdrehenden Propionsäurederivv. *l*-Formen. Wenn aus einer opt.-akt. Brompropionsäure ein Äthylester gleicher Drehungsrichtung entsteht, so sind die akt. Formen dieser Säuren auch als *d*(—)-bezw. *l*(+)-Formen zu bezeichnen. Vf. ist auf chem. Wege zu einer Bestätigung der bisher physikal. gedeuteten Auffassung früherer Forscher gekommen, daß bei der Einw. von *Phosphorpentabromid* auf Milchsäureester eine Umstellung nicht eintritt. Die Frage des Konfigurationswechsels bei der Rk. des *p-Toluolsulfonylesters der l(+)-Milchsäure* mit *Äthylmagnesiumbromid*, sowie bei der Hydrolyse akt. *Brompropionsäuren* zu *Milchsäuren* ist noch zu spekulativ, um eindeutige Erklärungen aufstellen zu können.

Versuche. Darst. der *Äthylcarbothiolonmilchsäure* aus 40 g NaOH u. 50 g *Milchsäure* in 130 ccm W. + 40 g CS_2 durch 24-std. Turbinieren. Abtrennen von ungel. gebliebenem Schwefelkohlenstoff u. Lsg. weitere 24 Stdn. mit 60 g *Äthylbromid* behandeln. Nach Abtrennung von ungel. Äthylbromid u. gebildetem Äthyltrithiocarbonat setzt man Schwefelsäure zur Abscheidung der rohen *d,l-Äthylcarbothiolonmilchsäure* zu. Reinigen durch Umlösen aus Soda: Weiße Krystallmasse, F. 72—73°. — *d*(—)-*Äthylcarbothiolonmilchsäure* durch Spaltung der inakt. Säure mittels *akt. Phenyläthylamine.* Phenyläthylaminsalz schm. bei 132—134° unter Zers. Reine *d*(—)-Äthylcarbothiolonmilchsäure ist eine strahlig-kryst. M. vom F. 36—37° u. unverändertem Drehungsvermögen. — *l*(+)-*Äthylcarbothiolonmilchsäure* zeigt rein den F. 36—37°. — *d,l-Dimethylamidocarbothionmilchsäure* aus *d,l*-Äthylcarbothiolonmilchsäure mit 33%ig. Dimethylaminlsg., wobei Lsg. unter Wärmeentw. u. Entw. von Äthylmercaptan einsetzt. Zusatz verd. H_2SO_4 am andern Tage liefert beinahe völlig reine Säure. Rein bildet sie dünne Prismen vom F. 136—137° (unter Zers.). — *Äthylester*, farbloses schlecht riechendes Öl vom $Kp._{15}$ 146—147°, $n_D^{20} = 1,4925$. — *d*(—)-*Dimethylamidocarbothionmilchsäure* ist durch Spaltung mittels des (+)-Phenyläthylamins nur mühsam zu erhalten. Es wurden daher stark akt. Präparate der Äthylcarbothiolonmilchsäure dargestellt u. die daraus erhältlichen ebenfalls stark akt. Dimethylamidocarbothionmilchsäuren mittels der Phenyläthylamine weiter aktiviert. Reine d(—)-Säure zeigt F. 123—124°. — *l*(+)-*Dimethylamidocarbothionmilchsäure*, Prismen vom F. 123—124°. — *Äthylester*, $Kp._{15}$ 146—148°, $n_D^{20} = 1,493$. — *l*(+)-*Brombernsteinsäureäthylester* aus *l*(+)-*Dimethylamidocarbothionmilchsäureäthylester* + *Bromessigsäure* in Bzl.-Lsg. bei 80° innerhalb 10 Stdn. Die Lsg. wird nach dem Erkalten gewaschen, Bzl. abdestilliert u. Rückstand im Vakuum bei 15 mm fraktioniert. Destillat gibt nach wiederholtem Fraktionieren *α-Brompropionsäureäthylester* vom $Kp._{11}$ 52—53°, $n_D^{20} = 1,446$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1558—69.) Horst.

Bror Holmberg, *Stereochemische Studien.* XIII. *Über β-Chlorsuccinamidsäuren.* (XII. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. dient der Ergänzung der unter XI. in dieser Reihe

veröffentlichten Arbeiten über *β-Chlorsuccinamidsäuren* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 125; C. **1926**. I. 2327) zwecks Ausfüllung der Lücke, die in der Darst. der l(+)-Säure noch bestand. Aus gewöhnlichem *Asparagin*, NaCl,HCl u. $NaNO_2$ wird zunächst die *d(—)-β-Chlorsuccinamidsäure* hergestellt. So konnte dann weiterhin auch eine ster. reine l(+)-Säure, u. aus den berechneten Mengen beider auch die d,l-β-Chlorsuccinamidsäure dargestellt werden. Somit sind alle 3 Formen dieser Säure bekannt. — In alkal. Lsg. wird die d(—)-β-Chlorsuccinamidsäure quantitativ in Fumarsäure zers. In saurer Lsg. kann bei der sehr rasch verlaufenden Hydrolyse keine Malamidsäure gefaßt werden, hingegen *Chlorbernsteinsäure* u. später *Äpfelsäure*. In ursprünglich neutraler Lsg. kommt die Reaktionsfolge: β-Chlorsuccinamidsäure —> β-Malamidsäure —> Äpfelsäure auch zur Geltung. Die Hydrolyse der Chlorsuccinamidsäure zu Malamidsäure verläuft unter ster. Umstellung. Wenn die Abspaltung des Halogens durch Ggw. von Ag-Ionen erleichtert wird, kann man zur Isolierung der β-Malamidsäure gelangen. Diese Rolle des Silberions beruht auf der großen Schwerlöslichkeit des Halogensilbers, welche die Haloid-Ionkonz. sehr niedrig hält. Eine opt.-akt. halogensubstituierte Säure geht in Ggw. eines Silberions in eine Oxysäure d e r s e l b e n Konfiguration über. Da neben der Rk.: $\overset{-}{O}OC\cdot CH(R)\cdot X \rightleftharpoons \overset{-}{O}OC\cdot \overset{+}{C}H(R) + \overset{-}{X}$ als erste Phase bei der sauer werdenden Lsg. auch mit einer 2. Rk.:

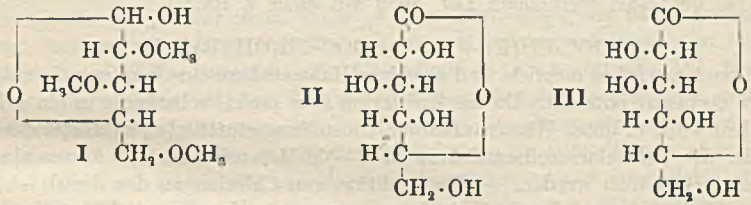
$$\overset{-}{O}OC\cdot \overset{+}{C}H(R) + H_2O = \overset{-}{O}OC\cdot CH(OH)(R) + \overset{+}{H}$$

zu rechnen ist, wird es möglich, daß aus einer Halogensäure eine konfigurativ entgegengesetzte Oxysäure entsteht. Da das Zwitterion aber prakt. vollständig in ein α-Lacton übergehen wird, u. unter Wasseraufnahme Umstellung stattfindet, so dürfte der Übergang der d(—)-β-Chlorsuccinamidsäure in l(—)-β-Malamidsäure bei Anwesenheit des Ag-Ions verständlich werden. — Die Addition von Chlorion an das der d(—)-Bromsuccinamidsäure entsprechende Zwitterion in neutraler Lsg. durch Chlorsilber führte zu einer *l(—)-β-Malamidsäure*, in saurer Lsg. zu einer *Chlorbernsteinsäure*.

V e r s u c h e. Zur Darst. der *d(—)-β-Chlorsuccinamidsäure* wird eine Lsg. von 30 g *Asparagin* u. 50 g NaCl in 200 ccm 2-n. HCl unter Eiskühlung innerhalb 2 Stdn. mit 25 g Na-Nitrit versetzt. Nach Zusatz von Schwefelsäure wird die ausgeschiedene Chlorsuccinamidsäure abgesaugt, F. 126—127°, nach dem Umlösen aus h. W. F. 130 bis 131°. — *l(+)-β-Chlorsuccinamidsäure* aus 10 g *d(—)-β*-Bromsuccinamidsäure + 15 g NaCl in 90 ccm h. W. (50 Min. Dampfbad). Abkühlen u. mit H_2SO_4 versetzen, ausäthern: unreine *rechtsdrehende Chlorbernsteinsäure*. Wss. Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 eingedunstet: Krystalle von *l(+)-β-Chlorsuccinamidsäure*, feine Haare vom F. 126—128°. — *d,l-β-Chlorsuccinamidsäure*, Tafeln vom F. 127—128° (unter Zers.). — 8 g *d(—)*-Bromsuccinamidsäure wurden mit 100 ccm W. u. aus 0,06 Mol. $AgNO_3$ bereitetem AgCl 1 Stde. auf dem Dampfbad turbiniert. Silbersalz absaugen u. Filtrat mit 2-n. H_2SO_4 versetzen u. mit Ä. extrahieren. Im Vakuum über H_2SO_4 erhält man aus der wss. Lsg. im wesentlichen unangegriffene Säure. Aus der äther. Lsg. gewinnt man wenig einer Mischung von Chlor- u. Brombernsteinsäure, aus der sich durch Behandlung mit Kaliumchromat u. Silbernitrat, Extraktion mit Ä. eine zunächst klebrige, nach dem Umfällen aus Bzl.-Essigester einigermaßen reine *d(—)-Chlorbernsteinsäure*, F. 172—173° (unter Zers.) isolieren ließ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1569—81. Stockholm, Techn. Hochsch.) HORST.

Harold E. Buckley, *Die anormalen optischen Eigenschaften einiger neuer Reihen isomorpher Doppeltartrate.* Vf. untersucht Salze folgender Zus.: $\{m\ KNa,\ n\ K(NH_4)\}\ C_4H_4O_6\cdot 4\ H_2O$; $\{m\ (NH_4)Na,\ n\ (NH_4)K\}\ C_4H_4O_6\cdot 4\ H_2O$; $\{m\ Na_2,\ n\ Na(NH_4)\}\ C_4H_4O_6\cdot 4\ H_2O$; $\{m\ (NH_4)_2,\ n\ (NH_4)Na\}\ C_4H_4O_6\cdot 4\ H_2O$; $\{m\ Na_2,\ n\ NaK\}\ C_4H_4O_6\cdot 4\ H_2O$ u. $\{m\ K_2,\ n\ KNa\}\ C_4H_4O_6\cdot 4\ H_2O$. An diesen isomorphen Serien kann er die früher gemachten Beobachtungen (vgl. dazu Mineral. Magazine **20**. 159; C. **1924**. I. 2580) bestätigen u. erweitern. (Mineral. Magazine **21**. 55—72. Manchester, Univ.) RAECKE.

Walter Norman Haworth und **Vincent Stanley Nicholson**, *Die Struktur der Lactone aus einfachen Zuckern. Trimethyl-γ-arabonsäurelacton und das vermeintliche β-Gluconsäurelacton und β-Mannonsäurelacton.* Aus dem γ-Arabonsäurelacton aus l-Arabinose (vgl. FISCHER u. PILOTY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 4214 [1892]) haben Vff. durch Methylierung das entsprechende *Trimethyl-γ-arabonsäurelacton* dargestellt, das ident. ist mit dem von BAKER u. HAWORTH (Journ. Chem. Soc. London **127**. 365; C. **1925**. I. 2372) durch Oxydation von Trimethyl-γ-arabinose mit HNO_3 gewonnenen Prod. Dadurch wird die von BAKER u. HAWORTH der Trimethyl-γ-arabinose (I) zugeschriebene Konst. bestätigt. — Entgegen der Annahme von NEF (LIEBIGS Ann. **403**. 204; C. **1914**. I. 1491) schreiben Vff. der instabilen Form des Gluconsäure- u. Mannonsäurelactons nicht die β-, sondern die δ-Struktur zu, so daß sie eine 1,5-Sauerstoffbrücke enthält, die der amylenoxyd. Form der Muttersubstanzen entspricht. Würden β-Lactone vorliegen, so müßten sie nach der Hudsonschen Regel (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 345; C. **1910**. I. 1348) links oder stärker links drehen als die entsprechenden Säuren. Da dieses nicht der Fall ist, so schreiben Vff. den von NEF isolierten Lactonen die Formeln II u. III zu. Bei der gebräuchlichen Darstellungsmethode der Lactone aus den entsprechenden Säuren ist die Ausbeute an δ-Verbb. sehr gering.



(δ-Gluconsäurelacton) (δ-Mannonsäurelacton)

Versuche. Das aus l-Arabinose durch Oxydation mit Br-W. erhaltene γ-Arabonsäurelacton ergab nach der Methylierung das mit dem von HAWORTH u. BAKER hergestellten Prod. ident. *Trimethyl-γ-arabonsäurelacton* vom F. 33°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1899—1902. Univ. Birmingham, Edgbaston.) BEREND.

George William Clough, *Die Beziehung zwischen optischem Drehungsvermögen und der relativen Konfiguration optisch-aktiver Verbindungen.* III. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2808; C. **1926**. I. 2092.) PATTERSON u. FULTON haben gezeigt, daß bei einer großen Anzahl von Derivv. akt. sek. Alkohole die Differenz der Drehungswerte für zwei verschiedene Wellenlängen jedem der Werte direkt proportional ist, wenn sie vom Schnittpunkt dieser Wellenlängen an gerechnet werden. Dieser Punkt wird als „rationaler Nullpunkt" u. das Verhältnis der Rotationskräfte, auf diesen bezogen, als „rationaler Dispersionskoeffizient" bezeichnet. Vf. untersucht die Verhältnisse an *d-Milchsäuremethylester, d-Alanin, l-Äpfelsäuremethylester, l-Asparaginsäure* u. *l-Asparagin* für die Wellenlängen Na 5893 u. Hg 5461 u. findet annähernd den gleichen „rationalen Nullpunkt" von —2,5° u. einen konstanten „rationalen Dispersionskoeffizienten" $([\alpha]_D + 2{,}5^0)/([\alpha]_{gr} + 2{,}5^0) = 0{,}844$. Für *d-Chlorbernsteinsäure* u. *d-Brombernsteinsäure* ergibt sich bei Annahme des rationalen Nullpunktes zu —2,5° ein Wert von 0,840 für den Dispersionskoeffizienten, während *d-α-Brom-β-phenylpropionsäure* einen negativen rationalen Nullpunkt von derselben Größenordnung zeigt. Hieraus folgt, daß die Rotationsdispersionen der drei Halogensäuren offenbar in näherer Beziehung zu der „l"-Serie der α-Amino- u. α-Oxysäuren stehen als zu der „d"-Serie, u. daß ihnen demnach dieselbe relative Konfiguration zukommt, wie sie die „l"-α-Amino- u. -α-Oxysäuren besitzen. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1674—76. London, Kgl. Veterinär Coll.) TAUBE.

Edward C. Kendall und **F. F. Nord**, *Umkehrbare Oxydationsreduktionssysteme von Cystein-Cystin und reduziertem und oxydiertem Glutathion.* (Vgl. S. 1277.) DIXON u. QUASTEL (Journ. Chem. Soc. London **123**. 2943; C. **1924**. I. 2099) hatten die bei Verwendung von Pt-Elektroden in dem System Cystein-Cystin auftretenden Störungen infolge der ständigen Änderungen des Potentials durch Verwendung von Cu-Elektroden überwunden. Vff. bestätigen die Beobachtungen von DIXON u. QUASTEL, finden jedoch den Grund für die Erscheinungen nicht bei der Elektrode, sondern bei Änderungen, denen die Sulfhydrylgruppe unterliegt. In Lsgg., welche nach mehreren Stdn. zu einem Gleichgewicht gelangt sind, findet keine Potentialveränderung mehr statt. Wahrscheinlich findet Rk. zwischen 2 Moll. Cystein statt unter B. einer Verb. der Formel CS-S(H_2)-C. Weiterhin wird bestätigt, daß Cystin nicht auf die Pt-Elektrode einwirkt. Cystin oxydiert nicht reduzierten Indigo. Die Formulierung dieser Vorgänge durch DIXON u. QUASTEL wird kritisiert; Vff. fanden, daß in Ggw. von Indigocarmin oder einem anderen H_2-Acceptor H_2O_2 u. Na_2S mit Cystein unter B. eines Additionsprod. reagieren. In Lsgg., welche Cystein u. Cystin oder GSH (= reduz. Glutathion) u. GSS (= oxyd. Glutathion) zusammen mit dem Sauerstoff- oder Schwefeladditionsprod. enthalten, ändert sich das Potential nicht mit der Konz. von Cystein allein, sondern das Verhältnis von Cystein zu Cystin bestimmt den absol. Wert des Oxydations-Reduktions-Potentials beim Gleichgewicht. In solchen Lsgg. wird reduz. Indigo rasch oxydiert u. Indigo-Carmin rasch reduziert. In Abwesenheit des O_2-Additionsprod. kann Cystein nicht Indigo-Carmin reduzieren u. Cystin kann dann nicht reduz. Indigo oxydieren. — Man kann auch einer Lsg. von reduziertem Glutathion den O_2 entziehen, so daß sie dann nicht Indigo-Carmin reduzieren kann. Gibt man zu einer solchen Lsg. molekularen O_2, H_2O_2 oder Na_2S, so wird Indigo-Carmin meist sofort reduziert; solche Lsgg. stellen also ein umkehrbares Oxydations-Reduktionssystem dar. — Nach Unterss. anderer Autoren kann die SS-Gruppe mit SH-Gruppen reduziert werden. In dem so erhaltenen Oxydations-Reduktionssystem aus oxydiertem u. reduziertem Glutathion hat als wichtigstes Zwischenprod. ein O_2-Additionsprod. des reduzierten Glutathions zu gelten. Die reduzierten u. oxydierten Formen des Glutathions sind verhältnismäßig beständige Substanzen, in denen das S-Atom seinen Oxydationszustand unter den Einfluß der physiol. Oxydation u. Reduktion nicht genügend leicht ändern kann. Unter gewissen Bedingungen kann Glutathion existieren in Form eines hochwirksamen O_2-Additionsprod., indem der S seinen Oxydationszustand bei jedem Zusatz geeigneter oxydierender oder reduzierender Substanzen ändern kann. Die mehr stabilen SH- u. SS-Formen des Glutathions können mit dem O_2-Additionsprod. reagieren, wobei die 3 Formen dieser Verb. das reversible Oxydations-Reduktionssystem ausmachen. Aus den chem. Eigenschaften des Glutathion-Sauerstoffadditionsprod. ergibt sich seine unbedingte Erfordernis für die Wrkg. des Glutathions. (Journ. Biol. Chem. **69**. 295 bis 337. Rochester [Minn.], MAYO Foundation.) HESSE.

F. Fischler, *Beiträge zur Frage der Zuckerwirkung im Organismus.* I. Mitt. *Über Zuckerspaltung unter der Wirkung stark verdünnten Alkalis. Glucose* spaltet in alkal. Lsg. *Methylglyoxal* ab. Mit. zunehmender [OH^-] fällt die Ausbeute an Methylglyoxal, Na_2SO_3 begünstigt seine B. Die günstigsten Bedingungen sind folgende: Zu einer sd. Lsg. von 15 g Na_2SO_3 in 250 ccm m/50 oder m/25-Na_2CO_3-Lsg. tropft man eine Lsg. von 5 g Glucose in 250 ccm, in dem Tempo, daß das ursprüngliche Vol. der Fl. erhalten bleibt, während eine wss. Lsg. von Methylglyoxal abdestilliert. Es wird im Destillat als Phenylosazon identifiziert u. seine Ausbeute jodometr. bestimmt, wobei die Gleichung: $CH_3 \cdot CO \cdot CHO + 6\,J + 5\,KOH = CHJ_3 + 2\,HCOOK + 3\,KJ + 3\,H_2O$ zugrunde gelegt wird. Die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen weisen bei Innehaltung gleicher Versuchsbedingungen recht gute Übereinstimmung auf. Die Ausbeute beträgt hiernach 7,4 bis 7,8% des angewendeten Traubenzuckers. In saurer Lsg. oder in Ggw. von $NaHSO_3$ findet diese Umwandlung der Glucose nicht statt.

— Auf Aceton u. Acetaldehyd wurde mit negativem Ergebnis gefahndet. — Ebenso wie Glucose verhalten sich *Galaktose, Fructose, Maltose* u. *Lactose*. Rohrzucker liefert keine Methylglyoxal, ebensowenig die 6-wertigen Alkohole Dulcit, Mannit u. Sorbit. Dagegen ist die Jodoformrk. positiv bei *l. Stärke*, noch zweifelhaft beim *Glykogen*. Die Unters. der übrigen Umwandlungsprodd. der Glucose ist noch nicht abgeschlossen. Jedenfalls scheint nach dem Verschwinden des Methylglyoxals im Destillat auch der Zucker vollständig umgesetzt zu sein. Aus der braunen, caramelartig riechenden Fl., die im Destillationskolben verbleibt, u. die Fehlingsche Lsg. stark reduziert, konnten geringe Mengen eines *Phenylosazons* (wahrscheinlich das des *Glycerinaldehyds*) vom F. 132° gewonnen werden. Im Anschluß an seine Verss. erörtert Vf. kurz die bisher vorliegende Literatur über die Einw. der OH^- auf Zucker u. schließt sich der Auffassung von Bleyer u. Schmidt, sowie von Groot an. Danach wäre als 1. Wrkg. der OH^- eine Umlagerung der Aldehydform der Glucose in die β-Glucose u. weiterhin in die γ-Glucose zu vermuten. Diese labileren Formen sind dem Angriff der Laugen durch Glucosatbildung ausgesetzt, die durch Sprengung der Ringbindung den Zerfall in 2 C_3-Ketten begünstigt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **157**. 1—31. München, Univ.) Ohle.

Irvine John Faulkner und **Thomas Martin Lowry**, *Studien über dynamische Isomerie. XXII. Methylalkohol als amphoteres Lösungsmittel für die Mutarotation der Zucker.* (XXI. Vgl. Journ. Chem. Soc. London **1926**. 720; C. **1926**. I. 3219.) Da sorgfältig gereinigter CH_3OH sowohl mit Kresol als auch mit Pyridin einen katalyt. Einfluß auf die Mutarotation der Zucker (bei den Unterss. wurde Tetramethylglucose angewandt) ausübt, so schließen Vff., daß die vom CH_3OH allein ausgeübte Einw. auf die Mutarotation auf dem amphoteren Charakter des CH_3OH beruht. Seine katalyt. Wirksamkeit beträgt $^1/_{60}$ derjenigen des Wassers. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1938—43. Cambridge, Univ.) Berend.

Alfons Kunz und **C. S. Hudson**, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe. XV. Umwandlung von Lactose in ein anderes Disaccharid, Neolactose. Das Chlorheptacetat und 2 Octacetate der Neolactose.* (XIV. vgl. S. 1013.) Bereits früher wurde beobachtet, daß bei der Darst. von Acetochlorlactose nach Skraup u. Kremann als Nebenprod. ein anderes Chlorderiv. auftritt. Zur Verbesserung der Ausbeute an Nebenprodd. untersuchten Vff. den Einfluß von $AlCl_3$. Dabei zeigte sich, daß die B. von Acetochlorlactose auch ohne Ggw. von PCl_5 in guter Ausbeute von statten geht, sofern man eigens für diesen Zweck dargestelltes u. fein verteiltes $AlCl_3$ anwendet. Der Katalysator erfährt dabei charakterist. Farbveränderungen. Die Rk. findet also an der Oberfläche des Katalysators, wahrscheinlich unter B. eines labilen Additionsprod. statt, denn die Chlf.-Lsg. verarmt schließlich an Zuckerderivv fast ganz. Bricht man die Rk. im geeigneten Zeitpunkt ab, so erhält man bei der Aufarbeitung nur die bekannte Acetochlorlactose. Dehnt man die Rk.-Dauer darüber hinaus aus, findet man auch *Chlorheptacetylneolactose*. Geht man dagegen statt von Octacetyllactose von Acetochlorlactose aus, so erhält man das Isomere in guter Ausbeute. Die neue Chlorheptacetylneolactose setzt sich mit Acetanhydrid u. Ag_2O bezw. Na-Acetat schon bei 100° glatt um, wobei auffallenderweise *α-Octacetylneolactose* entsteht, während Acetochlorlactose mit Na-Acetat erst beim Kp. des Acetanhydrids reagiert u. zwar unter B. von β-Octacetyllactose. Das *β-Octacetat der Neolactose* erhält man dagegen, wenn die Chloracetylneolactose zunächst in schwach sd. Aceton mit Ag_2O behandelt und das Rk.-Prod. mit Na-Acetat u. Acetanhydrid erhitzt. Die Drehungen der Derivv. der *Neolactose* in Chlf. sind folgende: *α-Chlorheptacetylverb.*: $[\alpha_D] = +71,2°$, *α-Octacetylverb.*: $+53,4°$, *β-Octacetat* $-7,1°$. Daraus ergibt sich für die Drehung des C-Atoms 1 : $A_{Ac} = +20\,500$ (für Lactose: $+19\,700$) u. für $A_{Cl} = +31\,000$ (für Lactose: $+38\,100$). Daraus folgt, daß die beiden Acetate die gleiche Ringstruktur haben. Worauf die Abweichung des A_{Cl}-Wertes beruht, bedarf weiterer Unterss.

Versuche. Zur Darst. der *Chlorheptacetylneolactose* wird frisch nach der Methode von STOCKHAUSEN u. GATTERMANN bereitetes u. fein gepulvertes $AlCl_3$ in großem Überschuß (auf 100 g Octacetyllactose 200 g) verwendet. Die Rk. vollzieht man bei 65° u. unterbricht nach 2 Stdn. Das $AlCl_3$ färbt sich cherryrot, dann lila, braun, schließlich grau. Das Prod. wird mit Eis zers., die mit Eiswasser gewaschene u. getrocknete Chlf.-Lsg. im Vakuum eingedampft u. der sirupöse Rückstand in Ä. gelöst, aus dem sich bei 0° 50 g eines Gemisches von Chlorheptacetyllactose u. -neolactose in Krystallen abscheiden, die schon mit bloßem Auge zu unterscheiden sind. Die erste Verb. bildet Nadelbüschel, das Isomere gut ausgebildete dicke Prismen, die bei der Extraktion mit k. Essigester ungelöst bleiben. Ausbeute 20 g Chlorheptacetylneolactose. Aus sd. Essigester umgelöst, F. 182° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = +71,2°$ (Chlf.; c = 1,023), $[\alpha]^{20}_{578} = +75,6°$, $[\alpha]^{20}_{546} = +84,5°$, $[\alpha]^{20}_{436} = +147°$. Ll. in Chlf., Bzl., Aceton, wl. in k. A., swl. in Ä., unl. in PAe. u. W. Red. Fehlingsche Lsg. in der Hitze. Ist bei Zimmertemp. durchaus beständig *α-Octacetat der Neolactose.* Aus A. sternförmig gruppierte Plättchen vom F. 178°, $[\alpha]_D^{20} = +53,4°$ (Chlf.; c = 0,9252), $[\alpha]^{20}_{578} = +56,0°$, $[\alpha]^{20}_{546} = +63,1°$. $[\alpha]^{20}_{436} = +112°$. Ist zl. in Essigester, Aceton, Bzl., Chlf., unl. in Ä., PAe., W. Reduziert sd. Fehlingsche Lsg. — *β-Octacetat*, aus A. Platten vom F. 148°, $[\alpha]_D^{23} = -7,04°$ (Chlf.; c = 1,0204), $[\alpha]^{20}_{578} = -7,9°$, $[\alpha]^{20}_{546} = -9,2°$, $[\alpha]^{20}_{436} = -16,2°$. Durchweg etwas leichter l. als die α-Form. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1978—84.) OHLE.

C. S. Hudson, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe.* XVI. *Umwandlung der Cellobiose in ein anderes Disaccharid, Celtrobiose mittels Aluminiumchlorid. Chlorheptacetylceltrobiose.* (XV. vgl. vorst. Ref.) *Octacetylcellobiose* verhält sich bei der Umsetzung mit $AlCl_3$ in Chlf. wie Octacetyllactose. Neben *α-Chlorheptacetylcellobiose* entsteht in einer Ausbeute von ca. 13% das *α-Chlorheptacetylderiv.* eines neuen Disaccharids: der *Celtrobiose.* *β*-Pentacetylglucose liefert in guter Ausbeute *α-Chlortetracetylglucose.* Die B. eines Isomeren konnte in diesem Falle noch nicht nachgewiesen werden. Jedenfalls scheint das neue Verf. in der Zuckergruppe allgemein zur Darst. der 1-Chlorderivv. anwendbar zu sein. — *Chlorheptacetylceltrobiose*, $C_{26}H_{35}O_{17}Cl$, wird von der entsprechenden Cellobioseverb. durch fraktionierte Krystallisation aus A., dann aus Ä. getrennt. Aus A. erhält man die Chlorheptacetylcellobiose, aus Ä. die Celtrobioseverb. in hexagonalen Platten vom F. 137—138°. Die Zers. beginnt erst oberhalb 155°. $[\alpha]_D^{20} = +59,2°$ (Chlf.; c = 4,3512). Sll. in Chlf., Aceton, unl. in PAe., W. Läßt sich auch an feuchter Luft unzers. aufbewahren. Das Cl wird leicht gegen Acetyl ausgetauscht, wie bei der Neolactoseverb. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2002—04.) OHLE.

Alfons Kunz und **C. S. Hudson**, *Die Beziehungen zwischen Rotationsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe.* XVII. *Die Struktur der Neolactose.* (XVI. vgl. vorst. Ref.) Verss. ergaben, daß die *Neolactose* nicht, wie ursprünglich angenommen wurde, mit der 5-Galaktosidomannose von BERGMANN ident. ist, sondern einen neuen Zucker darstellt (vgl. LIEBIGS Ann. **434**. 79; C. **1924**. I. 641). *Neolactose* wurde als Sirup nach der Acetylabspaltung aus ihrem Octacetat als rechtsdrehendes Prod. erhalten, dagegen drehte nach der Hydrolyse das Gemisch der Spaltprodd. nach links. Die Oxydation des Zuckers mit HNO_3 ergab Schleimsäure in ungefähr gleicher Ausbeute wie aus Lactose erhältlich, woraus folgt, daß die eine Komponente *Galaktose* ist. Die Oxydation der Neolactose mit Br ergab einbas. *Neolactobionsäure* als Sirup. Die Hydrolyse dieses Prod. lieferte in guter Ausbeute *d-Galaktose* u. *d-Altronsäure* (vgl. LEVENE u. MEYER, Journ. Biol. Chem. **26**. 363; C. **1917**. I. 743). Daher folgt als 2. Komponente der Neolactose die *d-Altrose.* Die Struktur der Neolactose ist daher die einer *d-Galaktosido-d-altrose.* Die B. der d-Altrose erfolgt durch die Einw. von $AlCl_3$ auf acetylierte d-Glucose, die im Lactoseoctacetat bzgl. Chlorheptacetat enthalten ist. Die Neolactose resultiert

also aus der Lactose (d-Galaktosido-d-glucose) durch stereochem. Umlagerung innerhalb des Glucosemoleküls. Eine äquimolekulare Mischung von d-Galaktose u. d-Altrose, wie sie nach der Hydrolyse der Neolactose vorliegt, zeigt $[\alpha]_D = -8{,}95$ (W.), woraus für die d-Altrose annähernd $[\alpha]_D = -98$ (W.) folgt. $[\alpha]_D$ der Neolactose beträgt annähernd $+35^0$ (W.).

Versuche. Nach Abspaltung der Acetylgruppen aus α-Neolactoseoctacetat mittels einer stark gekühlten Mischung von abs. Chlf. u. einer abs. methylalkoh. Lsg. von metall. K resultiert ein Sirup, der mit Phenylhydrazin *Neolactosephenylosazon* liefert. Aus h. W. gelbe Krystalle, F. 195° (Zers.). — Eine wss. Lsg. der sirupösen Neolactose wurde mit Br 2 Tage bei Zimmertemp. aufbewahrt. *Neolactobionsäure* resultiert als farbloser Sirup, der keine krystallinen Salze liefert. — Die Hydrolyse der *Neolactobionsäure* ergab *d-Galaktose* u. *d-Altronsäure*, die als *Brucinsalz* vom F. 158° (Zers.) u. $[\alpha]_D = +23{,}7^0$ nachgewiesen wurde. Die Hydrolyse der *Neolactose* lieferte *d-Galaktose* u. *d-Altrose*. — Für *Neolactose* wurde $[\alpha]_D^{24} = +34{,}7^0$ (W.) beobachtet, für d-Altrose annähernd $[\alpha]_D = -98^0$ (W.) aus dem für ein äquimolekulares Gemisch von d-Galaktose u. d-Altrose gefundenen Wert berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2435—39. Washington, D. C.) BEREND.

E. K. Nelson, *Pektinsäuren*. Vf. fand, daß die nach dem Verf. von WICHMANN, u. CHERNOFF (Journ. Assoc. Official Agr. Chem. **8**. 129 [1924]) durch alkal. Hydrolyse von Pektin gewonnene *Pektinsäure* mit der durch Hydrolyse mit HCl nach EHRLICH u. SOMMERFELD (Biochem. Ztschr. **168**. 263; C. **1926**. I. 2367) erhaltenen unl. *Digalakturonsäure* ident. ist.

Versuche. 100 g Citruspektin wurden in W. gelöst u. 15 Min. bei Zimmertemp. mit verd. NaOH hydrolysiert. Dann wurde nach WICHMANN u. CHERNOFF mit HCl angesäuert u. 5 Min. gekocht. Der unl. Nd. wurde abfiltriert, in verd. NaOH gelöst u. das Verf. wiederholt. Schließlich wurde die Säure HCl-frei gewaschen, mit A. u. Ä. behandelt u. im Vakuumexsiccator getrocknet. 1 g der Säure $C_{10}H_{14}O_8 \cdot (COOH)_2 + H_2O$ erfordert 52,9 ccm 0,1-n. NaOH zur Neutralisation, während EHRLICH angibt, daß seine Digalakturonsäure 54,0 ccm verbraucht. Wird 1 g der Säure mit NaOH neutralisiert u. auf 100 ccm aufgefüllt, so ergibt sich $[\alpha]_D = +289{,}5^0$; EHRLICH fand $+272$—285^0. Bei der Hydrolyse der Digalakturonsäure mit verd. H_2SO_4 oder Oxalsäure bei 2—3 at Druck (130—140°) erhielt EHRLICH (Chem.-Ztg. **41**. 198; C. **1917**. I. 854) *Galakturonsäure*, die ein Cinchoninsalz in dünnen, spitzen Nadeln vom F. 158° unter Zers. lieferte. Unter den gleichen Bedingungen gibt die Pektinsäure von WICHMANN u. CHERNOFF eine in A. u. W. ll. Säure, die sich aber leicht zu einem schwarzen teer- oder huminartigen Material oxydiert oder polymerisiert. Sie gibt die Naphthoresorcinrk. u. reduziert Fehlingsche Lsg. in der Kälte. Die Säure liefert ein *Ba-Salz* $Ba(C_6H_9O_7)_2$ als gelbes in W. l. Pulver, das in wss. Lsg. mit der berechneten Menge Cinchoninsulfat das *Cinchoninsalz* in dünnen, spitzen Nadeln vom F. 159—160° ergibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2412—14. Washington, Dep. of Agric.) KINDSCHER.

F. W. Bergstrom, *Lösungen elektronegativer Elemente in flüssigem Ammoniak. I. Die Einwirkung von Selen, Tellur, Arsen und einer Lösung von Schwefel in flüssigem Ammoniak auf Cyanide.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 146; C. **1926**. I. 2078.) Chlor löst sich in W. entsprechend der Gleichung $Cl_2 + HOH \rightleftharpoons HCl + ClOH$. Fl. NH_3 reagiert mit den Halogenen in ähnlicher Weise unter B. von NH_4Cl bezw. NH_4Br u. Stickstoff. Bei Jod hingegen verläuft die Rk. in folgender Weise:

$$J_2 + 2\,NH_3 \rightleftharpoons JNH_2 + NH_4J.$$

Nach Ruff u. Geisel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2659 [1905]) löst sich S langsam in fl. NH_3 bei gewöhnlicher Temp. ohne Gasentw. nach der Gleichung:

$$10\,S + 4\,NH_3 \rightleftharpoons 6\,H_2S + N_4S_4.$$

Um Klarheit über die Konst. der Lsg. von S in fl. NH_3 zu erhalten, untersuchte Vf. die Wrkg. solcher Lsgg. auf Metallcyanide u. prüfte, ob Se, Te u. As in gleicher Weise mit Cyaniden reagieren. Es ergab sich, daß die Schwefellsg. sehr rasch mit Lsgg. von *K-*, *Al-* u. *Mg-Cyanid* in fl. NH_3 unter B. der entsprechenden Thiocyanate reagiert. Weiterhin zeigte es sich, daß *Schwefelnitrid* (N_4S_4) u. Ammoniumsulfid in fl. NH_3 mit Al- oder *Zn-Cyanid* kein Thiocyanat gibt, daß aber *Ammoniumpolysulfid* langsam entfärbt wird, wenn es in eine Lsg. von Al-Cyanid gegossen wird. Ebenso liefert die blaue Lsg., die bei der Einw. von Schwefelnitrid auf S entsteht, mit Al-Cyanid Thiocyanat. Cyanide reagieren somit mit Polysulfidschwefel oder solchem Schwefel, der an Schwefelnitrid gebunden ist, unter B. von Thiocyanat, NH_4-Sulfid u. Schwefelnitrid. Letztere beiden Verbb. reagieren dann miteinander unter B. von S, der weiterhin mit Cyaniden Thiocyanate liefert. Bei der Lsg. von S in fl. NH_3 handelt es sich um eine Reihe von Rkk. u. Gleichgewichten:

$$10\,S + 6\,NH_3 \rightleftharpoons S_4N_4 + 6\,H_2S;$$
$$H_2S + 2\,NH_3 = (NH_4)_2S;$$
$$S_4N_4 + 2\,NH_3 = 2\,S(NH)_2 + S_2(NH)_2;$$
$$(NH_4)_2S + x\,S = (NH_4)_2S_{x+1};$$
$$(NH_4)_2S_{x+1} \rightleftharpoons (NH_4)_2S + S \text{ usw.};$$
$$S_4N_4 + S \rightleftharpoons \text{andere S-haltige Säuren der } NH_3\text{-Reihe.}$$

Nun war zu erwarten, daß *Ag-* u. *Hg-Cyanid* mit gelöstem S nur Thiocyanate geben. Tatsächlich entsteht dieses, aber gleichzeitig bildet sich Ag- u. Hg-Sulfid in beträchtlichen Mengen u. die Lsg. enthält Schwefelnitrid. Dies läßt sich nur durch die Ggw. von Sulfidionen in der Lsg. erklären, was mit der Gleichung:

$$10\,S + 4\,NH_3 \rightleftharpoons 6\,H_2S + N_4S_4$$

in Einklang steht. Daß Hg-Sulfid nicht augenblicklich entsteht, wenn die S-Lsg. in Hg-Cyanidlsg. gegeben wird, läßt auf die Ggw. von NH_4-Polysulfid schließen; es bildet sich Hg-Polysulfid, das nach kurzer Zeit in S u. Hg-Monosulfid zerfällt. Reines Se greift As, Zn, Cu u. Mg sehr langsam an, reagiert aber schnell mit Mg-, Al-, Zn- u. K-Cyanid unter B. von Selenocyanaten. Ein Überschuß von Se fällt aus einer Lsg. von Ag-Cyanid nahezu alles Ag aus. Der Nd. enthält Ag-Selenid u. Selennitrid oder ein Ag-Salz dieser Substanz. Hg-Cyanid u. Se reagieren in ähnlicher Weise. Se reagiert somit mit NH_3 unter B. von Selennitrid u. NH_4-Selenid. Te reagiert nicht mit Mg, As oder Cu in fl. NH_3, aber es löst sich langsam in Al- u. K-Cyanidlsgg. Beim Verdampfen der Lsgg. erfolgt Zers. in Cyanid u. elementares Te. Definierte Verbb. waren nicht zu isolieren. As reagiert nicht mit Lsgg. von K- u. Al-Cyanid.

Versuche. Die Rkk. wurden in zweischenkligen Glasgefäßen entsprechend folgendem Beispiel ausgeführt: *Al-Cyanid* wurde in einem Schenkel durch Einw. einer Lsg. von *Hg-Cyanid* in fl. NH_3 auf *Al-Draht* hergestellt, u. die Lsg. von Al-Cyanid in den anderen Schenkel dekantiert, in den etwas mehr als die für die Rk. erforderliche Menge Se eingefüllt war. Dann wurde der Schenkel, der das amalgamierte Al enthielt, geöffnet, gereinigt u. wieder verschlossen. Hierauf wurde die Lsg. des *Al-Selenocyanats* in dem gereinigten Schenkel dekantiert. Da die Substanz in NH_3 so l. war, daß sie nicht durch Umkrystallisation gereinigt werden konnte, wurde das beim Verdampfen der Lsg. verbleibende Prod. analysiert. Die *Thiocyanate* wurden in ähnlicher Weise durch Einw. einer Lsg. von S in fl. NH_3 auf Cyanide hergestellt. Die l. Cyanide von K u. Al wurden mit S-Lsg. sorgfältig titriert, um die Thiocyanate möglichst rein zu erhalten. *Mg-Cyanid*, das nur wenig in fl. NH_3 l. ist, wurde im Überschuß verwendet. Zur Analyse wurden die Verbb. mit W. u. dann mit verd. H_2SO_4 behandelt. Selenocyanate wurden hierbei in Se, HCN, NH_4-Salze bezw. Metallsalze zerlegt.

Hergestellt u. analysiert wurden folgende Verbb.: *K-Thiocyanat*, *Mg-Thiocyanat* $Mg(SCN)_2 \cdot 4\,NH_3$, *Al-Thiocyanat* $Al(SCN)_3 \cdot 5\,NH_3$, *K-Selenocyanat* KCNSe, *Mg-Selenocyanat* $Mg(SeCN)_2 \cdot 4\,NH_3$. Schwärzt sich beim Erhitzen im Vakuum bei 135°. Bei —33° enthält das Salz etwa 6 Moll. NH_3. — *Al-Selenocyanat*, $Al(SeCN)_3 \cdot 5\,NH_3$. Zers. beim Erhitzen auf 75° im Vakuum. Beim Trocknen im Vakuum bei 70° verbleiben 2,0—2,5 Moll. NH_3. — *Zn-Selenocyanat*, $Zn(SeCN)_2 \cdot 4\,NH_3$. F. im Vakuum bei ca. 100° unter Zers. — *Cu-Selenocyanat*. Cu fällt Hg aus einer Lsg. von Hg-Cyanid in fl. NH_3 unter B. eines Gemisches von *Cupro-* u. *Cupricyanid* aus. Bei Ggw. eines Überschusses von Cu wird das Cupri- zum Cuprosalz reduziert. Se reagiert mit letzterem, farblosen Salz unter B. einer blaugefärbten Lsg. u. eines schwarzen Nd. von Cu-Selenid, entsprechend $2\,CuCN + 3\,Se = Cu(SCN)_2 + CuSe$. — Rkk. von *K-Tetrasulfid*, *-Pentaselenid* u. *-Tetratellurid* in Lsg. mit *KCN*. Die ersten beiden Verbb. bilden bei Zimmertemp. *K-Thio-* u. *K-Selenocyanat* neben einem Nd., wahrscheinlich *K-Disulfid* oder *-Diselenid*. K-Tetratellurid scheint mit KCN nicht zu reagieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2319—27. Stanford Univ., California.) KINDSCHER.

W. Gluud, K. Keller und **W. Klempt**, *Die rationelle Darstellung von wäßriger Rhodanwasserstoffsäure.* (Ber. Ges. f. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **1926**. 26—29. — C. **1926**. II. 1133.) HARMS.

N. Tarugi, *Die Sulfocyanide und die Zellatmung.* (Vgl. Annali Chim. Appl. **15**. 10; C. **1926**. I. 3606.) Bei der Rk. zwischen wss. Ferrisalzlsgg. u. Rhodaniden entstehen Gemische von roten komplexen *Fe-Sulfocyaniden* verschiedener Färbung u. Zus. u. verschiedener Löslichkeit in feuchtem u. absol. Ä. Das Verhältnis zwischen den gebildeten Verbb. hängt von der Acidität der Ferrisalzlsg. ab; Ggw. bas. Salze erhöht die Menge der in feuchtem u. absol. Ä. unl. Substanz. Die Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3 +$ KSCN wird durch neutrales K-Oxalat entfärbt unter Steigen der Acidität, Mineralsäure bringt die Färbung nicht wieder. Vf. erklärt dies durch Red. der zunächst entstandenen Persäure durch das Oxalat; die rote Verb. enthält zweiwertiges Fe. Wird die äther. Lsg. des roten Komplexes bis zur Entfärbung mit K-Oxalat u. der dem Oxalat entsprechenden Menge $CaCl_2$ versetzt u. mit NH_3 alkal. gemacht, so gibt das Filtrat beim Ansäuern mit HCl — auch bei vorangehender Oxydation — keine Färbung, bei Zusatz von $FeCl_3$ entsteht eine rote, in W. l., aber in feuchtem u. absol. Ä. unl. Verb.; bei der Red. mit Oxalat findet demnach eine Umwandlung der Rhodangruppe statt. In feuchtem Ä. unl. Komplexe entstehen ferner, wenn die äth. Lsg. der roten Verb. mit einer wss. Suspension von gelbem HgO oder mit NaOH behandelt u. das Filtrat mit HCl u. $FeCl_3$ versetzt wird. Durch 1%ig. Hydrazinsulfatlsg. wird, wahrscheinlich infolge Zerstörung der unbeständigen Persäure, die rote äth. Lsg. sofort entfärbt. p-Rhodananilin, 2,4-Dirhodannaphthylamin, 1-Rhodannaphthylamin, Bis-p-rhodanphenylamin, 4-Rhodannaphthol-(1) u. 5-Rhodansalicylsäure geben weder die Van Deensche noch die Benzidin- u. Ferrisalzrk. Die Oxydation von Oxalsäure durch HJO_3 wird durch Ggw. von Rhodaniden nicht verhindert; *HSCN* wird durch HJO_3 zu H_2SO_4, CO_2 u. komplexen Cyanverbb. oxydiert, wobei kein HCN entsteht. Vf. nimmt an, daß HSCN analog wie Cystin bei der Oxydation in Rhodan übergeht u. daraus bei Red. zurückgebildet wird:

$$\begin{matrix} NC{-}SH \\ NC{-}SH \end{matrix} + O = H_2O + \begin{matrix} NC{-}S \\ | \\ NCS \end{matrix} \qquad \begin{matrix} NCS \\ | \\ NCS \end{matrix} + H_2 = 2\,NC{-}SH$$

Wegen der Neigung der Rhodangruppe zur B. von intermediären Perverbb. einerseits u. zur Red. andererseits, unterliegt sie wahrscheinlich im Organismus einer der Cannizzaroschen analogen Rk.: $2\,(SCN)_n + n\,H_2 = (HSCNO)_n + HSCN$. (Annali Chim. Appl. **16**. 281—93. Pisa, Univ.) KRÜGER.

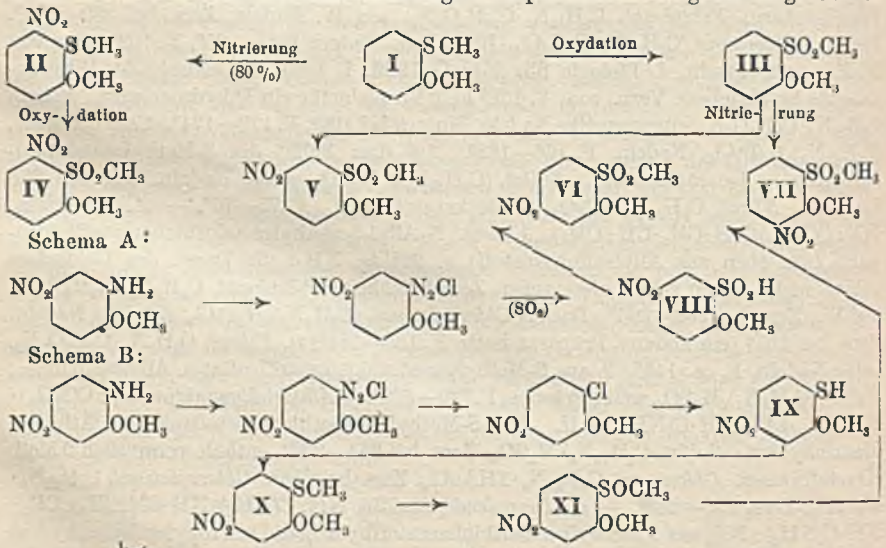
A. W. Browne und **R. S. von Hazmburg**, *Vorlesungsversuche mit dem neuen Halogen: Azidokohlenstoffdisulfid.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2541; C. **1924**.

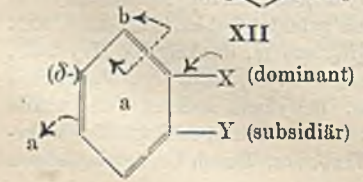
I. 1659.) Gleich den Halogenen reagiert *Azidokohlenstoffdisulfid*, $(SCSN_3)_2$, mit wss. Lsgg. von K-, Na- oder NH_4-Hydroxyd. Beim Ansäuern der Lsgg. fällt das weiße, krystalline Halogen wieder aus. Trotz seiner sehr begrenzten Löslichkeit in W. vermag Azidokohlenstoffdisulfid aus wss. KJ-Lsgg. Jod frei zu machen u. $KSCSN_3$ reagiert mit Ag-Ion unter B. des explosiven weißen $AgSCSN_3$. Werden auf ein Blatt Schreibpapier mit einer 10%ig. Lsg. von Azidokohlenstoffdisulfid in Aceton Muster aufgezeichnet, u. wird auf dieses Blatt ein zweites gelegt, das mit einer 10%ig. $FeCl_3$-Lsg. imprägniert ist, so treten beim raschen Erwärmen über der Bunsenflamme die Figuren infolge B. von polymerem Thiocyan mit oranger Farbe hervor, u. das mit $FeCl_3$ imprägnierte Papier zeigt ähnliche Figuren in der roten Farbe des Eisenrhodanids. Azidokohlenstoffdisulfid zeigt explosionsartige Zers.: 1. wenn 0,01—0,02 g auf einer polierten Eisenplatte mit dem Hammer geschlagen werden; 2. wenn man 0,02—0,2 g auf einem Eisenblech mit der Bunsenflamme erhitzt oder auf eine vorher auf 100° oder höher erhitzte Metallplatte fallen läßt; 3. wenn 0,02—0,4 g mit einem Strome von NH_3-Gas in Berührung kommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2383—85. Ithaca [N. Y.], Univ.) Kindscher.

Martin Schenck und **Henry Kirchhof**, *Über einige Guanidinderivate.* (Vgl. S. 1015.) *N,N-Di-methyl-N'-äthylguanidin*, $HN:C(N[CH_3]_2)(NHC_2H_5)$. Äthylsulfoharnstoff wird nach S. 1015 in N-Äthyl-S-methylpseudothioharnstoffhydrojodid übergeführt, das mit Dimethylamin zusammengebracht wird; Entfernen des J durch AgCl, mit Goldchlorid das *Goldsalz*, $C_5H_{13}N_3 \cdot HAuCl_4$, F. 82—84°; ferner nach den üblichen Methoden: *Chloroplatinat*, $(C_5H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$, Prismen, F. 165—168° unter Aufschäumen. *Pikrat*, $C_5H_{13}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Nadeln, Sintern bei 143°, F. 148—152°. *Pikrolonat*, $C_5H_{13}N_3 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, hellgelbe Nadeln, Sintern bei ca. 165°, F. 172—174°. — *Isoamylguanidin* (*Dihydrogalegin*), $HN:C(NH_2)(NH \cdot CH_2CH_2CH[CH_3]_2)$, Methylieren von Sulfoharnstoff, Zusammenbringen des Jodmethylats mit Isoamylamin in A., mit Pikrolonsäure: *Pikrolonat*, $C_6H_{15}N_3 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, aus W. Nadeln, Zers. bei 280—282°. Daraus: *Chloraurat*, $C_6H_{15}N_3 \cdot HAuCl_4$, Blättchen, Sintern bei ca. 95°, F. 102°; eine von H. Müller (Ztschr. f. Biologie **83**. 251; C. **1926**. I. 695) als Goldsalz des Dihydrogalegins beschriebene Verb. vom F. 158° hält Vf. nicht für ein Dihydrogalegin. *Pikrat*, $C_6H_{15}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, citronengelbe Nadeln, Sintern bei 160°, F. 173—174°. *Chloroplatinat*, $(C_6H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$, Nadeln, F. 166—168°. Aus dem Sulfat des S-Methylpseudothioharnstoffs u. Isoamylaminlsg.: *Sulfat*, $(C_6H_{15}N_3)_2 \cdot H_2SO_4$, weiße Nadeln, Zers. bei 268 bis 270°. *Nitrat*, $C_6H_{15}N_3 \cdot HNO_3$, weiße krystallin. M., F. 75—76°. — *Allylguanidin*, $HN:C(NH_2)(NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2)$, 1. aus N-Allyl-5-methylpseudothioharnstoffhydrojodid (wie oben aus Allylsulfoharnstoff) u. 25%ig. NH_3; die Darst. des Goldsalzes gelang nicht wegen seiner allzugroßen Zersetzlichkeit; *Pikrolonat*, $C_4H_9N_3 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, aus W., Zers. bei 262—263°. Daraus *Chloroplatinat*, $(C_4H_9N_3)_2H_2PtCl_6$, rotgelbe Nadeln, Zers. bei 187° (ein anderes Präparat hatte F. 183—184°) u. *Pikrat*, $C_4H_9N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. ca. 146°. 2. aus S-Methylpseudothioharnstoffsulfat u. Allylamin in A.; *Sulfat*, $(C_4H_9N_3)_2H_2SO_4$, weiße Prismen, F. 220—222°. — *Äthylendiguanidin*, $HN:C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$. Aus S-Methylpseudothioharnstoffsulfat u. Äthylendiaminhydrat: *Sulfat*, $C_4H_{12}N_6 \cdot H_2SO_4$, Zers. bei 284—290°, enthält vermutlich 2 Moll. Krystallwasser. *Chloraurat*, $C_4H_{12}N_6 \cdot 2HAuCl_4$, Zers. bei 258°. *Chloroplatinat*, $C_4H_{12}N_6 \cdot H_2PtCl_6$, Zers. 255—258°. — *d,l-Propylendiguanidin*, $NH:C(NH_2) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$, aus 5-Methylpseudothioharnstoffhydrojodid u. Propylendiaminhydrat in A.; daß diese Verb. u. nicht Biguanidderivv. sich gebildet haben, wird nach van Slyke nachgewiesen. *Pikrolonat*, $C_5H_{14}N_6 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, aus W. dunkelgelbe Krystalle, Zers. 275°; aus der Mutterlauge schied sich ein hellgelbes *Dipikrolonat einer Guanidinoaminoverb.*, $C_4H_{12}N_4 \cdot 2C_{10}H_8O_5N_4$, Zers. ca. 267°, aus. Bei einem anderen Vers. wurde eine Verb. von ähnlichem N-Gehalt u. Zers.-Punkt 274° erhalten; es liegt hier wahrscheinlich die dem Agmatin entsprechende C-ärmere Verb. vor. Durch Umkrystallisieren

der Substanz vom F. 275° aus W. wurde anscheinend ein *Propylidendiguanidindipikrolonat*, $C_5H_{14}N_6 \cdot 2C_{10}H_8O_5N_4$, Zers. 293°, gebildet. Ein Teil des Dipikrolonats wurde in das *Golddoppelsalz*, $C_5H_{14}N_6 \cdot 2HAuCl_4$, Blättchen, F. 214—215° übergeführt. Die Verb. dürfte nicht mit dem Vitiatinchloraurat, F. 167°, ident. sein. *Dipikrat*, $C_5H_{14}N_6 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, chromgelbe Nadeln, F. 239—240°. *Chloroplatinat*, $C_5H_{16}N_6PtCl_6 + H_2O$ bezw. $C_5H_{14}N_6 \cdot H_2PtCl_6$, Zers. des bei 120° getrockneten Salzes zwischen 244 u. 245°. — *Trimethylendiguanidin*, $HN:C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$. Aus S-Methylpseudothioharnstoffhydrojodid u. Trimethylendiamin in A., (es entsteht kein Biguanidderiv.); *Pikrolonat*, $C_5H_{14}N_6 \cdot 2C_{10}H_8O_5N_4$, Zers. bei 286—288°; in den Mutterlaugen sind noch andere Pikrolonate. (*Dipikrolonat des Trimethylendiamins*, $C_3H_{10}N_2 \cdot 2C_{10}H_8O_5N_4$, Zers. 270°.) *Dipikrat*, $C_5H_{14}N_6 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, aus W. Nadeln, F. 242°. *Golddoppelsalz*, $C_5H_{14}N_6 \cdot 2HAuCl_4$, Nädelchen, F. 183—184°. Die Identität mit dem Vitiatingolddoppelsalz ist fraglich. *Chloroplatinat*, $C_5H_{14}N_6 \cdot H_2PtCl_6$ (bezw. $+ H_2O$), aus HCl-haltigem W., Zers. bei 245—246°. Aus dem S-Methylpseudothioharnstoffsulfat u. Trimethylendiamin; *Sulfat*, $C_5H_{14}N_6 \cdot H_2SO_4$ (bezw. $+ 2H_2O$), Sintern bei 100 u. 285°, bis 296° keine Zers. (Ztschr. f. physiol. Ch. **158**. 90—110. Leipzig, Univ.) W. Wolff.

Eric Leighton Holmes, Christopher Kelk Ingold und **Edith Hilda Ingold**, *Die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten.* VII. *Eine Untersuchung der relativen Direktionswirkung von Sauerstoff und Schwefel in aromatischer Substitution.* (VI. vgl. S. 1137.) Die Nitrierung des *S-Methylthioguajacols* (I) unter den früher angewandten Bedingungen liefert als einziges Reaktionsprod. 80% eines *Mononitroderiv.* II, in welchem die Nitrogruppe in o-Stellung zum S-Atom eingetreten ist. Die Konst. folgt aus der Oxydation zum *Sulfon* IV, welches von den drei isomeren Sulfonen V, VI u. VII verschieden ist. (Die Synthesen dieser Verbb. sind durch Schema A u. B dargestellt.) Das aus I zugängliche Sulfon III liefert nitriert ein Gemisch von V u. VII. Aus den Verss. folgt für o p-Direktionswrkg. die Folge S > O.





Aus früheren Verss. (l. c.) ging hervor, daß beim Einführen einer o p-dirigierenden Gruppe von relativ geringer Stärke in o-Stellung zu einer Gruppe, welche, wenn unabhängig wirksam, stark p-dirigierend wirkt, diese, obwohl noch dominant, nunmehr nach o dirigiert. Vff. geben für dieses

Phänomen folgende Erklärung: Wenn die kleine, durch Y induzierte, negative Ladung (δ-) in XII in ihrer p-Stellung zu schwach ist, um sich wirksam durch Molekularaddition mit dem substituierenden Reagens zu neutralisieren, aber stark genug, um die Elektronen an der Gabelung vom Wege *a* zum Wege *b* abzudrängen, wird o-Substitution zu X eingeleitet.

Versuche. S-Methylthioguajacol vom Kp. 238° liefert in Essigsäureanhydrid nitriert ein *Mononitroderiv.*, $C_8H_9O_3NS$ (II), Kp. 144—146°. Die Oxydation mit rauchender HNO_3 bei 0° führt zu *6-Nitro-2-methoxyphenylmethylsulfon*, $C_8H_9O_5NS$ (IV), aus Methylalkohol F. 144—145°. Die Nitrierung des 2-Methoxyphenylmethylsulfons bei 0° liefert *5-Nitro-2-methoxyphenylmethylsulfon*, $C_8H_9O_5NS$ (V), aus Methylalkohol F. 149°. Ferner aus 4-Nitro-o-anisidin *4-Nitroanisol-2-sulfinsäure*, $C_7H_7O_5NS$ (VIII), aus Essigester F. 134—136° u. hieraus mit Dimethylsulfat V. Analog aus 5-Nitro-o-anisidin *5-Nitroanisol-2-sulfinsäure*, aus Essigester F. 127—129° u. durch Erhitzen des K-Salzes mit CH_3J auf 100° *4-Nitro-2-methoxyphenylmethylsulfon* (VI), aus A. F. 163—164°. Aus 2-Chlor-5-nitroanisol mit Natriumsulfid *5-Nitrothioguajacol*, $C_7H_7O_3NS$ (IX), aus Ä. rotgelbe Prismen vom F. 80—81°. Mit alkal. Dimethylsulfat hieraus *5-Nitro-S-methylthioguajacol* (X), aus Methylalkohol schwefelgelbe Nadeln vom F. ca. 95°. X gibt mit rauchender HNO_3 bei 0° oxydiert *4-Nitro-2-methoxyphenylmethylsulfoxyd*, $C_8H_9O_4NS$ (XI), aus Methylalkohol F. 129—130°. Durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ hieraus VI (s. o.). Ferner aus den Mutterlaugen der 5-Nitroverb. *3-Nitro-2-methoxyphenylmethylsulfon*, $C_8H_9O_5NS$ (VII), aus Methylalkohol F. 109°. Die Bromierung des S-Methylthioguajacols liefert eine Dibromverb., welche von den Vff. als *3,5-Dibrom-S-methylthioguajacol*, $C_8H_8OBr_2S$, F. 88—90°, angesprochen wird. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1684—90. Leeds, Univ.) Taube.

Cliff S. Hamilton und **Ralph Frazier**, *Dicarboxyphenylarsonsäuren. I. 2,3-Dicarboxyphenylarsonsäure und ihr Anhydrid. 3-Nitro-o-phthalsäure.* Durch 3-std. Erhitzen von *Phthalsäureanhydrid* mit einem Gemisch von HNO_3 (1,42) u. H_2SO_4 (1,84) auf dem Dampfbad. Beim Eingießen des Rk.-Gemisches in W. wird das 4-Nitroisomere gel., während die 3-Nitro-o-phthalsäure zurückbleibt. Hellgelbe Krystalle, F. 198°. Ausbeute 80—85%. — *3-Amino-o-phthalsäure.* Darst. durch Red. der Nitroverb. mit Sn u. HCl bei 20° als *Hydrochlorid*, $C_8H_8O_4NCl$. — *2,3-Dicarboxyphenylarsonsäure*, $C_8H_7O_7As$. Durch Diazotieren von 25 g vorst. Hydrochlorids in 500 ccm W. + 23 ccm HCl (1,18) mit 9 g $NaNO_2$ in 100 ccm W. unterhalb 0° u. langsames Hinzufügen der Diazolsg. zu einer gerührten Lsg. von 75 g Na-Arsenit, 5 g $CuSO_4$ u. 25 g NaOH in 600 ccm W. bei 20°. Dann wird noch 1 Stde. gerührt, hierauf gekocht, bis kein Stickstoff mehr entwickelt wird u. nach Ansäuern zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird bei 150° getrocknet, gepulvert u. die l. anorgan. Salze bei 0° mit 100 ccm W. extrahiert. Der Rückstand wird in 100 ccm W. u. 20 ccm Ammoniak gel., filtriert u. aus dem Filtrat die *o-Phthalarsonsäure* durch Ansäuern ausgeschieden. Ausbeute 50—55%. Farblose Krystalle, Zers.-Punkt ca. 220°, ll. in h. u. k. W., wl. in h. u. k. A., unl. in Ä. *Tri-Na-Salz.* — *2,3-Dicarboxyphenylarsonsäureanhydrid*, $C_8H_5O_6As$. Durch Erhitzen der Säure auf 200° während einer Woche. Bei der Kondensation mit Phenol u. Resorcin liefert es Verbb., die Phenolphthalein u. Fluorescein ähnlich sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2414—16. Lincoln, Nebraska Univ.) Kindscher.

Arthur E. Hill und **Thomas W. Davis**, *Die Verbindung von o- mit p-Kresol: Berichtigung.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2544; C. **1926**. I. 577.) Vff. hatten über die Existenz einer Verb. von *o-* mit *m-Kresol* im Verhältnis 1 : 1 berichtet. Demgegenüber hatten Fox u. Barker (Journ. Soc. Chem. Ind. **37**. T 268; C. **1919**. II. 896) keine solche Verb. auffinden können u. Dawson u. Mountford (Journ. Chem. Soc. London **113**. 923; C. **1919**. I. 928) stellten eine Verb. von 2 Moll. p-Kresol mit 1 Mol. der o-Verb. fest. Vff. kontrollierten ihre früheren Verss. mittels F.-Best.

des Systems mit dem früher beschriebenen App. u. unter sorgfältiger Vermeidung von Unterkühlung. Die Ergebnisse zeigen auf eine Verb. 2 p-Kresol auf 1 o-Kresol hin, u. die früheren Resultate konnten nicht reproduziert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2448—49. New York, Univ.) Kindscher.

K. W. Rosenmund und **Theodor Boehm**, *Zur Kenntnis der Polyoxybenzylalkohole, insbesondere des Gallusalkohols und eines daraus gewonnenen Gerbstoffes.* Auf Grund der früher (Rosenmund u. Jordan, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 160; C. **1925**. I. 1179) mit Oxyaldehyden gemachten guten Erfahrungen bei der milden katalyt. Red. untersuchten die Vff. Protocatechu- u. Gallusaldehyd sowie deren Carbalkoxyderivv. Die Hydrierung fand bei gewöhnlicher Temp. u. Druck statt. Als Katalysator diente auf $BaSO_4$ niedergeschlagenes Pd (für $^1/_{100}$ Mol Aldehyd 0,02 g Pd), als Lösungsm. Eg. — *Protocatechualdehyd* nahm gleichmäßig schnell 2 H_2 auf zu Homobrenzcatechin. — *Dicarbomethoxyprotocatechualdehyd* nahm sehr schnell nur 1 H_2 unter B. des Alkohols auf. — *Dicarboäthoxyprotocatechualdehyd* trat nicht merklich in Rk. — *Gallusaldehyd* nahm verhältnismäßig langsam nur 1 H_2 auf. — *Tricarbomethoxygallusaldehyd* reagierte zuerst rasch, dann immer langsamer mit einem H_2 zum entsprechenden Alkohol. Mit dem *Tricarboäthoxygallusaldehyd* verlief die Rk. ähnlich, aber meist erst in der 3-fachen Zeit. — *Dicarbomethoxygallusaldehyd* reagierte nicht.

Ähnliche Ungleichmäßigkeiten in der Rk. verwandter Verbb. wurden früher auch mit Pt-Katalysator beobachtet (vgl. Rosenmund u. Pfannkuch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2358; C. **1922**. I. 242) u. Windaus u. Schiele (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 847; C. **1923**. I. 1501.) Sie beweisen, daß auch der aktivierte H_2 erst reagiert, wenn durch „dynam. Wechselbeziehungen zwischen dem Katalysator u. dem zu hydrierenden Individuum Angriffspunkte" für ihn geschaffen werden. — Die Substitution im phenol. OH ist im allgemeinen günstig. In den oben hervorgehobenen Fällen war die Ausbeute quantitativ. — *Dicarbomethoxyprotocatechualkohol* ließ sich zu *3,4-Dioxybenzylalkohol* verseifen. Die ebenso vorsichtig vorgenommene Verseifung des Tricarbomethoxygallusalkohols führte zu einem Prod. noch unbekannter Struktur, aber mit ausgesprochenem Gerbstoffcharakter. Es ließ sich mit Essigester extrahieren; seine frische wss. Lsg. gab mit $FeCl_3$ tanninähnliche Rk. Das aus der Essigesterlsg. isolierte Prod. war eine gelbe, klar durchsichtige, zähe Masse, die nach einigen Tagen erhärtete. An der Luft färbte es sich allmählich braunrot. Letzteres Prod. war ll. in W., A. u. Aceton, nicht mehr in Essigester. Mit $FeCl_3$ gab es grünbraune Trübung bezw. schmutzig braune Fällung. Auch in starker Verd. fällte es Gelatine, Alkaloide, Brechweinstein usw. Die alkoh. Lsg. gab mit alkoh. Arsensäurelsg. in kurzer Zeit eine Gallerte. Durch Carbomethoxylierung ließ sich das Ausgangsmaterial nicht zurückerhalten. Mit Naphthyl- oder Phenylisocyanat keine Rk. Mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid entstand ein, dem Acetyltannin äußerlich ähnliches Deriv., das aber auch nach wiederholtem Umfällen keinen scharfen F. besaß u. nicht weiter untersucht wurde. Freudenberg beobachtete ähnliches Verh. des Catechins. (Freudenberg, Böhme u. Purrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1734; C. **1922**. III. 921 u. Collegium **1924**. 413; C. **1925**. II. 254). In Übereinstimmung mit ihm urteilen die Vff., daß die Konstitutionsfrage gegenüber der Frage nach dem aufbauenden Prinzip sekundär ist.

Versuche. *Tricarbomethoxygallusaldehyd*, $C_{13}H_{12}O_{10}$, ließ sich, entgegen Rosenmund u. Zetzsche (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 595; C. **1918**. I. 1010) krystallisiert erhalten . Darst. siehe Original. Prismen, F. 81—82°, vorher Sintern. Ll. in Chlf., Eg., Ä., Bzl., sd. A., swl. in h. W., unl. in PAe., *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{19}H_{17}O_{11}N_3$, gelbe Prismen aus Aceton, F. 206—207°. — *3,5(?)-Dicarbomethoxygallusaldehyd*, entstand bei unzureichender Kühlung bezw. bei mangelndem Überschuß an Chlorkohlensäuremethylester aus der über dem harzigen Rk.-Prod. stehenden Fl. mit HCl. Krystalle aus verd. Essigsäure. F. 155°. Sll. in verd. NaOH, Eg., A., wl. in Ä., Bzl. u. h. W. Wss. Lsg. + $FeCl_3$: Grünfärbung, auf Sodazusatz Umschlag in Rot. Nach Analogie

mit Fischer u. Freudenberg (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2716 [1912]) dürfte das p-ständige OH frei geblieben, die Verb. also *3,5-Dicarbomethoxygallusaldehyd* sein. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{15}O_9N_3$, ziegelrotes Krystallpulver aus verd. A., F. 192—193°. — *Tricarbomethoxygallusalkohol*, $C_{13}H_{14}O_{10}$, Prismen aus Ä. auf W.-Zusatz, F. 67—68°. Ausbeute fast quantitativ. In wss. Alkali langsame Lsg. unter Gelbfärbung. *Naphthylurethan*, $C_{24}H_{21}O_{11}N$, Nadeln aus Eg. auf W.-Zusatz, F. 131—132°. *p-Nitrobenzoesäureester*, $C_{20}H_{17}O_{13}N$, Nadeln aus CH_3OH, F. 147—148°. — *Tricarboäthoxygallusaldehyd*, $C_{16}H_{18}O_{10}$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 69—70°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{22}H_{23}O_{11}N_3$, gelbe Plättchen aus CH_3OH, F. 198—199°. — *Tricarboäthoxygallusalkohol*, $C_{16}H_{20}O_{10}$, aus mäßig verd. A. Nadeln, F. 58—59°. *Naphthylurethan*, $C_{27}H_{27}O_{11}N$, Krystalle aus verd. A., F. 87—88°. Verseifung (H_2-Atmosphäre, Eiskühlung, Eintropfen der alkoh. Lsg. in n-NaOH) führte zu dem gerbstoffähnlichen Prod. Dieses hat keinen F.; schwärzt sich gegen 80° u. verkohlt dann. Konz. H_2SO_4 l. braun, nach einiger Zeit Abscheidung von Flocken. Die wss. Lsg. gibt mit Pb-Acetat grünliche Fällung, in HCl mit roter Farbe l. Ammoniakal. $AgNO_3$- u. Fehlingsche Lsg. werden sofort reduziert. Adstringierender Geschmack. NH_4-Molybdatlsg. gibt dichten schwarzen Nd. In Kalk- u. Barytwasser entsteht grünlichbraune Fällung. *Acetylderiv.*: feines weißes Pulver, ll. in A. u. Aceton. NaOH löst langsam mit vorübergehender Blaufärbung. Das Prod. sintert gegen 160°, wird bei 170° durchsichtig, ohne zusammenzufließen, darüber Zers. ohne Verkohlung. — *Dicarbomethoxyprotocatechualdehyd*, $C_{11}H_{10}O_7$, Nadeln aus Eg. oder Aceton (+ W.), F. 99—100°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{15}O_8N_3$, gelbe Plättchen aus h. CH_3OH. F. 187—189°. — *Dicarbomethoxyprotocatechualkohol* wurde nur als farbloses, dickfl. Öl erhalten. Im Vakuum nicht unzers. destillierbar. *p-Nitrobenzoesäureester*, $C_{18}H_{15}O_{10}N$, Nadeln aus Eg. auf Zusatz von W., F. 129—130°. *Naphthylurethan*, $C_{22}H_{19}O_8N$, Prismen aus Eg. u. Zusatz von viel W., F. 103—104°. — *Protocatechualkohol*, $C_7H_8O_3$, Prismen aus W., F. 137—138°, wenig darüber: Zers. Wss. Lsg. + $FeCl_3$: tiefgrüne Färbung, auf Zusatz von Sodalsg.: blauviolett, dann rotviolett. Pb-Acetat gibt weißen, flockigen, in Essigsäure ll. Nd. Die wss. Lsg. trübt sich mit wenig wss. HCl. Ä. fällt daraus harzig-ölige Massen. Ammoniakal. Ag-Lsg. wird in der Kälte reduziert, Fehlingsche Lsg. nicht. Mit konz. H_2SO_4 färben sich die Krystalle blutrot u. lösen sich langsam mit gleicher Farbe. — Das durch Red. von Protocatechualdehyd erhaltene *Homobrenzcatechin* wurde in seinen Zimtsäureester (F. 148—149° aus Eg. oder CS_2) übergeführt. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 448—59. Berlin, Univ.) Harms.

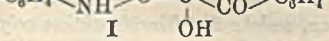
Masaji Tomita, *Über die Oxyaminoverbindungen, welche die Biuretreaktion zeigen.* Außer den von Schiff (Liebigs Ann. **299**. 236 [1898]) angegebenen Verbindungstypen, die die Biuretrk. geben, zeigt auch die Gruppe —CH(OH)CH_2NH_2 diese Rk.; solche Verbb. könnten unter den Spaltprodd. der Eiweißkörper vorhanden sein, speziell Oxyaminosäuren, auf deren Anwesenheit auch das Verhältnis von N zu O im Eiweißmol. hindeutet. Mehrere Körper dieser Art werden synthetisiert, da ihre chem. Kenntnis für die Konstitutionsbest. verschiedener natürlich vorkommender Stoffe, z. B. des Cornitins, erforderlich ist. — Das durch Kuppelung von γ-Amino-β-oxybuttersäure mit Chloracetylchlorid, Behandlung mit NH_3 entstehende Dipeptid sollte zur Feststellung der Frage dienen, ob die Biuretrk. der Oxyaminosäuren durch Kupplung mit anderen Aminosäuren verstärkt wird: Das Dipeptid gibt jedoch diese Rk. nicht, was als Beweis für die teilweise Endständigkeit der die Biuretrk. bewirkenden Oxyaminogruppen im Eiweißmol. angesehen wird.

Versuche. *Isoserin*, $C_3H_7O_3N$, nach Fischer u. Leuchs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3787 [1902]), F. 242° (Zers.), zeigt Biuretrk. — *1-Chlor-2-oxy-3-aminopropan*, $C_3H_9NOCl_2$, nach Gabriel u. Ohle (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 22; C. **1917**. II. 219), F. 104°, schwache Biuretrk. — *1,2-Dioxy-3-aminopropan, Pikrolonat*, $C_3H_9NO_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$; Versetzen von Chloroxyaminopropanchlorhydrat mit Ag_2O, filtrieren,

einleiten von H_2S, konzentrieren im Vakuum, filtrieren, erhitzen mit NH_3 im Autoklaven (5 Stdn. 140°). Aus A. mit Pikrolonsäure das goldgelbe Pikrolonat. Es entstand nicht, wie erwartet, 1,3-Diamino-2-oxypropan. Die freie Base gibt die Biuretrk. — *1-Cyan-2-oxypropyl-3-phthalimid*, $C_{12}H_{10}N_2O_3$, aus Jodoxypropylphthalimid (nach GABRIEL u. OHLE, l. c.) u. KCN, aus Bzl., F. 132°. Mit Benzoylchlorid: *1-Cyan-2-benzoylpropyl-3-phthalimid*, $C_{19}H_{14}N_2O_4$; aus Bzl., F. 109°. — *Chloracetylverb. der γ-Amino-β-oxybuttersäure*, aus Chloracetylchlorid u. der entsprechenden Säure, gibt mit NH_3: *Glycyl-γ-amino-β-oxybuttersäure*, $C_6H_{12}N_2O_4$, zeigt keine Biuretrk. — *γ-Phthalimid-β-oxypropylmalonsäureester*, aus Chloroxypropylphthalamid u. Na-Malonester neben 2 anderen Körpern unbekannter Konstitution vom F. 197° (unkorr.) u. 205°. Das *pikrolonsaure Salz der δ-Amino-γ-oxyvaleriansäure*, $C_5H_{11}NO_3 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ u. ein *Lakton*, $C_5H_9NO_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$, entstehen nebeneinander: Erhitzen des Phthalimidoxypropylmalonesters mit konz. HCl, Überführung durch Ag_2O in die freie Säure, mit Pikrolonsäure aus W. zuerst das Salz, dann das Lakton. — *δ-Amino-α,γ-dioxyvaleriansäure* nach TRAUBE u. FISCHER (LIEBIGS Ann. **440**. 167; C. **1925**. I. 1177.) (Ztschr. f. physiol. Ch. **158**. 42—57.) W. WOLFF.

Masaji Tomita und **Tomokichi Fukagawa**, *Über die Oxyaminoverbindungen, welche die Biuretreaktion zeigen.* II. *Synthese des γ-Oxyornithins.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Synthese lehnt sich an das Verf. von SÖRENSEN (C. R. d. Lab. de Carlsberg **6**. 6 [1902]) an. — *γ-Phthalimid-β-oxypropylphthalimidmalonester.* Nach SÖRENSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 454 [1905]) dargestellter Na-Phthalimidmalonester wird mit Chloroxypropylphthalimid (nach GABRIEL u. OHLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 820 [1917]; C. **1917**. II. 219) ca. 4 Stdn. auf 150—190° erhitzt; aus A. entsteht ein Sirup, der durch Erhitzen mit konz. HCl auf *α,δ-Diaminovaleriansäure* (*γ-Oxyornithin*) weiter verarbeitet wird. Die ausgeschiedene Phthalsäure u. das beim Einengen auskrystallisierende Glykokollchlorhydrat werden abfiltriert, der Sirup mit Ag_2O, dann mit H_2S behandelt; gibt die Biuretrk. *Pikrolonat*, $C_5H_{10}N_2O_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$, aus sd. W. goldgelbe Krystalle, F. 250° unter Schwärzung; die Verb. hat Laktonform. (Ztschr. f. physiol. Ch. **158**. 58—61. Nagasaki, Medic.-chem. Inst.) W. WOLFF.

Masaji Tomita und **Tomokichi Fukagawa**, *Über die Kondensation von Indol mit Triketohydrindenhydrat.* Bei der Kondensation von *Indol* mit *Ninhydrin* in wss. Lsg. entsteht eine *Verb.* $C_{17}H_{11}O_3N$ (I); aus A. gelbe viereckige Blättchen, F. 208°.



I

Kondensation in Eg.-Lsg. führt zur *Verb.* $C_{17}H_9O_3N$, aus A. tiefrote Krystalle, F. unter Schwärzung 220°. Diese Substanz könnte event. mit dem bei Indikanharn durch Ninhydrin hervorgebrachten roten Farbstoff ident. sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. **158**. 62 bis 65.) W. WOLFF.

S. Basterfield und **Harold N. Wright**, *Untersuchungen über Urethane.* II. *Isomere Urethanderivate der Phenylessigsäure und einige verwandte Verbindungen.* (I. vgl. S. 2051.) *p-Carbäthoxyaminophenylessigsäure*, $C_2H_5OOC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Darst. durch Kondensation von *p-Aminophenylessigsäure* in NaOH mit *Äthylchlorcarbonat* unter Schütteln u. Kühlen. Farblose Krystalle, F. 125°, wl. in W. Ausbeute 93%. *Na-Salz*, farblose Krystalle, die bei 168—170° sintern. *Äthylester*, $C_{13}H_{17}O_4N$, Krystalle aus A., F. 80°. Verss. zur Äthylierung des α-C-Atoms mit Na u. C_2H_5J in absol. A. mißlangen. Beim Behandeln des Esters mit Diäthylsulfat in absol. A. entstand die *p-Carbäthoxyäthylaminophenylessigsäure*, $C_2H_5OOC \cdot N(C_2H_5)C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$, die in das *$NH_4$-Salz* übergeführt wurde. Krystalle, F. 99—100°, l. in W. — *d,l-α-Carbäthoxyaminophenylessigsäure*, $C_6H_5CH(NHCOOC_2H_5)COOH$. Darst. aus *α-Aminophenylessigsäure* u. *Äthylchlorcarbonat* in alkal. Lsg. Farblose Krystalle aus A., F. 121 bis 122°. Ausbeute 80%. *Na-Salz*, farblose Krystalle, Zers.-Punkt 220—225°. — *N-Carbäthoxy-N-phenylglycin*, $C_2H_5OOC \cdot N \cdot (C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Darst. nach LEUCHS

u. MANASSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3235). *Na-Salz*, Krystalle, F. 227°, ll. in W. u. 90—95%ig. A., wl. in absol. A. — *p-Carbäthoxyaminobenzoesäure*, $C_2H_5OOC \cdot NH \cdot C_6H_4COOH$. Darst. durch Kondensation von *p-Aminobenzoesäure* mit *Äthylchlorcarbonat*. Ausbeute 95%. Krystalle, F. 201°. *Äthylester*, Krystalle aus A., F. 130°. — Die an Kaninchen vorgenommene pharmakolog. Prüfung der 3 Urethane ergab, daß diese nicht toxisch u. im allgemeinen inert zu sein scheinen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **48**. 2367—70.) KINDSCHER.

S. Basterfield, Esli L. Woods und **Harold N. Wright**, *Untersuchungen über Urethane*. III. *Die Darstellung verschiedener substituierter Urethane*. (II. vgl. vorst. Referat.) *Acetylphenylurethan*, $CH_3CO \cdot N(C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$. Darst. durch Acetylieren von *Phenylurethan* mit einem Gemisch von Acetylchlorid u. Essigsäureanhydrid. Farbloses Öl, Kp.$_{10}$ 142°. Ausbeute 85—90%. — *Phenylacetylurethan*, $C_6H_5CH_2CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5$. Durch Erhitzen äquimol. Mengen von *Urethan* mit *Phenacetylchlorid* am Rückflußkühler auf 60—70° während mehrerer Tage oder besser in kochendem Bzl. während 16—24 Stdn. Weiße Nadeln aus h. A. oder Lg., F. 113°. Ausbeute 70%. — *p-Acetylphenylurethan*, $CH_3COC_6H_4NHCOOC_2H_5$. Darst. durch Kondensation von *p-Aminoacetophenon* mit *Äthylchlorcarbonat*. Krystalle aus A. F. 158°. — *Benzylurethan*, $C_6H_5CH_2NHCOOC_2H_5$. Durch Behandeln von *Benzylamin* in Ä. mit Äthylchlorcarbonat in Ggw. von Alkali. Weiße Nadeln aus Ä. bei 5°, F. 44°. Ausbeute 80—90%. — *p-Bromphenylurethan*, $BrC_6H_4NHCOOC_2H_5$. Aus *p-Bromanilin* analog vorst. Verb. Lange, dünne Nadeln aus Lg., F. 85°. Ausbeute 100%. — *p-Jodphenylurethan*, $C_9H_{11}O_2NJ$. Aus *p-Jodanilin* analog vorst. Verb. Nadeln aus Lg., F. 116°. Ausbeute 90%. — *Malonyldiphenyldiurethan*, $CH_2 \cdot [CO \cdot N(C_6H_5) \cdot COOC_2H_5]_2$. Durch Erhitzen von *Malonylchlorid* u. *Phenylurethan* auf 50—60° während etwa 1 Woche. Weiße Nadeln, F. 123—124°. Ausbeute schlecht. — *Malonyldibenzyldiurethan*, $CH_2[CON(CH_2C_6H_5) \cdot COOC_2H_5]_2$. Darst. aus *Benzylurethan* analog vorst. Verb. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 75°. Ausbeute 36%. — *Diphenyläthylendiurethan*, $[CH_2NH(C_6H_5) \cdot COOC_2H_5]_2$. Aus *Diphenyläthylendiamin* analog vorst. Verb. Ausbeute 100%. Nadeln aus A. oder Bzl., F. 88°. — *Carbo-n-butoxyäthylisoharnstoff*, $HN:C(OC_2H_5) \cdot NH \cdot COOC_4H_9$. Darst. aus *Äthylisoharnstoffhydrochlorid*, KOH u. *Chlorkohlensäure-n-butylester*. Ausbeute 100%. Krystalle aus Lg., F. 77°, ll. in A., Ä., Bzl. u. pflanzlichen Ölen. — Die pharmakolog. Prüfung dieser Verbb. ergab: *Acetylphenylurethan* wurde bei subcutaner Injektion in Olivenöllsg. an Meerschweinchen u. Kaninchen geprüft. 2 ccm einer 10%ig. Lsg. gaben beim Meerschweinchen von 570 g Gewicht eine milde zentrale Depression, die bei der Injektion eines weiteren ccm $^1/_2$ Stdn. nach der 1. Injektion entschieden anstieg. Es trat deutlich Respirationsdepression u. etwas Speichelfluß auf. Bei Gaben von 0,35 g zeigte sich bei einem gleichschweren Meerschweinchen in etwa 7 Min. Schläfrigkeit; es stellten sich Atembeschwerden ein, u. der Puls war rasch u. unregelmäßig. Nach 30 Min. bestand tiefe Narkose. Am nächsten Morgen hatte sich das Tier vollkommen erholt. Beim 1700 g schweren Kaninchen bewirkten 1,2 g milde zentrale Depression, jedoch fiel die Rektaltemp. von 38 auf 35,1° innerhalb 2 Stdn. Durch *Phenylacetylurethan* oder *p-Acetylphenylurethan* wurde keine bestimmte physiolog. Wrkg. hervorgerufen. Ihre Löslichkeit in Öl war viel geringer als die des Acetylphenylurethans. *Carbo-n-butoxyäthylisoharnstoff* ergab bei subcutaner Injektion in Olivenöl nur leichte physiolog. Wrkg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2371—75. Saskatoon, Canada, Univ.) KINDSCHER.

D. Vorländer und **Karl Kunze**, *Über Verbindungen des Cyclohexanons mit Benzaldehyd*. Bei der Kondensation von *Benzaldehyd* mit cyclischen *Ketonen* gelangt man je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenartigen Verbb.; für die B. von Dibenzalcyclohexanon ist die Ggw. von A. bei der alkal. Kondensation von Bedeutung. Aus 1 Mol. C_6H_5CHO u. 2 Moll. Cyclohexanon entsteht durch 0,36%ig. NaOH *Mono-*

benzalcyclohexanon (I), durch 0,1%ig. NaOH *1-[α-Oxybenzyl]-cyclohexanon-2* (II) u. mittels alkoh. Alkalilauge *Dibenzalcyclohexanon* (III). Die Kondensation von je 1 Mol. beider Komponenten führt bei alkoh. oder alkoh.-wss. NaOH zu III. Aus 2 Moll. C_6H_5CHO u. 1 Mol. Cyclohexanon erhält man durch verd. wss. Alkali *1,3-Bis-[α-oxybenzyl]-cyclohexanon-2* (IV) u. mittels alkoh. NaOH III. Aus 1 Mol. Benzaldehyd u. 1 Mol. I ensteht *1-[α-Oxybenzyl]-3-benzalcyclohexanon-2* (V), durch alkoh. NaOH III. II geht durch wss. NaOH in IV über, durch alkoh. Alkalilauge entsteht III. 1 Mol. Cyclohexan u. 1 Mol. II geben mit 0,38%ig. NaOH I. V wird durch wss. NaOH nicht angegriffen u. liefert mittels alkoh. Lauge oder Acetanhydrid III. Ebenso verhält sich IV. — Die Verss. ergaben, daß der Nachweis von Ringketonen oder Aldehyden durch B. der charakteristisch gefärbten Dibenzalverbb. die Ausführung der Kondensation in Ggw. von CH_3OH oder C_2H_5OH erfordert. Vff. bestimmen die Löslichkeit des Dibenzalcyclohexanons in A. bei verschiedenen Konzz. Bei Anwendung von 2,4 Moll. C_6H_5CHO ist die Abscheidung des Dibenzalcyclohexanons am größten. Für die Kondensation von *Cyclopentanon* mit Benzaldehyd gilt das gleiche optimale Verhältnis von 2,4 Mol. C_6H_5CHO auf 1 Mol. Cycloketon. Besonders geeignet zum Nachweis der Ringketone sind *Zimt-* u. *Anisaldehyd*. Die charakteristisch krystallinisch-flüssigen Dianisalverbb. gestatten den Nachweis von Cyclopentanon im *Braunkohlenbenzin* u. in den Schwelgasen (vgl. S. 2250). — Die Einw. von *Natriummalonester* auf I verläuft in normaler Weise. Es gelang nicht, den aus dem Reaktionsprod. dargestellten *Äthylester* der *Monocarbonsäure*, $C_6H_9O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$ in ein brückenförmiges Hydroresorcin zu verwandeln.

Versuche. *1-[α-Oxybenzyl]-cyclohexanon-2*, $C_{13}H_{16}O_2$, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_9O$, F. 101—102°. — *Acetylverb.*, $C_{15}H_{18}O_3$, aus verd. A., F. 70,4—71,1° (korr.). — *1,3-Bis-[α-oxybenzyl]-cyclohexanon-2*, $C_{20}H_{11}O_3$, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_8O \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, F. 164 bis 165°. — *Monobenzalcyclohexanon-2*, $C_{13}H_{14}O$, $C_6H_5 \cdot CH : C_6H_8O$, F. 54,6° (korr.). — *Hydrochlorid*, F. 81—86° (korr.). — *1-[α-Oxybenzyl]-3-benzalcyclohexanon-2*, $C_{20}H_{20}O_2$, $C_6H_5 \cdot CH : C_6H_7O \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, aus A. schwach gelbe Krystalle, F. 102—103° (korr.). — *Diamid*, $C_{16}H_{20}O_3N_2$, aus dem Anlagerungsprod. von Malonester an Monobenzalcyclohexanon, F. 169—170° (korr.). — Durch Verseifung entsteht die zweibas. *Säure*, $C_{16}H_{18}O_5$, Zers. bei 137—139° (korr.). — Hieraus durch CO_2-Abspaltung *Monocarbonsäure*, $C_{15}H_{18}O_3$, F. 127—128° (korr.). — *Anhydrid*, F. 124—125°. — *Methylester*, $C_{16}H_{20}O_3$, F. 96—97° (korr.). — *Äthylester*, $C_{17}H_{22}O_3$, F. 74—75° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2078—85. Halle, Univ.) Siebert.

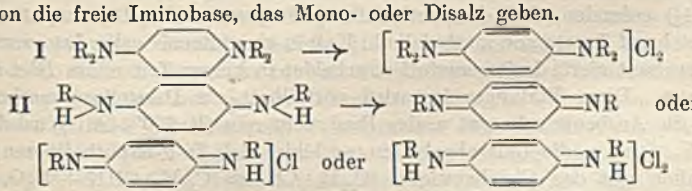
G. Kita, T. Mazume, J. Sakrada und **T. Nakashima**, *Celluloseester der Naphthensäuren*. (Vgl. S. 1266.) Herst. der Naphthensäuren (I) aus dem Rohprod. Darst. von *Naphthensäureanhydrid* (II) aus I durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler, *Naphthensäurechlorid* (III) aus I mit PCl_5. Veresterung der Cellulose mit II u. Py hatte nur geringen Erfolg, mit III u. Py durch Erwärmen auf dem W.-Bad bilden sich Gemische von *Mono-*, *Di-* u. *Triester* je nach den Versuchsbedingungen. Hydrocellulose ebenso verestert gab ein in Bzl. vollkommen l. Prod. von der Zus. eines *Diesters*. Alkalicellulose, mit mehr als 20 Vol.%ig. Lauge hergestellt, gibt einen Ester, der auf 4 Moll. $C_6H_{10}O_5$ 1 Mol. Säure enthält. Schließlich werden noch die Eigenschaften der *Cellulosenaphthensäureester*, besonders ihr Verh. gegen Wärme u. Lösungsmm. untersucht. (Kunststoffe **16**. 167—68. 199—201.) Brauns.

Jean Piccard, *Über Farben zweiter Ordnung. Zugleich Antwort an Hrn. Havas*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von E. Havas (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 994; C. **1914**. I. 1581) u. gegen die Wahl des Namens „sekundäres Gelb" anstatt „Gelb zweiter Ordnung". — Die Fortschritte der spektroskopischen Untersuchungsmethoden ermöglichten die Unters. des infraroten *Spektrums* der vom Vf. in früheren Arbeiten dargestellten Farbstoffe. Die Beobachtungen decken sich mit der Hypothese, wonach das an der Grenze des sichtbaren Rot verschwindende Absorptionsspektrum sich

im Infrarot befindet. Eine neue Definition der Farbstoffe zweiter Ordnung besagt, daß die Farbe einer chem. Verb. dann als Absorptionsfarbe zweiter Ordnung zu bezeichnen ist, wenn deren Spektrum eine starke Absorption im Infrarot an der Grenze des sichtbaren Spektrums aufweist. Danach gehören weder *Fuchsin* noch *Auramin* zu den Farbstoffen zweiter Ordnung. Vf. gibt eine verbesserte Darstellungsmethode des *p-Nitrosotriphenylamins*, aus CH_3OH braune Nadeln, F. 120,5° (korr.), aus Triphenylamin u. Amylnitrit. Reinigung der Base erfolgt über das aus CH_3OH umkrystallisierbare *Chlorhydrat*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1653—55.) Siebert.

Jean Piccard, *Absorptionsfarben zweiter Ordnung.* Wird das Mol.-Gew. einer gefärbten organ. Verb. vergrößert, so geht ihre Farbe von gelb über rot, violett, blau, schließlich in grün über. Bei weiterer Erhöhung des Mol.-Gew. schlägt die grüne Farbe in gelbgrün u. dann in gelb 2. Ordnung um. Vf. gelang es auch, über dieses Gelb noch hinauszukommen u. orange bis rote Verbb. herzustellen, unter anderen das *Tetrabiphenylbenzidin*, $C_{60}H_{44}N_2$. Theoret. erklärt der Vf. diese Erscheinung folgendermaßen: Die Farbe eines gewöhnlichen gelben *Farbstoffs* wird durch eine Absorptionsbande oder eine Gruppe von Banden hervorgebracht, die nach dem violetten Ende des Spektrums zu liegen. Wird das violette Licht absorbiert, so beobachten wir die Komplementärfarbe Gelb. Geht die Absorptionsbande ins Blaue über, so sehen wir Orange, u. so fort, bis die Bande das rote Ende des Spektrums erreicht hat u. der Farbstoff grün wird. Bei weiterer Vergrößerung des Mol.-Gew. verläßt die Bande den sichtbaren Teil des Spektrums. Die Erfahrung lehrt nun, daß wir in diesem Falle nicht eine farblose Verb. erhalten, sondern es tritt eine neue Bande, die „Oktave" der ersten, am violetten Ende des Spektrums auf, u. so erhalten wir die gelbe Farbe zweiter Ordnung. Durch zahlreiche Verss. konnte diese Theorie bestätigt werden. Es war noch zu prüfen, ob die Absorptionsbande, die am roten Ende des Spektrums verschwindet, wirklich ins Infrarot eintritt. Verss. ergaben, daß alle Farbstoffe mit Farben zweiter Ordnung eine außerordentlich starke Absorptionsbande im Infrarot besitzen, u. zwar an einer Stelle im Spektrum, wo andere organ. u. anorgan. Verbb. keine oder nur sehr geringe Absorption zeigen, nämlich bei etwa $\lambda = 0{,}8—1{,}0\ \mu$. Die Prüfung des *Auramins* ergab, daß dieser Farbstoff im Infrarot bei $\lambda = 0{,}8—1{,}0\ \mu$ nicht absorbiert u. daher kein Farbstoff zweiter Ordnung ist. Er kann somit keine chinoide Konst. besitzen, da er in diesem Falle eine tiefere Farbe zeigen müßte. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2352—54.) Kindscher.

Jean Piccard, *Dimethyldiphenyl-p-phenylendiamin und die Farbe der Mono- und Disalze holochinoider Verbindungen.* Wird ein *tetrasubstituiertes Phenylendiamin* oder *Benzidin* (I) oxydiert, so kann weder eine Iminobase noch ein Salz mit nur 1 Mol. einer einwertigen Säure (Monosalz) erhalten werden, sondern es entsteht ein „Disalz". Symm. *disubstituierte Phenylendiamine* oder *Benzidine* (II) können hingegen bei der Oxydation die freie Iminobase, das Mono- oder Disalz geben.



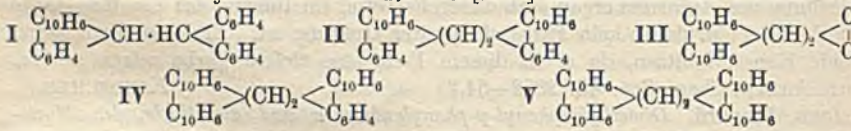
Vf. fand nun die allgemeine Regel, daß chinoide Imine u. diphenochinoide Imine (holochinoide Benzidinderivv.) Monosalze geben, die eine tiefere Farbe besitzen, als die entsprechenden Disalze. So liefert *Diphenylbenzidin* ein blaues holochinoides Salz u. *Dimethyldiphenylbenzidin* ein solches von violettroter Farbe, wie Wieland (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 886; C. **1919**. III. 13) feststellte. Seine Zweifel an der Richtigkeit des alten Gesetzes, daß Substitution die Farbe vertieft, beruhen darauf, daß er die blaue Farbe des Monosalzes des Diphenylbenzidins, mit der Farbe des Disalzes

des Dimethyldiphenylbenzidins verglich, was nicht angängig ist. Ist diese Erklärung der Beobachtungen Wielands richtig, so muß eine ähnliche Erscheinung auftreten, wenn holochinoide Salze des *Diphenyl-p-phenylendiamins* u. des *Dimethyldiphenyl-p-phenylendiamins* miteinander verglichen werden. Wird die Lsg. der letzteren Verb. in 95%ig. Eg. oxydiert, so erscheint erst die blaue Farbe des merichinoiden Salzes u. dann die rote des holochinoiden. Die nichtmethylierte Base gibt unter ähnlichen Bedingungen eine tiefere Farbe, nämlich violettrot, da ein Monosalz entsteht.

Versuche. *Dimethyldiphenyl-p-phenylendiamin*, $C_{20}H_{20}N_2$. Darst. durch Erhitzen eines Gemisches von 16,5 g *p-Dijodbenzol*, 32 g *Monomethylanilin*, 85 g K_2CO_3 u. 12 g Nitrobenzol in Ggw. von Cu als Katalysator auf 200—230° während 25 Stdn. Farblose Prismen aus A., F. 147—151° korr., ll. in Bzl. u. A., wl. in Eg. Weiterhin kann die Verb. erhalten werden durch Kondensation von *Hydrochinon* mit *Monomethylanilin* oder von *Jodbenzol* mit *N,N'-Dimethyl-p-phenylendiamin*, jedoch geben diese beiden Methoden schlechte Ausbeuten. Rasch u. mit guter Ausbeute verläuft die Methylierung des *N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamins* mit Dimethylsulfat. — *Dimethyldiphenylbenzidin*. Darst. durch Methylieren von *Diphenylbenzidin* mit Dimethylsulfat oder durch Kondensation von *p,p'-Dijoddiphenyl* mit *Monomethylanilin*. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2355—58. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) KINDSCHER.

Charles D. Hurd, *Benzhydrylamin aus Benzophenonoxim*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß im BEILSTEIN die Darst. von Benzhydrylamin aus Benzophenonoxim durch Red. mit Na u. A. nicht angegeben ist, so daß das Verf. in der Literatur immer wieder als neu beschrieben wird. Die erste Veröffentlichung stammt von NOYES (Amer. Chem. Journ. **15**. 545. [1893]). (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2484—85. Evanston [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

A. Wanscheidt, *Über gefärbte sekundäre Haloidfluorene und die Synthese der α-Naphthoderivate des Bifluorenyls*. Vf. verweist darauf, daß das von MAGIDSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 433; C. **1925**. I. 1497) hergestellte Dibi-α-naphthylenäthan u. andere Naphthoderivv. des Bifluorenyls bereits 1915 von ihm dargestellt u. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 758 [1915] kurz beschrieben wurden. Die s.



KW-stoffe II u. V ließen sich erwartungsgemäß leicht aus den Mesohaloidfluorenen durch Halogenabspaltung erhalten. Um Gemische zu vermeiden, mußten I, III u. IV nach einem Verf. hergestellt werden, das bei Unters. der Eigenschaften des *Di-α-naphthofluorens* gefunden wurde. Vf. hatte (Ber. d. II. Mendelejeffschen Kongresses, Heft 8, S. 72 [1911]) gefunden, daß die methylalkoh. Suspension des Di-α-naphthofluorens in Aceton sich auf Zusatz von methylalkoh. Kali in eine intensiv gelbe Lsg. verwandelt. Die Fl. absorbiert gierig Luftsauerstoff u. scheidet in kurzer Zeit reines *Di-α-naphthofluorenon* aus. Diese Bildungsweise wird vorteilhaft als Darstellungsmethode verwertet, da die Ausbeute sehr gut u. das Prod. sehr rein (F. 270°) ist. Wird die gelbe Lsg. mit W. verd. u. die Luft abgehalten, so bildet sich Di-α-naphthofluoren zurück. Wahrscheinlich gilt das Gleichgewicht: $(C_{10}H_6)_2CH_2 \rightleftharpoons (C_{10}H_6)_2CHK + H_2O$. — Die gelbe Farbe dürfte mit der B. des K-Salzes zusammenhängen, das durch Hydrolyse den KW-stoff zurückbildet, durch Autoxydation aber in das Keton übergeht. Sind Halogenide zugegen, so gibt es 2 Möglichkeiten:

1. $(C_{10}H_6)_2CHK + X \cdot H \cdot CAr_2 \longrightarrow (C_{10}H_6)_2CH \cdot HCAr_2 + KCl$ und
2. $2\,Ar_2CHX \longrightarrow Ar_2C : CAr_2 + 2\,HX$ [$Ar_2 = (C_6H_4)_2$, $C_6H_4 \cdot C_{10}H_6$ oder $(C_{10}H_6)_2$].

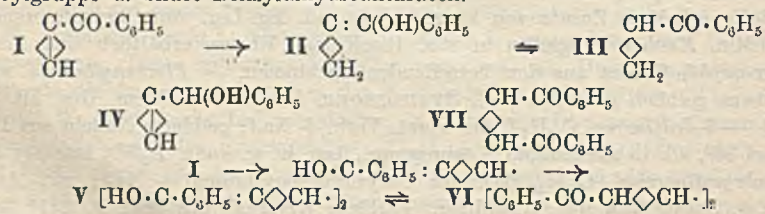
Erfahrungsgemäß entstanden nicht die gefärbten KW-stoffe vom Dibiphenylenäthentypus, sondern, manchmal fast ausschließlich, die farblosen α-Naphthoderivv.

des Bifluorenyls, in wenigen Sekunden. Aus Fluorenylchlorid u. K-Methylat in Ggw. von Di-α-naphthofluoren entsteht das *asymm. Fluorenyldi-α-naphthofluoren* (III), aus Chryso- oder Mono-α-naphthofluorenylchlorid das *asymm. Chrysofluorenyldi-α-naphthofluoren* (IV) u. aus Di-α-naphthofluorenylbromid das *Bis-di-α-naphthofluorenyl* oder *Di-bi-α-naphthylenäthan* (V). Läßt man dagegen K-Methylat auf die Halogenide der Fluorenole in Ggw. von Fluoren oder Chrysofluoren einwirken, so bilden sich keinerlei Kondensationsprodd. der letzteren mit den Halogeniden, offenbar weil ihre CH_2-H-Atome weniger beweglich sind als im Di-α-naphthofluoren. Da diese KW-stoffe in Acetonlsg. mit K-Methylat weder gefärbte Rk.-Prodd. noch Autoxydation zeigen, scheint die B. von Kondensationsprodd. aus Haloidfluorenen mit Fluoren-KW-stoffen auf solche der letzteren beschränkt zu sein, die gefärbte intermediäre K-Verbb. liefern. Die Chloride u. Bromide ließen sich durch Einw. von Halogenwasserstoff auf die h. Eg.-Lsg. der Fluorenole leicht erhalten, die Jodide wurden dabei jedoch sehr glatt zu KW.-stoffen der Fluorenreihe reduziert. Die Jodide entstehen vielmehr ziemlich leicht durch Umsetzung der Mesobromfluorene mit NaJ in k. Acetonlsg. (kein NaJ-Überschuß). Sie sind leicht zers. Beim Erhitzen (ohne Lösungsm. oder in Brombenzol) spalten sie J ab; Chloride: HCl, Bromide: HBr. Letztere beide lösen sich in konz. w. H_2SO_4 mit grüner bezw. blauer Farbe; die Jodide weisen (J-Ausscheidung?) etwas modifizierte Halochromiefarben auf.

Versuche. *Di-α-naphthofluorenon*, $C_{21}H_{12}O$, durch Eingießen der mit K-Methylat gekochten aceton. Suspension von Di-α-naphthofluoren in eine Krystallisierschale u. Verdampfen des Acetons auf $^1/_5$. Ausbeute 85—90%. Krystalle aus Xylol, F. 272° (korr.). Auch in sd. Nitrobenzol zll., in niedrig sd. Lösungsmm. fast unl. In k. konz. H_2SO_4 mit dunkel violettroter Farbe l. Durch 3-stdg. Kochen der ammoniakal.-alkoh. Lsg. mit Zn-Staub liefert es *Di-α-naphthofluorenol*, $C_{21}H_{14}O$, Krystalle aus sd. Xylol, F. bei Luftabschluß 260—270° unter Gelbfärbung, je nach Erhitzen. (Tschitschibabin u. Magidson, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **46**. 1395 [1914]: 246,5°). Der wahre F. liegt wohl noch höher, doch tritt zu leicht Zers. ein, um ihn bestimmen zu können. Di-α-naphthofluorenylchlorid wurde wie von Magidson (l. c.) beschrieben, gefunden. — *Di-α-naphthofluorenylbromid*, $C_{21}H_{13}Br$, aus der h. Carbinollsg. in Eg. u. HBr-Eg. Leuchtend gelbe Nadeln, F. 234° (Zers.). Die Grünfärbung mit w. konz. H_2SO_4 ist vorübergehend. — *Di-α-naphthofluorenyljodid*, orangegelbe Nadeln, Zers. bei 160° (J-Abscheidung). Die Grünfärbung mit konz. H_2SO_4 schlägt rasch in violett um. — *Chrysofluorenylchlorid*, $C_{17}H_{11}Cl$, aus Chrysofluorenol in h. Eg. + HCl, seidenglänzende, grünlichgelbe Nadeln, F. 146° (HCl-Entw., Rotfärbung), in w. konz. H_2SO_4, mit intensiv blauer Farbe l. — *Chrysofluorenylbromid*, $C_{17}H_{11}Br$, etwas tiefer gelb als das Chlorid. F. 142° (Rotfärbung). — *Chrysofluorenyljodid*, $C_{17}H_{11}J$, aus vorst. Verb. + NaJ, gelbe Nadeln aus Lg., tiefer gefärbt als vorst. Verb. Zersetzungspunkt 103°, Lsg. in konz. H_2SO_4 violett. — *Chrysofluoren* wurden nach Tschitschibabin fast quantitativ erhalten: Zusatz von konz. HJ zur sd. Eg.-Lsg. von Chrysofluorenol u. nach 3 Min. Kochen Eingießen in wss. Bisulfitlsg. Ebenso erhältlich sind *Fluoren* u. *Di-α-naphthofluoren* aus den betreffenden Carbinolen. — *Fluorenylbromid* wurde stets etwas gelblich gefunden (vgl. Staudinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3060 [1906]). — *9-Jodfluoren*, $C_{13}H_7J$, aus vorst. Verb. + NaJ; gelbliche Nadeln aus PAe.; Zers. bei 98°, sll. in allen organ. Lösungsmm., Lsg. in w. konz. H_2SO_4 intensiv blau. — *Bischrysofluorenyl*, $C_{34}H_{22}$ (II), aus Chrysofluorenylbromid + NaJ; mit Aceton kochen u. Zusatz von wss. Bisulfitlsg. Farblose Krystalle aus Bzl., F. 221° (korr.) unter Rotfärbung mit konz. H_2SO_4 keine Färbung. Aus der Schmelze mit PbO extrahiert Bzl. eine fuchsinrote Verb. Folglich ist die von Graebe (Liebigs Ann. **335**. 136 [1904]) aus der Schmelze von Chrysofluoren mit PbO isolierte farblose Substanz vom F. 257° kein Bischrysofluorenyl. — *Bis-di-α-naphthylfluorenyl*, $C_{42}H_{26}$ (V), mit 95% Ausbeute aus Di-α-naphthofluoren, Di-α-naphthofluorenylbromid u. K-Me-

thylat in Aceton. Krystalle aus Xylol bezw. Dichlorbenzol, F. 353—355° (schnelles Erhitzen in geschlossener Capillare, Anschütz-Thermometer). MAGIDSON (l. c) gibt als höchsten F. 343° an. In niedrig sdd. Lösungsmm. fast unl. Beim Erwärmen mit PbO u. anderen Dehydrierungsmitteln geht es außerordentlich leicht in das grüne *Dibi-α-naphthylenäthen* über. — *Fluorenyldi-α-naphthofluoren*, $C_{31}H_{22}$ (III), aus Di-α-naphthofluoren + K-Methylat + 9-Chlorfluoren. Krystalle aus Bzl., F. 270° (korr.). Beim Erwärmen mit PbO B. einer violettroten Substanz. — *Chrysofluorenyldi-α-naphthofluoren* (IV), ließ sich nicht mit Chrysofluorenylbromid, wohl aber mit dem entsprechenden Chlorid herstellen. Krystalle aus Toluol, F. 267° (korr.), mit PbO entsteht beim Erwärmen ein violettblauer Körper. Aus Mangel an Substanz konnte nicht analysiert werden. — *Fluorenylchrysofluoren* (I), ließ sich aus 9-Chlorfluoren, Chrysofluoren u. K-Methylat nicht erhalten, da nur niedrig schmelzende schmierige rote Prodd. entstanden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2092—2100. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **58**. 39—82. Leningrad, Med. Hochsch.) HARMS.

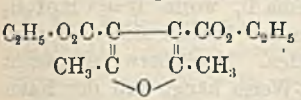
James Wilfred Cook, *Die Reaktionsfähigkeit mesosubstituierter Anthracene.* II. (I. vgl. S. 1145.) LIPPMANN u. KEPPICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3090 [1900]) haben durch Red. des Anthraphenons (I) mit Zn u. Eg. ein Dihydroderiv. erhalten, dem sie wegen der Indifferenz gegen Essigsäureanhydrid u. Benzoylchlorid Formel III zuschrieben. Vf. hat von der Verb. ein *Oxim* u. *Ketimin* hergestellt, was III entspricht, doch läßt sich mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin auch ein Acetat fassen, welches sich von der Enolform II ableitet. Beim Verseifen mit alkoh. H_2SO_4 entsteht das Keton, mit alkoh. KOH 9,10-Dihydroanthracen. Das freie Enol II, welches wegen seiner Möglichkeit, sich in IV umzulagern, interessant wäre, läßt sich nicht fassen. Ferner entsteht bei der obigen Red. in Ausbeuten von 20% *10,10'-Dibenzoyl-9,9',10,10'-tetrahydro-9,9'-dianthranyl* (VI) wahrscheinlich über V als Zwischenprod. Die Konst. folgt aus der Umlagerung in Benzoesäure u. *9,9',10,10'-Tetrahydrodianthranyl* bei der Einw. von Na-Amylat. Verss., durch Red. des Anthraphenons mit Zn u. Essigsäureanhydrid den Beweis einer 1,4-Addition des Wasserstoffs unter B. von II oder V zu erlangen, verliefen nicht eindeutig. Das Acetat von II konnte nicht isoliert werden; als einziges Reaktionsprod. entstand VI. Andere Reduktionsmittel reduzieren zu 9,10-Dihydroanthraphenon, HJ u. P bei höheren Tempp. zu 9-Benzyl-9,10-dihydroanthracen. Das von LIPPMANN u. KEPPICH (l. c.) als Tribenzoylanthracen beschriebene Nebenprod. ist wahrscheinlich 9,10-Dibenzoylanthracen (vgl. I. Mitt.). Durch Red. mit Zn u. Eg. erhielten LIPPMANN u. KEPPICH eine Tetrahydroverb. vom F. 187—188°. Dibenzoylanthracen liefert unter diesen Bedingungen *9,10-Dibenzoyl-9,10-dihydroanthracen* (VII) vom F. 194—195° von denselben Eigenschaften. Die Einw. von Br auf VII führt unter H-Verlust zur Rückbildung von Dibenzoylanthracen. Bei der Red. mit HJ u. P bei höherer Temp. verliert VII eine Benzoylgruppe u. bildet Benzyldihydroanthracen.



Versuche. I liefert in Eg. mit Zn 5 Stdn. erhitzt neben *10,10'-Dibenzoyl-9,9',10,10'-tetrahydro-9,9'-dianthranyl*, $C_{42}H_{30}O_2$ (VI), aus Pyridin-A., Xylol u. Bzl.-PAe., F. 269°, *9,10-Dihydroanthraphenon* vom F. 103° (vgl. LIPPMANN u. KEPPICH, l. c.). Letzteres gibt mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin ein *Acetat*, $C_{23}H_{18}O_2$, aus viel A. oder Bzl.-PAe., F. 202°. Ferner das *Oxim*, $C_{21}H_{17}ON$, aus A. u. Bzl.-PAe.,

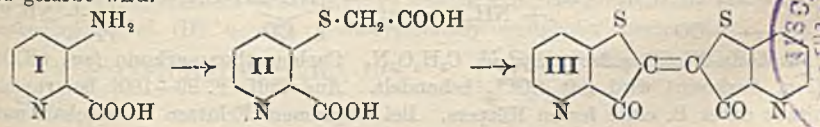
F. 162—163° u. das *Ketimin*, $C_{21}H_{17}N$, aus Bzl.-PAe., F. 185—186°. VI gibt mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin ein *Diacetat*, $C_{46}H_{34}O_4$, aus Nitrobzl.-A., F. 315°. Dibenzoylanthracen liefert in Eg. mit Zn 6 Stdn. erhitzt *9,10-Dibenzoyl-9,10-dihydroanthracen*, $C_{28}H_{20}O_2$ (VII), aus Bzl.-PAe., F. 194—195°. Ein Acetylderiv. der Enolform ließ sich, der leichten Oxydation zu Dibenzoylanthracen wegen, nicht in reinem Zustande gewinnen. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1677—84. London, John Cass Techn. Inst.) Taube.

I. Trefiljew und **A. Aisenberg**, *Oxoniumderivate der Carbopyrotritarsäure.* (Vgl. Trefiljew, Journ. Chimique de l'Ukraïne **1**. 121; C. **1925**. II. 2209.) *Carbopyrotritarsäurediäthylester* (I) liefert mit Br in CS_2 bronzefarbene unbeständige Krystalle, mit Jod in CS_2 oder Bzl. dunkle Krystalle vom F. 102—103° (Zers.), die aber gleichfalls sehr unbeständig sind u. bei der Analyse mehr als 4 Atome J pro 1 Mol. ergeben. —



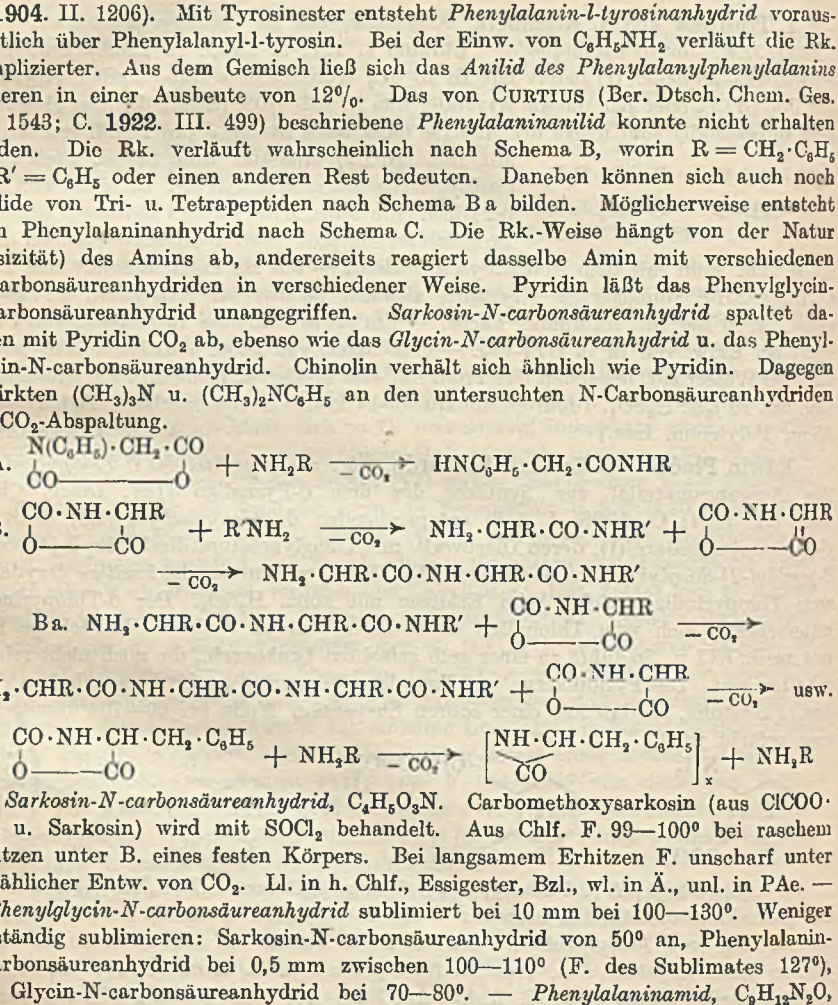
Mit HCl (D. 1,2) entstand nach 24-std. Stehen der *Carbopyrotritarsäuremonoäthylester*. Er bildet sich auch bei Einw. von konz. HBr; die bei spontaner Zers. des Bromanlagerungsprod. von I zurückbleibenden Krystalle sind wohl mit dem Monoäthylester ident. — Mit HJ entsteht sofort eine Verb. $C_{12}H_{16}O_5 \cdot 2HJ$, dunkelgrüne Krystalle, ziemlich haltbar im Exsiccator, F. 92—93° (Zers.), l. in Bzl. mit rotbrauner Farbe. — Ein etwas stabileres Bromderiv. von I entsteht bei Einw. von Br in HBr-Lsg. — Zur Darst. von I löst man Na in Äthylacetat auf dem Wasserbad, behandelt das Prod. mit äth. Jodlsg. u. bearbeitet die entstandene Lsg. mit 10%ig. H_2SO_4. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Wissenschaftl. Teil. 173—81. Kiew, Polytechn. Inst.) Bikerman.

Edwin Płaček und **Edward Sucharda**, *Über eine Synthese des δ-Thiopyrindigos.* Als Ausgangsmaterial zur Synthese des dem δ-Pyrindigo (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1724; C. **1926**. I. 116) entsprechenden *δ-Thiopyrindigos* (III) dient die *β-Aminopicolinsäure* (I), deren Diazoverb. mit Thioglykolsäure direkt die *S-[Carboxy-2-pyridyl-3]-thioglykolsäure* (II) liefert. Die Kondensation u. gleichzeitige Oxydation zum Thiopyrindigo erfolgt beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4. Der δ-Thiopyrindigo unterscheidet sich vom Thioindigo durch einen tieferen Farbton. Vorsichtige Red. mit verd. HCl u. Sn führt zu einer gelb gefärbten Leukoverb., die noch nicht rein zu erhalten war. Die Pyridinkerne verleihen dem Thiopyrindigo die Eigenschaften eines bas. Farbstoffs, so daß aus einer sauren Suspension Wolle bei 60—70° unmittelbar rosa gefärbt wird.



Versuche. *S-[2-Carboxypyridyl-3]-thioglykolsäure* $C_8H_7O_4NS$ (II), aus der aus β-Aminopicolinsäure in normaler Weise hergestellten Diazolsg. durch Eingießen in eine Lsg. von Thioglykolsäure bei 0°. Nach Zusatz von HCl scheiden sich beim Stehen gelbe Krystalle aus. Aus W. flach gelbe Nadeln, Zers. bei 207—208°. Unl. in A. u. verd. Säuren, sl. in W., ll. in verd. NH_3. Die Säure bildet ein sl. Ag-Salz. — *δ-Thiopyrindigo*, $C_{14}H_6O_2N_2S_2$ (III), aus voriger durch Erhitzen mit H_2SO_4 auf 210 bis 215°; bei 200° SO_2-Entw. Beim Eingießen in viel W. fällt der Farbstoff in rotvioletten Flocken. Reinigen des Rohprod. durch Oxydation der Leukoverb. mit H_2O_2 oder Fällen mit A. aus HCl. Braunfärbung u. Zers. bei 300—330°, l. in Anilin, Nitrobenzol, Chinolin unter Zers., sl. in Pyridin u. Eg. Mit H_2SO_4, HNO_3 oder HCl entstehen tiefblau gefärbte Salze. Beim Erhitzen mit HCl nach 1 Stde. Entfärbung u. H_2S-Abspaltung. Alkal. Hydrosulfitlsg. zersetzt den Farbstoff gleichfalls unter H_2S-Entw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2282—84. Lwów, Techn. Hochsch.) Siebert.

F. Sigmund und **F. Wessely**, *Untersuchungen über α-Amino-N-carbonsäureanhydride.* II. (I. vgl. WESSELY, Ztschr. f. physiol. Ch. **146**. 72; C. **1925**. II. 1958.) *Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid* reagiert normalerweise nach Schema A. Diese Rk.-Weise wurde bestätigt durch die Darst. von *Phenylalaninamid* (KÖNIGS u. MYLO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4427; C. **1909**. I. 438), *-äthylamid, Phenylalaninaminoacetal, Phenylalaninglycin* (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2914; C. **1905**. II. 1328), *Phenylalanylglycylglycin* (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3062; C. **1904**. II. 1206). Mit Tyrosinester entsteht *Phenylalanin-l-tyrosinanhydrid* voraussichtlich über Phenylalanyl-l-tyrosin. Bei der Einw. von $C_6H_5NH_2$ verläuft die Rk. komplizierter. Aus dem Gemisch ließ sich das *Anilid des Phenylalanylphenylalanins* isolieren in einer Ausbeute von 12%. Das von CURTIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1543; C. **1922**. III. 499) beschriebene *Phenylalaninanilid* konnte nicht erhalten werden. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach Schema B, worin $R = CH_2 \cdot C_6H_5$ u. $R' = C_6H_5$ oder einen anderen Rest bedeuten. Daneben können sich auch noch Anilide von Tri- u. Tetrapeptiden nach Schema Ba bilden. Möglicherweise entsteht auch Phenylalaninanhydrid nach Schema C. Die Rk.-Weise hängt von der Natur (Basizität) des Amins ab, andererseits reagiert dasselbe Amin mit verschiedenen N-Carbonsäureanhydriden in verschiedener Weise. Pyridin läßt das Phenylglycin-N-carbonsäureanhydrid unangegriffen. *Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid* spaltet dagegen mit Pyridin CO_2 ab, ebenso wie das *Glycin-N-carbonsäureanhydrid* u. das Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid. Chinolin verhält sich ähnlich wie Pyridin. Dagegen bewirkten $(CH_3)_3N$ u. $(CH_3)_2NC_6H_5$ an den untersuchten N-Carbonsäureanhydriden nie CO_2-Abspaltung.



Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid, $C_4H_5O_3N$. Carbomethoxysarkosin (aus $ClCOO \cdot CH_3$ u. Sarkosin) wird mit $SOCl_2$ behandelt. Aus Chlf. F. 99—100° bei raschem Erhitzen unter B. eines festen Körpers. Bei langsamem Erhitzen F. unscharf unter allmählicher Entw. von CO_2. Ll. in h. Chlf., Essigester, Bzl., wl. in Ä., unl. in PAe. — *N-Phenylglycin-N-carbonsäureanhydrid* sublimiert bei 10 mm bei 100—130°. Weniger vollständig sublimieren: Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid von 50° an, Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid bei 0,5 mm zwischen 100—110° (F. des Sublimates 127°), das Glycin-N-carbonsäureanhydrid bei 70—80°. — *Phenylalaninamid*, $C_9H_{12}N_2O$, F. 137—138°. — *Phenylalaninäthylamid.* Pikrat, $C_{17}H_{19}N_5O_8$. Nadeln aus A., F. 190—191°. *Phenylalanylaminoacetal*, B. aus Phenylalanincarbonsäureanhydrid u. Aminoacetal. Öl. Pikrolonat, $C_{25}H_{32}O_8N_6$, Nadeln aus A. + W. F. 162° (Zers.). *Phenylalanylglycin*, $C_{11}H_{14}N_2O_3$, aus W. tafelförmige Krystalle, Braunfärbung von 250° an, schm. bei 267° zu einer braunen Fl. *Phenylalanylglycylglycin*, $C_{13}H_{17}O_4N_3$, aus W. + A. Blättchen u. Stäbchen. Dunkelfärbung bei 220°. F. 225—230°. *Phenylalanin-l-tyrosinanhydrid*, $C_{18}H_{18}N_2O_3$, krystallisiert aus A. Braunfärbung von 277° an, Zers. bei 281°. *Phenylalanylphenylalaninanilid*, $C_{24}H_{25}N_3O_2$. Nadeln aus

Bzl., Sintern bei 176°. F. 180°. Pikrat, $C_{30}H_{28}O_9N_6$, Nadeln in Rosetten aus A. Braunfärbung bei 214°. F. 217° (Zers.). (Ztschr. f. physiol. Ch. **157**. 91—105. Wien, Univ.) GUGGENHEIM.

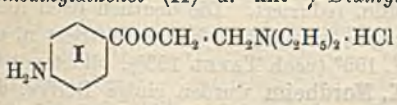
M. Krajčinović, *Über die Produkte der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Acetylchlorid bei verschiedenen Temperaturen.* (Vorl. Mitt.) *Chlorsulfonsäure* u. *Acetylchlorid* reagieren bereits bei —10°. Untersucht wurden jedoch die Rk.-Prodd. der Einw. bei 20, 45, 60, 100 u. 140°. Die Rk. geht langsam vor sich unter ständiger Entw. von HCl; bei höherer Temp. entsteht daneben SO_2, CO_2 u. Cl_2. Der Rk.-Verlauf ist folgender:

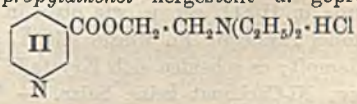
1. $CH_3COCl + HO \cdot SO_2 \cdot Cl = CH_3 \cdot COOSO_2Cl + HCl$
   (vgl. BACHER u. BURGERS, C. **1925**. I. 2367)
2. $CH_3COOSO_2Cl \longrightarrow CH_2(SO_3H)COCl$ (oberhalb 45°)
3. $CH_2(SO_3H)COCl + HO \cdot SO_2 \cdot Cl = CH_2(SO_3H) \cdot SO_2Cl + CO_2 + HCl$ (über 60°)

Die Endprodd. von 2. u. 3. geben mit W. *Sulfoessigsäure* u. *Methionsäure*, $CH_2(SO_3H)_2$. Erstere entsteht bei 20° in nur sehr kleiner Menge. Das Hauptprod. ist eine ll., sirupartige Säure, deren Ba-Salz nicht krystallisiert u. sich mit Knochenkohle nicht entfärben läßt. Über 60° wurde ein Kondensationsprod. erhalten, das auf Grund seiner physikal. Konstanten (F. 99°, sll. in C_6H_6, $CHCl_3$ u. w. W.) u. seiner chem. Rkk. (Verh. gegen Erhitzen, Phenylhydrazin, konz. Barytwasser usw.) als *2-Methyl-1,4-pyron-6-essigsäure* identifiziert wurde.

Versuche. Das Acetylchlorid wurde am Rückflußkühler sehr langsam (1 bis 2 Tage) tropfenweise mit Chlorsulfonsäure bei gewöhnlicher Temp. versetzt u. erst nach weitestgehender Vollendung der Rk. allmählich auf höhere Temp. erhitzt. Das auf Eis gegossene Rk.-Gemisch wurde mit Ä. extrahiert, HCl, Essigsäure u. H_2SO_4 entfernt u. die Ba-Salze im Filtrat fraktioniert krystallisiert. Innerhalb 4 Stdn. bei 60° bildete sich nur Sulfoessigsäure, innerhalb 12 Stdn. bei 60° ein Gemisch von Sulfoessig- u. Methionsäure; innerhalb 2 Stdn. bei 100° dasselbe; innerhalb 14 Stdn. bei 100° nur Methionsäure. 2-Methyl-1,4-pyron-6-essigsäure brauchte bei 45° etwa 30 Stdn. bis zur B. Die Ausbeute betrug 3% des Acetylchlorids. Das Ba-Salz der Methionsäure krystallisierte mit 2 H_2O, dasjenige der Sulfoessigsäure mit 1 H_2O. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2117—19. Zagreb [Jugoslavien], Univ.) HARMS.

A. W. Ingersoll und **B. H. Robbins**, *Ester des Procaintypus, die sich von der Nicotinsäure ableiten.* Vff. untersuchten, in welchem Umfange die lokalanästhesierende Wrkg. des *Procains* (I) u. seiner Homologen in Verbb. auftritt, die sich von den Pyridincarbonsäuren ableiten. Zu diesem Zwecke wurden Ester der *Nicotinsäure* mit *β-Diäthylaminoäthylalkohol* (II) u. mit *γ-Diäthylaminopropylalkohol* hergestellt u. geprüft.





Versuche. *Nicotinylchlorid*, C_6H_4ONCl. Darst. aus *Nicotinsäure* u. Thionylchlorid durch Erhitzen im Dampfbad. Es entsteht das *Hydrochlorid* des Nicotinylchlorids vom F. 148°. Wird nur ein geringer Überschuß von Thionylchlorid bei der Darst. verwendet, so entsteht das Nicotinylchlorid vom F. 264—265°. — *β-Diäthylaminoäthylnicotinathydrochlorid* (II),, $C_{12}H_{19}O_2N_2Cl$. Durch Erwärmen von Nicotinylchlorid mit *β-Diäthylaminoäthylalkohol* in Aceton unter Schütteln. Ausbeute 41%. Weiße Nadeln, die beim langsamen Erhitzen zwischen 140—160° schmelzen. L. in k. W. u. den niederen Alkoholen. — *γ-Diäthylaminopropylnicotinathydrochlorid*, $C_{13}H_{21} \cdot O_2N_2Cl$. Durch Kochen von Nicotinylchlorid mit *γ-Diäthylaminopropylalkohol* in Bzl. am Rückflußkühler. Ausbeute 90%. Sehr hygroskop. Verb., F. 172—173° beim raschen Erhitzen. — Beide Ester zeigen keine anästhesierende oder mydriat. Wrkg. Intravenöse Injektion von etwa 150 mg der Verbb. gab nur eine leichte Depression

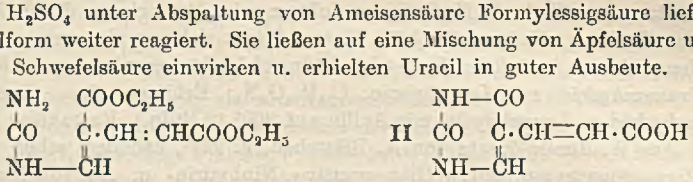
des Blutdrucks u. keine merkliche Wrkg. auf die Atmung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2449—52. Nashville, Tennessee, Vanderbilt-Univ.) Kindscher.

An. Anziegin und **Wl. Gulewitsch**, *Über die Darstellung der Aminosäuren durch Elektroreduktion der Oximinosäureester.* Die Elektrored. nach Tafel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2209 [1900]) ist vorzüglich zur Gewinnung von Aminosäuren geeignet; als Ausgangsmaterial dienen die β- u. γ-Oximinosäureester, die aus entsprechenden Ketonosäuren nach Schiff (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2731 [1895]) dargestellt werden können. In den Stromkreis werden ein H-Voltameter u. 2 geschlossene, durch Eis-Kochsalz möglichst unterhalb 27° gehaltene Tafelsche App. mit präparierten Pb-Kathoden eingeschaltet. Die Kathodenfl. ist eine Lsg. des Esters in 50%ig. H_2SO_4 mit oder besser ohne Zusatz von A. Die Ausbeuten schwankten zwischen 50—80% der Theorie.

Versuche. *β-Aminobuttersäure, Cu-Salz,* $C_8H_{16}O_4N_2Cu$ (bezw. $+ 4 H_2O$). Kathodenfl.: β-Oximinobuttersäureäthylester, A. u. 50%ig. H_2SO_4; Anodenfl.: 50%ig. H_2SO_4; Kathodenfläche 20 qcm; 3 Stdn. bei 4 Amp. Nach Beendigung der Elektrolyse wird der A. abgedampft, H_2SO_4 (mittels $Ba[OH]_2$) entfernt, eingedampft, mit A. extrahiert, eingedampft u. aus der wss. Lsg. mit Cu-Carbonat das Cu-Salz in kornblumenfarbigen Tafeln gewonnen; der Krystallwassergehalt stimmt mit dem von Krebsbach (Inaug.-Diss. Moskau 1906) u. Engel (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **50**. 102 [1888]) gefundenen überein. — *β-Aminovaleriansäure,* $C_5H_{11}O_2N$ (bezw. $+ H_2O$), Gewinnung wie oben durch Elektrolyse des β-Oximinovaleriansäureäthylesters, dargestellt aus dem nach Blaise (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 978 [1901]) erhältlichen Propionylessigsäureäthylester, in Form des *Cu-Salzes,* $C_{10}H_{20}O_4N_2Cu$ (bezw. $+ 2 H_2O$), kornblumenblaue Tafeln; mittels H_2S zersetzt: Die freie Säure krystallisiert in Tafeln, F. 178—179°. — Durch Benzoylierung nach Fischer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2451 [1899]) entsteht *Benzoyl-β-aminovaleriansäure,* $C_{12}H_{15}O_3N$, warzenförmige Krystalle, F. 145—146°. — Mit Nitrotoluolsulfochlorid u. NaOH: *4-Nitrotoluol-2-sulfo-β-aminovaleriansäure,* $C_{12}H_{16}O_6N_2S$, aus W. Prismen, bei 185—188° wird sie zähfl. — Mit β-Naphthalinsulfochlorid: *β-Naphthalinsulfo-β-aminovaleriansäure,* aus W. Nadeln, F. 134,5°. — Mit Phenylisocyanat: *a,b-Phenyl-β-ureidovaleriansäure,* $C_{12}H_{16}O_3N_2$, aus h. W. Nadeln, F. 141,5°. Daraus: *1-Phenyl-4-äthyldihydrouracil,* $C_{12}H_{14}O_2N_2$, aus h. W. krystallwasserfreie Nadeln, F. 201—202°. — Mit α-Naphthylisocyanat: *a,b-α-Naphthyl-β-ureidovaleriansäure,* $C_{16}H_{18}O_3N_2$, aus verd. A. in Tafeln u. Nadeln, krystallwasserfrei, F. 145—146°. — Mit Phenylsenföl auf 140° erhitzt: *1-Phenyl-4-äthyl-2-thiodihydrouracil,* aus h. A. Nadeln, F. 210°. — *γ-Aminovaleriansäure,* $C_5H_{11}O_2N$; der aus Lävulinsäureester dargestellte Oximinosäureester wurde in H_2SO_4 gel. u. wie oben in $2^1/_2$ Stdn. reduziert. Die deutlich nach Amylalkohol riechende Fl. wurde mit Ä. ausgezogen, von H_2SO_4 befreit, filtriert u. eingedampft; es scheiden sich Krystalle aus, F. 199° (nach Tafel 193°); bildet mit Cu- bezw. Ni-Carbonat keine Salze. — Von **K. Nordheim** wurden einige Derivv. dargestellt: *Benzoyl-γ-aminovaleriansäure,* $C_{12}H_{15}O_3N$, F. 131,5°. — *4-Nitrotoluol-2-sulfo-γ-aminovaleriansäure,* $C_{12}H_{16}O_6N_2S$, aus W. dünne Nadeln, F. 161°. — *a,b-α-Naphthyl-γ-ureidovaleriansäure,* $C_{16}H_{18}O_3N_2$, aus A. Nädelchen, F. 156°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **158**. 32—41. Moskau, 1. Univ. u. Russ. wissenschaftl. chem. Inst.) W. Wolff.

David Davidson und **Oskar Baudisch**, *Die Darstellung von Uracil aus Harnstoff.* Wheeler u. Merriam (Amer. Chem. Journ. **29**. 478. [1903]) berichteten über Verss. zur Kondensation von *Harnstoff* mit *Formylessigsäureester* in alkal. Lsg., die fehlschlugen. Vff. führten diese Rk. in saurer Lsg. aus, indem sie eine Lsg. beider Verbb. mit konz. HCl behandelten. Es schieden sich kleine Nadeln vom F. 206—208° aus, die wahrscheinlich *Ureidomethylenglutaconsäureester* (I) sind. Diese Verb. löst sich beim Erhitzen mit verd. Alkali, u. beim Ansäuern scheidet sich *Uracil-5-β-acrylsäure* (II) vom Zers.-Punkt 285° ab. Zur Darst. von *Uracil* aus Harnstoff bedienten sich Vff.

der von v. PECHMANN festgestellten Tatsache, daß *Äpfelsäure* bei der Behandlung mit konz. H_2SO_4 unter Abspaltung von Ameisensäure Formylessigsäure liefert, die in der Enolform weiter reagiert. Sie ließen auf eine Mischung von Äpfelsäure u. Harnstoff konz. Schwefelsäure einwirken u. erhielten Uracil in guter Ausbeute.



Versuche. Zu 400 ccm auf 0° gekühlter rauchender H_2SO_4 (15% SO_3) werden allmählich unter Rühren 10 g krystallisierter Harnstoff zugegeben, wobei die Temp. unter 10° gehalten wird. Dann setzt man 100 g gepulverter Äpfelsäure auf einmal zu u. erhitzt eine Stde. auf dem Dampfbad. Das abgekühlte Rk.-Gemisch gibt man in 1200 ccm W. u. läßt stehen. Das ausgeschiedene Uracil wird abfiltriert, mit W. gewaschen u. nach Behandlung mit Holzkohle aus h. W. umkrystallisiert. Ausbeute 50—55%. Durch Methylieren des Uracils mit Methylsulfat wurde *1,3-Dimethyluracil* vom F. 123—124° bei 94% Ausbeute erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2379 bis 2382. New York, Rockefeller-Inst. for Med. Res.) KINDSCHER.

E. Abderhalden und **E. Schwab**, *Weitere Studien über isomere Formen von 2,5-Dioxopiperazinen. Über die Einwirkung von Ozon auf die Enol- und Ketoform von 2,5-Dioxopiperazinen und ferner auf Dipeptide.* Die Enolform der Diketopiperazine bildet ein Ozonid, dagegen nicht die Ketoform mit Ausnahme des Glycinanhydrids. Liegt bei den Diketopiperazinen die Enolform vor, so läßt sich diese mit $AgNO_3 + NH_3$ als wl. Ag-Salz isolieren. Die durch Einw. von Ozon in Chlf.-Lsg. auf die enolisierten Anhydride erhaltenen Ozonide bildeten zähfl. Öle von stechendem Geruch u. zeigten die charakterist. Ozonidrkk. 30—40% des ozonisierten Anhydrids wurden als Ketoanhydrid wieder isoliert. Nach der Zers. des *Ozonids von Leucylglycinanhydrid* ließ sich *Valeriansäure*, bei der Zers. des *Ozonids von Alaninanhydrid Essigsäure* nachweisen. Bei der Einw. von Ozon in Chlf. auf Leucylglycin, Alanylglycin, Glycyl-α-aminocaprylsäure u. Glycylglycin ließ sich keine tiefergreifende Einw. feststellen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **157**. 140—45.) GUGGENHEIM.

E. Abderhalden und **E. Schwab**, *Vergleichende Untersuchung über das Verhalten von Oxypyrrolincarbonsäure und Pyrrolidoncarbonsäure gegenüber Ozon.* (Vgl. S. 224.) Oxypyrrolincarbonsäure verwandelt sich bei der Einw. von Ozon in Chlf.-Lsg. in ein öliges Ozonid. Nach der Behandlung des Ozonids mit Ag_2O ließ sich aus dem Filtrat eine aus A. in Nädelchen krystallisierende lichtempfindliche *Verb.* $C_4H_6O_3NAg$ isolieren, die sich bei 107° zersetzte u. vielleicht der Formel $CHO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOAg$ entspricht. Pyrrolidoncarbonsäure blieb bei der Einw. von Ozon unverändert. Bei der B. von *Oxypyrrolincarbonsäure* — am besten durch Erhitzen von *Glutaminsäure* in *Diphenylamin* — entstehen noch unbekannte Nebenprodd. (Ztschr. f. physiol. Ch. **157**. 146—47. Halle a. S., Univ.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und **Ernst Schwab**, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Struktur der Proteine.* Es wird ein Überblick über den augenblicklichen Stand der Anschauungen von der Struktur der Proteine gegeben u. besonders auf das Vorkommen von *2,5-Dioxopiperazinen* in den Eiweißspaltprodd. Wert gelegt. Verbb. werden synthetisiert, die dieses Ringsystem neben einer Aminosäure- bezw. Polypeptidkette enthalten. — *Leucylglycylleucinanhydrid*, $C_{14}H_{25}O_3N_3$; Verestern von Leucylglycylleucin mit Methylalkohol u. HCl, versetzen mit methylalkoh. NH_3: Nach 12 Stdn. hat sich Leucylglycinanhydrid, F. 239—234°, abgeschieden, von dem abfiltriert wird; aus dem Filtrat scheiden sich nach 1 Tag Krystalle vom F. 246° ab, deren Zus. nicht festgestellt werden konnte. Nach ihrer Entfernung wird im Vakuum bei 30° eingedampft, mit W. aufgenommen, daraus weiße Krystalle, aus A., F. 231° unter Aufschäumen. Gibt

positive Ninhydrin- u. Anhydridrk., keine Biuretrk., mit NESSLERs Reagens eine weiße Fällung. — *Verb.* $C_{14}H_{25}O_3N_3$, aus obiger wss. Mutterlauge durch Zugabe von A. bis zur Trübung, Nadeln, F. 252°. Unterscheidet sich von der vorigen Verb. u. a. durch den positiven Ausfall der Biuretrk. Läßt sich leicht desaminieren. — *Kombination von Alaninanhydrid mit Leucylglycin*, $C_{14}H_{24}O_4N_4$; Erhitzen eines Gemisches von Alaninanhydrid u. Leucylglycin mit Anilin auf 200° (2 Stdn.), Extraktion des Anilins mit Ä. Aus W. durch Zusatz von A. Blättchen, F. 222°, nachdem schon vorher teilweise Zers. eingetreten war. Gibt positive Ninhydrin- u. Anhydridrk., negative Biuretrk. Die Substanz löst sich in W. kolloidal. (Ztschr. f. physiol. Ch. **158**. 66—76. Halle, Univ.) W. WOLFF.

Darab Dinsha Kanga, Panchandana Ramaswami Ayyar und **John Lionel Simonsen**, *Conessin.* Aus den frühzeitig abgebrochenen Unterss. der Vff. folgt, daß bei der Behandlung von Conessindimethyljodid mit Ag_2O u. Erhitzen auf 200° nach Entfernung des Trimethylamins sich im Rückstand mindestens 2 Basen befinden. (Vgl. GIEMSA u. HALBERKANN, Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **256**. 201; C. **1918**. 625). Die eine, für die die Bezeichnung *Apoconessin* vorgeschlagen wird, besitzt die Zus. $C_{22}H_{33}N$ u. ist durch Abspaltung von Trimethylamin, W. u. CH_3OH aus Conessindimethylammoniumhydroxyd entstanden. — Alkali u. Conessindimethylsulfat ergaben eine sehr hygroskop. kristalline *Base* $C_{26}H_{44}N_2$, die augenscheinlich ein Dimethylderiv. des Conessins darstellt.

Versuche. Eine wss. Lsg. von Conessindimethyljodid wurde mit Ag_2O geschüttelt u. auf 200° erhitzt. Es resultiert *Apoconessin*, $C_{22}H_{33}N$, aus abs. A. Nadeln. F. 68,5°. Unl. in W., ll. in Bzn. u. Chlf. In HNO_3 mit roter Farbe l., schneller Umschlag nach gelb. Das *Hydrosulfat*, $C_{22}H_{33}N, H_2SO_4, 7^1/_2 H_2O$, Blättchen, F. 107 bis 108°. Krystallisiert mit $7^1/_2$ Moll. Krystallwasser, von denen es $3^1/_2$ im Vakuum abgibt. Danach Erweichen bei 138° u. allmähliche Zers. *Pikrat*, $C_{28}H_{36}O_7N_4$, aus A. gelbe Nadeln. F. 110—111°. — *Methyljodid*, $C_{23}H_{36}NJ$, aus Essigester + CH_3OH Nadeln. Sintern bei 245°, F. 283—285°. — Aus den Mutterlaugen des Apoconessins resultiert eine *ölige Base* vom Kp.$_{11}$ 253—255°. Bei 0° Nadeln. — *Conessindimethylsulfat* aus CH_3OH + Aceton Prismen, Erweichen bei 225°, F. 240—242°. Die Einw. von KOH auf diese Verb. ergab eine hygroskop. *Base*, deren *Dipikrat*, $C_{38}H_{50}O_{14}N_8$, aus verd. Aceton Nadeln, F. 258—259°. *Dimethyljodid*, aus h. W. beim schnellen Abkühlen Nadelbüschel, sonst Prismen. Bis 290° kein Schmelzen. — Aus den Mutterlaugen des Conessindimethylsulfats resultiert eine ölige *Base*. Nach der Behandlung mit KOH u. Extraktion mit $CHCl_3$ krystallin. Aus Aceton + Bzn. Nadeln. An der Luft schnelle Braunfärbung. F. 253—254°. *Pikrat* aus A. Blättchen, Zers. bei 256°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 2123—27. Ahmedabad, Gujarat Coll. of Science; Bangalore, Indian Inst. of Sc.) BEREND.

E. Cattelain, *Das Colchicin, das Alkaloid aus Colchicum autumnale L. Extraktion, Eigenschaften und Konstitution.* Zusammenfassende Übersicht unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von ZEISEL u. WINDAUS. (Journ. Pharm. et Chim. [8] **3**. 162—72.) SPIEGEL.

H. Hérissey und **J. Cheymol**, *Über die aus Gein erhaltenen Zucker. Gewinnung von Vicianose durch fermentative Spaltung dieses Glucosids.* (Journ. Pharm. et Chim. [8] **3**. 156—62. — C. **1926**. I. 2358. 2706.) SPIEGEL.

Walter A. Jacobs und **Edwin L. Gustus**, *Saponine.* IV. *Die Oxydation von Hederageninmethylester.* (III. vgl. Journ. Biol. Chem. **64**. 379; C. **1926**. I. 410.) Die Einw. von Chromsäure auf Hederagonsäuremethylester in Essigsäure gel. führt zu einer starken Entw. von CO_2; aus dem Reaktionsgemisch wurden zwei krystalline Substanzen erhalten, die als ein Keton $C_{31}H_{48}O_3$ u. eine Säure $C_{30}H_{46}O_5$ ermittelt wurden. Die gleichen Verbb. werden auch bei Oxydation von Hederageninsäuremethylester

erhalten. *Keton* $C_{31}H_{48}O_3$, F. 208—210° aus Aceton; ll. in Ä., Bzl., Chlf.; wl. in k. Aceton, CH_3OH u. CH_3COOH; die Estergruppe kann auch bei langem Kochen in alkoh. Lauge nicht verseift werden; $[\alpha]_D^{20} = +87°$ (c = 1,014 g in Pyridin). Oxim des Ketons $C_{31}H_{48}O_3$, $C_{31}H_{49}O_3N$, Nadeln aus CH_3OH, F. 198°. — Red. des Ketons nach Clemmensen führt zu dem *Methylester* $C_{31}H_{50}O_2$, rhomb. Aggregate aus Aceton, F. 190—191°, $[\alpha]_D^{21} = +82°$ (c = 1,000 in Pyridin). — Oxydation des Ketons $C_{31}H_{48}O_3$ mit CrO_3 führt zum Diketon $C_{31}H_{46}O_4$, viereckige Platten, F. 238—240°, $[\alpha]_D = +81°$ (c = 1,03 in Pyridin); Verss. zur Benzoylierung führten nicht zum Erfolg; die Substanz reagierte nicht mit CH_3MgJ u. addiert kein Br. Monoxim des Diketons, $C_{31}H_{47}O_4N$, F. 156—158° unter Zers. Reduktion des Diketons nach Clemmensen führt zu einer anderen Substanz als die Red. des Ketons $C_{31}H_{48}O_3$, die aber mit dem Methylester $C_{31}H_{50}O_2$ isomer ist; $C_{31}H_{50}O_2$, F. 192—194°, $[\alpha]_D = +45°$ (c = 1,015 in Pyridin). — Aus den Mutterlaugen des Diketons wurde noch ein Oxyketon $C_{31}H_{48}O_4$ isoliert, das F. 215—216° u. $[\alpha]_D = +10°$ (c = 1,000 in Pyridin) zeigt; die Substanz addiert kein Br u. ist nicht acetylierbar; die Ggw. der OH-Gruppe wurde durch Rk. mit CH_3MgJ erwiesen. Das Oxim des Oxyketons, $C_{31}H_{49}O_4N$, zeigt keinen scharfen F., sondern erweicht bei 170° u. ist bei 200° noch nicht vollständig fl. Red. führt zur *Verb.* $C_{31}H_{50}O_3$, dünne Plättchen aus CH_3OH, F. 180—182°, $[\alpha]_D = +20,6°$ (c = 0,88 in Pyridin); bei der Rk. von Winkler wird 1 Mol. Br_2 verbraucht, wobei nicht ermittelt wurde, ob dabei Addition oder Substitution erfolgte. — *Dimethylester der Säure* $C_{30}H_{46}O_5$, $C_{32}H_{50}O_5$, Nadeln aus CH_3OH, F. 161—163°, ll. in den üblichen Lösungsmm. Die eine Estergruppe ist sehr leicht verseifbar; der entstehende *Monomethylester* $C_{31}H_{48}O_5$, Nadeln aus 50%ig. A., zeigt F. 133—135° nach vorhergehendem Sintern u. $[\alpha]_D^{28} = +177°$. Bei Rk. mit $MgCH_3J$ wird die Ggw. von 2 aktiven H-Atomen festgestellt. *Oxim der Säure* $C_{31}H_{48}O_5$, $C_{31}H_{49}O_5N + 2H_2O$, Nadeln aus verd. A., erweicht bei 160° u. schm. bei etwa 180°. (Journ. Biol. Chem. **69**. 641—52. New York, Rockefeller-Inst. f. Med. Res.) Hesse.

O. Dafert, *Beiträge zur Kenntnis des Cyclamins.* Unter Mitwirkung von **F. Gund, O. Müller** und **A. J. Nitsche**. Nach Zusammenstellung des Schrifttums u. dessen sehr widersprechenden Ergebnissen führt der Vf. aus, daß es ihm u. Mitarbeitern gelungen sei, *Cyclamin* jederzeit völlig rein u. in beliebiger Menge darzustellen. Weiterhin sind Eigenschaften, Elementarzus., hydrolyt. Spaltung u. ihre wichtigsten Prodd. (Cyclamiretin, eine Hexose u. eine Pentose) untersucht u. Verss. zur Konstitutionsaufklärung des Cyclamins unternommen worden.

Versuche. 1. Darst. u. Eigenschaften des Cyclamins. Als Ausgangsmaterial dienten zuletzt geschälte, luftgetrocknete (75% Verlust), in Scheiben von 1—2 mm Dicke geschnittene Cyclamenknollen. Die vorteilhafteste Methode zur Isolierung des Rohprod. ist folgende: Dreimalige Extraktion des Knollenpulvers (je 1—2 Stdn.) mit der fünffachen Menge 90%ig. A. im sd. W.-Bad. Nach jeder Extraktion h. Nutschenfiltration u. Auspressen des Rückstandes. Die Auszüge bleiben 2—3 Tage kühl stehen. Der erste liefert etwa 7% hellgelbe Substanz vom hämolyt. Index 1 : 413 000. Die beiden anderen Auszüge werden auf $^1/_8$ des Vol. eingedampft u. liefern nach 2—3 Tagen 4 bezw. 1%-Rohprod.; der auf $^1/_4$ eingedampfte erste Auszug weitere 3,5%, insgesamt also 15,5% gelbes Rohprod., das Fehlingsche Lsg. reduziert. Frische, geschälte, mit Seesand homogen verriebene Knollen liefern nach zweimaliger Extraktion mit 96%ig. A. einen fast völlig cyclaminfreien Rückstand. Aussalzen mit $(NH_4)_2SO_4$ war nicht vorteilhaft. — Die Reinigung erfolgte durch Umkrystallisieren aus der unbedingt nötigen Menge 70%ig. A., dann 6—7-mal aus 88—90%ig. u. 2—3-mal aus 80%ig. A. oder das 2-mal aus 70%ig. A. erhaltene Prod. wird mit der dreifachen Menge 96%ig. A. am Rückflußkühler 10 Min. lang gekocht u. schnell abgesaugt. Der Filterrückstand wird noch 2—3-mal aus 80%ig. A. umgelöst. Dialyse eignete sich nicht zur Reinigung.

Reines *Cyclamin* ist ein weißes Pulver, ll. in verd. A., Essigsäure, Pyridin u.

Alkalien, wl. in Ä., Aceton u. Essigester, unl. in Chlf. u. aromat. Lösungsmm. In konz. A. auch in der Hitze wl. Die h. gesätt. Lsg. in 70%ig. A. trübt sich mit W. u. erstarrt beim Erkalten zur Gallerte. Die wss. Lsgg. (h. ll.) werden bei hoher Konz. dick. Schaumzahl (nach Kofler, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **53**. 617; C. **1923**. II .71) 1 : 14 300. Es krystallisiert aus verd. A. (65—90%) in Form von Krystallgarben u. Sternchen, aus 80%ig. A. in kreisrunden Anhäufungen von Krystallnädelchen; bei langsamer Abscheidung makroskop. Hämolyt. Index 1 : 640 000; F. 251—253°, Asche 0,02—0,1%, $[\alpha]_D^{20} = -22^0$ (in Pyridin). An der Luft verändert es sich äußerlich nicht, nimmt aber bis 5% Feuchtigkeit auf, die erst bei 100—110° im Vakuum abgegeben werden. Aus der salpetersauren Lsg. fällt beim Verd. ein gelblichweißer Nd. aus. Mit $^1/_{10}$-n. KOH gekocht, löst es sich anfangs, um bei längerem Kochen einen perlmutterglänzenden krystallin. Nd. abzusetzen. Entgegen Masson (Bull. Sciences Pharmacol. **18**. 477 [1911]) war aber gegen $Ba(OH)_2$ bezw. KOH mit verschiedenen Indicatoren keine Acidität nachweisbar. Die erwähnten mkr. Krystalle unterschieden sich von reinem Cyclamin nur durch größere Wasserlöslichkeit. (Zweite Form oder Umwandlungsprod. ?). Aus möglichst wasserfreier alkoh. Lsg. läßt sich Cyclamin durch alkoh. KOH fällen. Eine dabei erhaltene pseudokrystallin. Form geht durch häufiges Umkrystallisieren wieder in die bekannten Krystalle über. Fermentativer Abbau durch Preßhefe war, entgegen Masson, nicht nachweisbar. Die CO_2-Entw. rührte von Selbstvergärung der Hefe her. Ebenso wenig waren Reinkulturen von Bier-, Wein- u. anderen Hefen wirksam. Sogar Bakterien- u. Schimmelpilzenzyme (in völlig verfaulten Knollen) konnten keine Abnahme des hämolyt. Indexes hervorrufen. — Mittlere Zus.: 54,67% C, 8,06% H. — Mittleres Mol.-Gew. nach Eykman (mit Phenol) 995,4, entsprechend $C_{63}H_{110}O_{32}$.

2. Die Hydrolyse des Cyclamins: Die Unters. erfolgte nach van der Haar (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 3142; C. **1921**. III. 1432). Cyclaminlsg. gab mit Orzinlsg. nach Bial u. Phloroglucin-HCl-Lsg. nach Wheeler-Tollens Pentosenrk. (bei 720 $\mu\mu$ Band); mit der Neumannschen Orzinrk. konnte Anwesenheit von d-Glucose u. l-Arabinose festgestellt werden. Die Anilinrk. nach Adler fiel ebenfalls positiv aus. Dagegen waren weder Gluconsäuregruppen noch Säuren nachweisbar. — *Glucose* wurde nach Hydrolyse von 5 g Cyclamin mit 125 ccm 5%ig. H_2SO_4 (5 Stdn. W.-Bad in Druckflasche), als Osazon (F. 205°), ferner durch Analyse des nach Oxydation erhaltenen zuckersauren Ag mit Sicherheit festgestellt. — Ketosen wurden in der hydrolysierten Cyclaminlsg. durch negativen Ausfall der Seliwanoffschen Rk.; Fructose nach Ihl-Pechmann ausgeschlossen. Die Bergsche Aldosenrk. war positiv, ebenso die Schaffer-Arbenssche u. die Rosenthalersche Rk. auf Methylpentosen. Die Naphthoresorcinrk. nach Tollens-Neuberg fiel negativ aus. — Die Pentose konnte nach dem Hydrazon (F. 203°), dem p-Bromphenylosazon (F. 173°) u. schließlich durch Benzaldehydspaltung des Diphenylhydrazons in freiem Zustand als l-Arabinose (F. 160°, $[\alpha]_D^{20} = +105^0$) charakterisiert werden. Quantitativ wurde sie nach der Furfurolphloroglucidmethode zu 21,95% vom Gewicht des Cyclamins bestimmt. Ein Teil des Phloroglucids war in A. l. Es wurden so aber nur 2,8—3,4% Methylpentose gefunden, die wahrscheinlich als Verunreinigung anzusprechen sind. Als Diphenylhydrazon (nach Neuberg) wurden ca. 6,7% Arabinose, bezogen auf Cyclamin, gefunden. Die Bestimmung der reduzierenden Zucker nach Allihn ergab ca. 52%, die sich aus 33,1% d-Glucose (Gärungssaccharometer!) u. 21,7% l-Arabinose zusammensetzen.

3. Darst. u. Eigenschaften des Cyclamiretins. Die Darst. geschieht am besten durch zweimaliges, je 6-std. Kochen von Cyclamin mit 5% H_2SO_4 u. wiederholtes Umkrystallisieren aus A. Das so erhaltene, zuckerfreie Prod. sintert von 233° an, bei 240,5° Meniscusbildung, bei 246,5° klargeschmolzen. Trägt man dagegen die Verb. erst bei 220° in den Rothschen App. ein u. steigert die Temp. um 1°/Min.,

so sintert sie bei 225° u. zeigt bei 230—231° Meniscusbildung, bei 237° klares Schmelzen. Als F. kann 231° gelten. — Als wahrscheinlichste Formel ist $C_{35}H_{56}O_5$ anzusehen. Die Hydrolyse verläuft demnach nach:

$$C_{63}H_{110}O_3 + H_2O = C_{35}H_{56}O_5 + 3\,C_6H_{12}O_6 + 2\,C_5H_{10}O_5.$$

Die Ausbeute aus Cyclamin beträgt ca. 39%. — *Methylderiv.*, $C_{35}H_{54}O_5(CH_3)_2$, durch Methylierung mit Dimethylsulfat bei deutlich saurer Rk. der Lsg. Rhomb. Tafeln aus CH_3OH, F. 126°. L. in A. u. Aceton, unl. in W. u. Bzl. — *Benzoylderiv.*, $C_{35}H_{54}O_5 \cdot (CO \cdot C_6H_5)_2$, mit C_6H_5COCl in reinstem (!) Pyridin, Blättchen aus 96%ig. A., F. 216°, ll. in A., Aceton u. Pyridin, wl. in Ä. — *Diacetylverb.*, $C_{39}H_{60}O_7$, Nadeln aus A., F. 213 bis 214°, zwl. in A., ll. in Bzl. u. Essigester. — *Oxim*, $C_{35}H_{57}O_5N$, zwl. in A. — Das *Semicarbazon* zeigte Analysenwerte, die mit der Formel $C_{35}H_{56}O_4 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ nicht übereinstimmten. Krystalle aus A., F. bei schnellem Erhitzen bei ca. 251°, zwl. in h. A. — Auch das *Thiosemicarbazon* zeigte andere Zus. als die Formel $C_{36}H_{59}O_4N_3S$ verlangt. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 409—39. Wien, Univ.) HA.

E. Biochemie.

M. Jegorow, *Elemente des Kreislaufs von Phosphor in der Natur.* Der Stallmist verliert allmählich Phosphor an die Atmosphäre. Beim Durchziehen von Luft durch mit W. gerührten Mist wird in 3 Tagen 0,1 des im Mist vorhandenen P abgegeben; die Phosphorverbb. wurden aus der Luft durch aktivierte Kohle adsorbiert. Die auf diese Weise in die Atmosphäre gelangende P-Menge erreicht beinahe die mit atmosphär. Ndd. von der Erde erhaltene P-Menge. (Journ. Chimique de l'Ukraine **2**. Techn. Teil. 74—79. Charkow, Univ.) BIKERMAN.

K. Tanaka, *Die Beschleunigung der Zellatmung durch Metallsalze. Cu* fördert stärker, *Fe* u. *Zn* weniger die Atmung der Algen. *Mn* u. *Ni* sind noch weniger wirksam. (Journ. of oriental. med. **4**. 11. 1925; Ber. ges. Physiol. **36**. 378. Dairen, Spit. Ref. KREBS.) OPPENHEIMER.

E_1. Enzymchemie.

James B. Sumner, *Isolierung und Krystallisation des Enzymes Urease.* Vorl. Mitt. Aus Jackbohnen, Canavalia ensiformis, konnte ein krystallisiertes Globulin isoliert werden, dessen Eigenschaften es mit größter Wahrscheinlichkeit als ident. mit dem Enzym *Urease* erscheinen lassen. Die Darst. dieser Krystalle geschieht folgendermaßen. 158 ccm über geschmolzenem Calciumchlorid u. Natronkalk frisch destilliertes Aceton werden mit dest. W. auf 500 ccm bei genau 22° verdünnt u. dieses über 100 g Jackbohnenmehl gegossen. Nach 3—4 Min. langem Rühren filtriert man durch ein 28 cm Filter (SCHLEICHER u. SCHÜLLER, Nr. 595). Man kühlt das Filtrat über Nacht auf 2—2,5° u. trennt dann die ausgeschiedenen Krystalle in der Zentrifuge ab. Nach Abtrocknen mit Filtrierpapier wäscht man in den Zentrifugengläsern mit eiskaltem 31,6%ig. Aceton, schleudert ab u. trocknet abermals mit Filtrierpapier. Die Krystalle, welche abgebildet sind, sind farblos, oktaedr., zeigen keine Doppelbrechung u. haben 4—5 μ Durchmesser. Ihre Lsg. zers. Harnstoff, u. zwar kann 1 g in 5 Min. bei 20° aus einer Harnstoff-Phosphatlsg. 100000 mg Ammoniak-N bilden. Die frisch gebildeten Krystalle sind ll. in W., die Lsg. koaguliert beim Kochen. Die Substanz gibt starke Biuretrk., Xanthoproteinrk., Rk. von HOPKINS u. COLE, Ninhydrinrk.; durch $(NH_4)_2SO_4$ wird die Substanz aus ihren Lsgg. völlig ausgeschieden. Rkk. von MOLISCH u. BIAL sind negativ. Die frisch hergestellten Krystalle sind ll. in W., verd. Alkalien u. verd. NH_3, u. werden je nach Konz. der Säure von dieser entweder gel. oder koaguliert. Auch KH_2PO_4 bewirkt eine irreversible Fällung. Die Substanz enthält etwa 17% N. — Ältere Krystalle sind in den angegebenen Lösungsmm. (auch in W.) unl. (Journ. Biol. Chem. **69**. 435—41. Ithaca, Cornell-Univ.) HESSE.

Ernst Waldschmidt-Leitz, Anton Schäffner und **Wolfgang Grassmann**, *Über die Struktur des Clupeins.* 1. Mitt. *über enzymatische Proteolyse.* Frühere Arbeiten (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **151.** 31; C. **1926.** I. 2480) gestatten, Proteasen in enzymat. einheitlicher Form zu gewinnen. Mit derartigen Fermentpräparaten wird am *Clupein*, dem aus Heringssperma leicht erhältlichen Protamin, der Vers. unternommen, die Anordnung der Bausteine durch fraktionierte Hydrolyse aufzuklären. Es ist jetzt gelungen, das Trypsin der Pankreasdrüse nach Entfernung des Erepsins von den letzten Mengen Trypsin-Kinase zu befreien, so daß jetzt also „*Trypsin*" (nichtaktiviert) u. „*Trypsin-Kinase*" deutlich zu unterscheiden sind. (Als ihre Gegenstücke haben Papain-Cyanhydrin u. Papain [WILLSTÄTTER u. GRASSMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. **138.** 184; C. **1924.** II. 1802] zu gelten. Clupein hat nach KOSSEL u. DAKIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **41.** 407; C. **1904.** II. 132) eine Zus. von 16 Moll. Arginin: 4 Moll. Prolin: 2 Moll. Valin: 1 Mol. Serin: 1 Mol. Alanin. Die fraktionierte Hydrolyse von Clupein durch die 3 einheitlichen Proteasen Trypsin, Trypsinkinase u. Erepsin zeigt, daß die Wrkg. der einzelnen Enzyme nach einer jeweils bestimmten Leistung zum Stillstand („erschöpfende Spaltung") kommt u. daß diese Leistungen, durch die B. chem. faßbarer Gruppen gekennzeichnet, in einfachen ganzzahligen Verhältnissen zueinander stehen. Diese „Leistungsverhältnisse" ergeben sich aus folgender Tabelle:

Nr.	Reihenfolge der Enzyme	Leistung	Leistungsverhältnis
1	Trypsin	1,0 ± 0,03	1
	Trypsin-Kinase	3,0 ± 0,04	3
	Darmerepsin	1.0 ± 0,05	1
	Summe	5,0	
2	Trypsin	1,0 ± 0,03	1
	Darmerepsin	1,0 ± 0,03	1
	Trypsin-Kinase	1,0 ± 0,04	1
	Darmerepsin	1,9 ± 0,07	2
	Summe	4,9	
3	Trypsin	3,5 ± 0,03	2
	Darmerepsin	1,7 ± 0,04	1
	Summe	5,2	
4	Trypsin	1,0 ± 0,03	
	Hefeerepsin	0	

Die Tabelle bezieht sich auf Spaltung von 0,20 g Clupeinsulfat, entspr. 0,142 g wasser- u. aschefreies Clupein; bestimmt wurde der Zuwachs an Carboxylgruppen (Titration in alkoh. Lsg.) u. an NH_2-Gruppen (nach VAN SLYKE); der gesamte Zuwachs betrug bei Vers. 1 4,51 bezw. nach VAN SLYKE 4,22 ccm 0,2-n., bei Vers. 2 4,44 bezw. 4,31 ccm 0,2-n., bei Vers. 3 4,66 bezw. 4,87 ccm 0,2-n.; als Leistungseinheit gilt die Spaltung entspr. 0,90 ccm 0,2-n.-COOH (wird bewirkt durch nichtaktiviertes Trypsin). Unter den enzymat. lösbaren Bindungen sind also Gruppen zu unterscheiden, die sich mit Bruchteilen von Fünfteln u. Dritteln des hydrolyt. Gesamtvorganges beteiligen. Aus den ganzzahligen Verhältnissen der Wrkgg. ergibt sich, daß das untersuchte Protamin als einheitlich chem. Körper anzusehen ist, wenn nicht als ein Gemisch einzelner, in ihrem enzymchem. Verh. gleichartiger Komponenten. Das Clupein wird (vgl. WALDSCHMIDT-LEITZ u. HARTENECK, Ztschr. f. physiol. Ch. **149.** 203; C. **1926.** I. 1663) vom Trypsin angespalten u. wird nach Zusatz von Trypsin-Kinase erheblich weiter gespalten; überraschend ist, daß unmittelbare Einw. von Trypsin-Kinase (Vers. 3) in ihrem Ausmaße hinter der aufeinanderfolgenden Wrkg. von Trypsin u. Trypsin-Kinase (Vers. 1) zurückbleibt. Die Systeme Trypsin-Kinase u. Trypsin + Trypsin-Kinase sind

also funktionell ungleichwertig. Die hydrolyt. Wrkg. des Trypsins auf Clupein addiert sich bei der alleinigen Aufspaltung des Mol. durch Trypsin-Kinase u. Darmerepsin zu ähnlichen Anteilen zu der Wrkg. dieser beiden Enzyme. — Im Vers. 1 werden $^3/_5$ der Gesamthydrolyse durch Trypsin-Kinase bewirkt; dieser Anteil wird nach Vers. 2 noch weiter zerlegt, indem bei Änderung der Reihenfolge der Enzyme durch vorangehende Einw. von Darmerepsin für Trypsin-Kinase $^1/_5$ verbleibt u. die restlichen $^2/_5$ vom Darmerepsin übernommen werden. In gewissem Umfang ist also eine gegenseitige Vertretung der Enzyme möglich; die spezif. Einstellung der einzelnen Proteasen (vgl. WALDSCHMIDT-LEITZ u. HARTENECK, l. c.) bezieht sich nicht auf die Aufspaltung verschiedener chem. Bindungen allein, sondern es scheint vielmehr außerdem die Natur oder die Anzahl der benachbarten Aminosäure- oder Peptidkomplexe ausschlaggebend zu sein. Zu den Unterschieden, welche Hefe- u. Darmerepsin nach ABDERHALDEN u. KOELKER (Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 416; C. **1908**. I. 2191) zeigen, wird hinzugefügt, daß die durch erschöpfende Spaltung mit Trypsin gewonnenen Spaltungsprodd. wohl durch Darmerepsin, nicht aber (Vers. 4) durch Hefeerepsin spaltbar sind.

Eine weitere Fraktionierung der Hydrolyse wird durch Verwendung von *Papain* + Blausäure (WILLSTÄTTER, GRASSMANN u. AMBROS, Ztschr. f. physiol. Ch. **152**. 164; C. **1926**. I. 3058) erreicht. Unter den oben beschriebenen Verhältnissen u. einer ebenso großen Leistungseinheit wurde gefunden:

Nr.	Reihenfolge d. Enzyme	Leistung
5.	Trypsin	1,0 ± 0,03
	Papain-Blausäure	1,0 ± 0,04
	Trypsin-Kinase	1,2 ± 0,05
	Darmerepsin	1,9 ± 0,07
	Summe	5,1
6.	Trypsin	1,0 ± 0,03
	Papain-Blausäure	1,0 ± 0,04
	Darmerepsin	1,5 ± 0,06
	Trypsin-Kinase	0,8 ± 0,06
	Darmerepsin	0,6 ± 0,06
	Summe	4,9
7.	Papain-Blausäure	1,0 ± 0,03
	Trypsin	0,9 ± 0,04
	Trypsin-Kinase	1,8 ± 0,04
	Darmerepsin	1,3 ± 0,06
	Summe	5,0
8.	Papain-Blausäure	1,0 ± 0,03
	Darmerepsin	2,4 ± 0,06

Trypsin u. Papain-Blausäure geben unabhängig von ihrer Reihenfolge die gleiche Leistung. Aus den Analysen ergibt sich auch, daß beide Enzyme ausschließlich die Zerlegung des Mol. in größere Bruchstücke, nämlich Freilegung von Peptiden, bewirken. Diese, von der beträchtliche Mengen von Aminosäuren liefernden Wrkg. der Trypsin-Kinase deutlich verschiedene Wrkg. von Trypsin u. Papain-HCN stimmt zwar im Ausmaße, nicht aber in der Art der gebildeten Spaltungsprodd. überein; die auf die Wrkg. von Trypsin u. Papain-HCN folgenden Spaltungen durch Trypsin-Kinase u. Darmerepsin, werden (wie Verss. 5 u. 7 zeigen), bei Vertauschung der Reihenfolge der beiden ersten Enzyme ebenfalls in ihrer Größe vertauscht. Es hat den Anschein, als ob bei Einw. von Papain-HCN das Mol. in ungleichartigere Bruchstücke zerlegt wird als bei Einw. von Trypsin; damit im Einklang steht die Beobachtung von Vers. 6, wonach die Mitwrkg. von Papain-HCN ein Anwachsen der durch Erepsin u. eine Abnahme der durch Trypsin-Kinase zerlegbaren Prodd. zur Folge hat. — Der Gesamtbetrag der bei der Hydrolyse freigelegten Carboxyl- u. α-Aminogruppen ist gleich; der Zuwachs an reaktionsfähigen α-Aminogruppen stimmt mit dem von ROGOZINSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. **79**. 398; C. **1912**. II. 1577) bei vollständiger Hydrolyse mit Säure ermittelten Wert nahezu überein u. beträgt 28,8% (gegenüber 27,0% nach ROGOZINSKI) des Gesamt-N. Betrachtet man dagegen den Zuwachs an Carboxylgruppen, so ergibt sich trotz der Übereinstimmung mit dem Zuwachs an NH_2-Gruppen, daß die Hydrolyse unvollständig

ist: aus dem Aciditätszuwachs (6,38 ccm n. Lauge pro 1 g Clupein) u. der im Protamin gemessenen Acidität (0,35 ccm n. Lauge pro 1 g wasser- u. aschefreies Clupein) ergibt sich ein Äquivalentgewicht von 148, während bei Freilegung aller freilegbaren Aminosäuren (7,35 ccm n. Lauge) sich ein bas. Äquivalent von 135 ergibt. Der Fehlbetrag ist möglicherweise durch Existenz enzymat. nicht spaltbarer Peptide zu erklären, für die wahrscheinlich tertiär an Carboxyl gebundenes *Prolin* kennzeichnend ist; damit werden die Anschauungen von KOSSEL u. GAWRILOW (Ztschr. f. physiol. Ch. **81**. 274; C. **1913**. I. 436), daß die NH-Gruppe des Prolins auch im Clupein selbst nicht freiliegt, bestätigt; ferner wird bestätigt (aus der Konstanz des Verhältnisses im Zuwachs saurer u. bas. Gruppen), daß die Guanidingruppe des Arginins an den Peptidbindungen des Mol. nicht beteiligt ist. — Der gesamte Vorgang der Hydrolyse des Clupeins besteht in Lsg. von Peptidbindungen. Damit ist gezeigt, daß die Annahmen von TROENSEGAARD (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 623; C. **1925**. II. 1446) über sekundäre B. von Aminosäuren bei der *Proteolyse* für den Fall der Protamine nicht zutrifft, daß ferner die Anschauungen über Desaggregationsvorgänge bei der Proteolyse u. über den Aufbau der Proteine aus Diketopiperazinen keine Stütze finden. — Trypsin u. Erepsin werden getrennt durch Adsorption des Erepsins an Tonerdemodifikation C_γ (WILLSTÄTTER, KRAUT u. ERBACHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2448; C. **1926**. I. 1374). Kinasefreies Trypsin wird hergestellt, indem aus den Tonerdeadsorbaten des Gemisches von Trypsin u. Trypsin-Kinase an verd. Caseinlsg. vorwiegend die aktivierte Komponente abgegeben wird, während Trypsin dann in einheitlichem Zustande mit verd. Alkali eluiert werden kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. **156**. 68—98.) HESSE.

Ernst Waldschmidt-Leitz und **Erich Simons**, *Über die enzymatische Hydrolyse des Caseins.* 2. Mitt. *über enzymatische Proteolyse.* (1. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wird die Einw. von enzymat. einheitlichem Pankreas-*Trypsin* u. von *Pepsin* auf *Casein.* Entgegen den Befunden von HENRIQUES u. GJALDBAEK (Ztschr. f. physiol. Ch. **75**. 363; C. **1912**. I. 499) können Trypsin u. Pepsin sich in ihren Wrkgg. nicht vertreten. Unabhängig von der Reihenfolge der Einw. beobachtet man eine bestimmte Wrkg. der beiden Enzyme; das Trypsin kann also nicht den pept. Teil der Hydrolyse übernehmen. Dagegen wird nach erschöpfender Wrkg. von Trypsin u. dann von Erepsin keine deutliche Spaltung durch Pepsin mehr gefunden. Die vorausgehende Wrkg. des Erepsins führt also zu einer Verarmung an Pepsinsubstrat, was durch Trypsin allein nicht bewirkt wird. Es scheint also, ähnlich wie in der 1. Mitt. für Trypsin u. Erepsin gezeigt wurde, auch die spezif. Einstellung des Pepsins mehr durch eine besondere Konfiguration der Proteinbausteine oder durch die Größe des Mol. als durch eine spezif. Bindungsart bestimmt zu sein. Die Ergebnisse gehen aus folgenden für die Hydrolyse von 0,30 g Casein erhaltenen Zahlen (Leistungseinheit 2,20 ccm 0,2-n. COOH) hervor:

Nr.	Reihenfolge d. Enzyme	Ac.-Zuwachs ccm 0,2-n. KOH	Leistung
1.	Pepsin . . .	2,20	1,0
	Trypsin-Kinase	4,33	2,0
	Erepsin . . .	+	
2.	Trypsin-Kinase	4,54	2,0
	Pepsin . . .	2,40	1,1
	Trypsin-Kinase	2,50	1,1
	Erepsin . . .	2,22	1,0

Nr.	Reihenfolge d. Enzyme	Ac.-Zuwachs ccm 0,2-n. KOH	Leistung
3.	Trypsin-Kinase	4,54	2,0
	Erepsin . . .	4,36	2,0
	Pepsin . . .	0,22	
4.	Pepsin . . .	2,20	1,0
	Trypsin . . .	2,02	0,9
	Trypsin-Kinase	+	
	bezw. Erepsin .	+	

Auch im Vers. 2 ist die Spaltung noch nicht vollständig, da sich ein bas. Äquivalent von etwa 166 anstatt von etwa 104 berechnet; ob dies auf besonders widerstandsfähige Spaltungsprodd. zurückzuführen ist, wurde nicht untersucht. Eine deutliche

Abgrenzung der Aufgaben der einzelnen Proteasen kann noch nicht erfolgen. Aus den früheren Erfahrungen ergibt sich: Pepsin u. Trypsin (nicht aktiviert) bewirken nur Zerfall in größere Bruchstücke, erkennbar am verhältnismäßig geringen Zuwachs an Peptidcarboxylen; erepsinfreies, aktiviertes Trypsin bewirkt Loslösung von Aminosäuren; Erepsin spaltet nur einfache Peptide. Vers. 2 zeigt, daß nach erschöpfender Einw. von Trypsin-Kinase u. dann Pepsin durch das Pepsin neuerdings für Trypsin-Kinase angreifbare Bindungen freigelegt werden. Aus besonderen (in der Tabelle nicht aufgenommenen) Verss. ergibt sich, daß Pepsin geringe Mengen von durch Erepsin angreifbare Bindungen freilegt; andererseits entstehen derartige Prodd. nach Vers. 3 in ganz erheblichem Maße bei Einw. von Trypsin-Kinase auf Casein. Läßt man nach Vers. 4 auf die durch Pepsin erhaltenen Spaltungsprodd. Trypsin (unaktiviert) einwirken, so entstehen ebenfalls durch Erepsin oder Trypsin-Kinase spaltbare Prodd. Die pept. Verdauungsprodd. des Caseins können also durch Trypsin-Kinase u. durch Trypsin gespalten werden; die Spaltung durch Trypsin ist zahlenmäßig gleich der durch Pepsin bewirkten u. halb so groß wie die durch Trypsin-Kinase bewirkte Spaltung; die pept. Verdauungsprodd. werden in geringem Maße auch von Erepsin abgebaut. (Diese Peptone können also nicht wie die aus Eieralbumin von WALDSCHMIDT-LEITZ u. HARTENECK (Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 203; C. **1926**. I. 1663) erhaltenen Peptone als spezif. Substrat für Trypsin gelten). Die trypt. (Trypsin + Kinase) Verdauungsprodd. werden durch Erepsin zahlenmäßig fast ebenso weit abgebaut, wie der vorherige trypt. Abbau ging, worauf die nun erhaltenen Prodd. nur noch wenig durch Pepsin gespalten werden. Läßt man auf die trypt. Spaltungsprodd. unmittelbar Pepsin einwirken, so findet eine Spaltung statt, die etwa der Hälfte der Erepsinwrkg. entspricht; läßt man nun nochmals Trypsin-Kinase u. dann Erepsin einwirken, so findet noch eine erhebliche über das Maß der Spaltung mit Erepsin-Pepsin weit hinausgehende Spaltung statt. Eine Deutung der als „Leistung" erhaltenen Zahlen, bei denen ebenfalls einfache Verhältnisse vorzuliegen scheinen, erscheint bei der komplizierten Zus. des Caseins wenig aussichtsreich. Beachtenswert erscheint, daß die Bedeutung des auf einfache Peptide eingestellten Erepsins für den hydrolyt. Gesamtvorgang nach vorangehender erschöpfender Hydrolyse mit Pepsin u. Trypsin verhältnismäßig geringfügig ist. Dieser Befund widerspricht der Annahme von Desaggregationsvorgängen bei der Proteolyse. (Ztschr. f. physiol. Ch. **156**. 99—113.) HESSE.

Ernst Waldschmidt-Leitz und **Erich Simons**, *Über die Wirkungsweise des Pepsins.* VI. Mitt. *zur Spezifität tierischer Proteasen.* (V. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **151**. 31; C. **1926**. I. 2480; vgl. auch vorst. Reff.) Im Gegensatz zur Ansicht von OPPENHEIMER (Die Fermente, 5. Aufl., II. 812) finden die Vff., es gehe schon aus der Literatur hervor, „daß unter der Wrkg. des Pepsins sich die Aufspaltung von Bindungen —NH—CO— vollzieht, erkennbar an der Zunahme formoltitrierbarer Gruppen". Das Verhältnis des Zuwachses an NH_2 u. an COOH (bestimmt nach VAN SLYKE bezw. durch Titration in alkoh. Lsg.) wird bei Hydrolyse von *Albumin, Globulin* u. *Casein* wenigstens in den ersten Stadien der Proteolyse mit geringen Schwankungen konstant = 1 gefunden, woraus sich die Wrkg. des Pepsins ergibt als im wesentlichen in Lsg. von Peptidbindungen, an denen α-ständige NH_2-Gruppen beteiligt sind, bestehend. Bei den in A. 1. Getreideproteinen *Gliadin* u. *Zein* wird der Quotient NH_2: COOH nicht konstant gefunden; es wird eine nicht unbeträchtliche Abnahme im Sinne gesteigerter B. von Carboxyl beobachtet. Vff. erklären diese Erscheinung durch den verhältnismäßig hohen Gehalt an Glutamin- u. Pyrollidincarbonsäure. Die physikal. Methoden, beispielsweise die Messung der Viscositätsänderungen (SPRIGGS, Ztschr. f. physiol. Ch. **35**. 465; C. **1902**. II. 847; NORTHROP u. HUSSEY, Journ. Gen. Physiol. **5**. 353; C. **1923**. III. 791), geben kein allgemein brauchbares Maß der enzymat. Wrkg. — Im Nachtrag wird auf die Arbeit von STEUDEL, ELLINGHAUS u. GOTTSCHALK (S. 901) hingewiesen, in der bei der Hydrolyse von Casein die überwiegende B. saurer Gruppen

beobachtet wird; die gleiche Beobachtung machten Vff. bei sehr langen Versuchszeiten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **156**. 114—27. München, Bayer. Akad. d. Wissensch.) Hesse.

Koichi Kikawa, *Über die Adsorption des Pepsins.* Pepsin wird an Tierkohle am besten bei $p_H = 1—2$ adsorbiert. Das adsorbierte Pepsin kam durch Phosphat ($p_H = 6,8$) oder Citrat ($p_H = 5,0$), nicht aber durch Citrat-HCl-Gemisch bei $p_H = 1,8$ eluiert werden. An Kohle adsorbiertes Pepsin spaltet Casein, wobei schon nach 15 Min. eine erhebliche Menge Pepsin eluiert wird. Die eluierende Wrkg. des Caseins hängt nicht von der Erniedrigung der Oberflächenspannung oder von der Viscosität ab. Die Elution, welche möglicherweise auf die Affinität des Pepsins zum Eiweiß zurückgeführt werden kann, wird nicht durch Aminosäuren, Pepton oder Diketopiperazin bewirkt. (Journ. Biochemistry **6**. 275—86. Chiba, Mediz. Akad.) Hesse.

Hideo Kobayashi, *Über die Glycerophosphatase.* Das Optimum der Wrkg. der Glycerophosphatase wurde bei $p_H = 5,56$ gefunden. Die Geschwindigkeit der Spaltung von Glycerophosphat ist proportional der Fermentmenge. Die Affinität zwischen Ferment u. Substrat wird von der Acidität des Mediums nicht beeinflußt. Die Affinitätskonstante zwischen Enzym u. Substrat beträgt 11,2. (Journ. Biochemistry **6**. 261 bis 274. Chiba, Mediz. Akad.) Hesse.

Saburo Hino, *Beeinflussung der Leberarginasewirkung durch äußere Faktoren.* Untersucht wurde Spaltung von aus Arachin gewonnenem Arginin durch Arginase aus Kalbsleber; die Spaltung wurde mit der Formoltitration verfolgt. Bei 4—8° gehaltene Arginaselsgg. behalten unveränderte Wirksamkeit während 10 Tagen. Die Zerstörung des Enzyms durch höhere Tempp. ist von der [H'] abhängig; bei $p_H = 6,98$ wird das Enzym durch 1-std. Erhitzen auf 60° zu 36,1%, auf 70° zu 80,1%, auf 75° fast ganz, auf 80° vollständig zerstört; bei $p_H = 7,34$ wird das Enzym durch 1-std. Erhitzen auf 50° zu 32,0%, auf 60° zu 67% u. durch halbstündiges Erhitzen auf 70° vollständig zerstört. — Die bei anderen Fermenten beobachtete Antifermentwrkg. der n. Sera kann bei Arginase nicht beobachtet werden. — Es wurde die Wrkg. einer Anzahl von Chemikalien untersucht. NaF: 0,84 mg (in 20 ccm Gesamtvol.) hemmt schwach, 4,2 mg hemmt zu 23,7%, 42,0 mg zu 55,3%; auch bei kleinen nicht hemmenden Mengen (0,084 mg) wird keine Aktivierung beobachtet. Zeichnet man den log der Konz. des NaF in Abhängigkeit vom log der Hemmung, so erhält man eine Gerade. — KBr: ist in großen (119,02 mg in 16 ccm) u. in kleinen (0,119 mg) Mengen ohne Einfluß. — KCN u. KJ sind in jeder Konz. ohne Einfluß. — Jod: 0,035 mg (in 17 ccm) hemmen; die doppelte Menge wirkt noch stärker. Die Wrkg. des Jodes kann durch nachträgliche Behandlung mit Thiosulfat nicht aufgehoben werden. — Chinin (10 mg bei $p_H = 7,3$ u. 7,95) u. Atoxyl (100 mg in 10 ccm) sind ohne Einfluß. — Das Optimum der Wrkg. wurde bei $p_H = 7,4$ gefunden. (Journ. Biochemistry **6**. 335—66. Tokio, Univ.) Hesse.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

G. Klein und **K. Pirschle**, *Quantitative Untersuchungen über die Verwertbarkeit verschiedener Stoffe für die Pflanzenatmung.* Die Verwertbarkeit verschiedener Zucker, Alkohole, Säuren u. Aminosäuren durch Weizenkeimlinge wird bei maximaler Atmungsintensität durch Best. der *Acetaldehyd*zubildung (ohne Messung der wahren Atmungssteigerung) untersucht. Von den Zuckern steigerten in fallender Reihe *Glucose, Galaktose, Fructose, Saccharose, Maltose* u. *Lactose. A., Essigsäure* u. *Dioxyaceton* bildeten mehr Aldehyd als Glucose, *Propionsäure* verhielt sich wie *Propylalkohol*; *Mannit, Oxalsäure* u. *Weinsäure* etwa wie Galaktose; Milch-, Citronen- u. Äpfelsäure bildeten keinen oder nur wenig Aldehyd, *Brenztraubensäure* wurde quantitativ umgesetzt. *Alanin* u. *Asparagin* steigerten nur in geringem Maße. (Biochem. Ztschr. **176**. 20—31. Wien, Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.) Lohmann.

J. G. Maschhaupt, *Die Zusammensetzung unserer Kulturgewächse in aufeinanderfolgenden Wachstumsperioden.* Vf. erntet Sommerweizen in verschiedenen Entw.-

Stadien u. analysiert die Pflanzen. Das Maximum des Gehalts an N, P, Si, Na, Mg, Fe tritt zur Zeit der Reife ein; K, Ca, Cl u. SO_3 nehmen gegen Ende der Vegetation bedeutend ab. Die Erscheinung führt der Vf. auf die Rückwanderung dieser Stoffe in den Boden zurück. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **55.** 358—59.) TRÉNEL.

D. Féher und **St. Vagi**, *Untersuchungen über die Einwirkung von Nitriten auf das Wachstum der Pflanzen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **153.** 156; C. **1925.** I. 428.) Wie Vff. bereits früher festgestellt hatten, haben geringe Nitritgaben zu den Versuchsböden keinen wesentlichen Einfluß auf das Wachstum der darin gezüchteten Pflanzen ausgeübt. Erneut wurde nun ermittelt, daß Nitritmengen bis zu 0,59 g N_2O_3 ohne Einfluß bei Anwendung von 1000 g Boden in lufttrockenem Zustande blieben; höhere Gaben wirkten dagegen sofort hemmend u. tödlich. Die Größe der letalen Dosis schwankte bei den einzelnen Böden etwas, u. ebenfalls war die Empfindlichkeit der verschiedenen Versuchspflanzen nicht immer gleichgroß. Der in vielen ungar. Böden festgestellte geringe Nitritgehalt kann nach Ansicht der Vff. nicht für die Unfruchtbarkeit dieser Böden verantwortlich gemacht werden, da die angegebene letale Dosis den Gehalt der Böden um ein Vielfaches übertrifft. Im Gegensatz zu diesen Topfverss. war die letale Dosis in Wasserkulturen selbst erst bei der doppelten bis der sechsfachen Menge zu erzielen. In vielen Fällen konnten bei geringen Mengen sogar die Keimung stimulierende Wrkgg. beobachtet werden. Die Wachstumshemmungen gingen stets von einer Behinderung der Wurzeln aus. (Biochem. Ztschr. **174.** 262—70. Sopron, Hochschule.) HAASE.

D. T. Mac Dougal, *Wachstum und Durchlässigkeit von jahrhundertalten Zellen.* Vf. machte seine Unterss. an Kakteen, deren Alter mehr als 100 Jahre betrug u. stellte rein äußerlich fest, daß der Wassergehalt der ältesten Zellen am geringsten ist, da mit zunehmendem Alter eine Verstärkung der Außenwand u. schließlich eine Verholzung eintritt. Die Rk. ist in den jungen Zellen zunächst schwach alkal.; sie wird mit zunehmendem Alter saurer u. erreicht unter Umständen Werte von $p_H = 3,0$. Beststs. der Gefrierpunktserniedrigung ergaben einen osmot. Druck der Zellsäfte von 6,8—7,9. In den jüngsten Zellen ist der osmot. Druck am höchsten. Es konnte ferner gefunden werden, daß die Pentosane oder die Pflanzenschleime mit zunehmendem Alter abnehmen; der Gehalt an Glucose u. SiO_2-Krystallen nimmt dagegen zu. Fettsubstanzen sind im Winter in den jungen Zellen vorhanden, im Sommer verschwinden diese Fette u. verwandeln sich in Stärke. Mit der größeren Ausdehnung der jungen Zellen ist eine größere Permeabilität u. somit auch eine geringere wasserhaltende Kraft verbunden, was auch durch Quellungsverss. in Lsgg. verschiedener [$H^{\cdot}$] bestätigt werden konnte. (Amer. Naturalist **60.** 393—415. Tucson [Arizona], Desert. Lab.) HAASE.

C. J. de Wolff, *Die Saccharosebildung in Kartoffeln während des Trocknens.* I. Beim Trocknen von Kartoffeln findet nach WATERMAN (Chem. Weekblad **11.** 332 [1914]) ein Anstieg des Saccharosegehalts bis auf maximal 3% des ursprünlichen Kartoffelgewichts bei einer optimalen Trocknungstemp. von ± 35° statt; bei höheren Tempp. sinkt die Zubildung u. wird bei 100° Null. Nach den Verss. des Vf. ist dieser Temp.-Einfluß in der Hauptsache jedoch nur ein sekundärer; als maßgebend erwies sich für die Größe der Saccharosebildung nur die Größe der Wasserentziehung. Die Saccharosebildung findet nicht mehr in Kartoffeln mit einem Trockensubstanzgehalt von über ± 53% statt; auch in schnell getrockneten Kartoffeln, die den „toten Punkt" noch nicht überschritten haben, geht nach dem Einstellen der Austrocknung die Saccharosebildung bei Zimmertemp. weiter u. erreicht nach bestimmten Zeiten, mehrere Tage, ihren Endwert. Kartoffelbrei wird beim Trocknen nicht verzuckert. Erhöhung des Wassergehalts der Kartoffeln erniedrigt den anfänglichen Saccharosegehalt (0,3 bis 0,4%), der ebenso wie durch Austrocknen durch andersartige Entwässerung, z. B. in konz. Glucoselsg., ansteigt. — Die Saccharose kann für die techn. Kartoffeltrocknung

ein wichtiges Nebenprod. bedeuten. (Biochem. Ztsch. **176**. 225—45. Delft, Techn. Hochsch.) LOHMANN.

Th. Sabalitschka, *Über die Ernährung von Pflanzen mit Aldehyden.* **Th. Sabalitschka** und **H. Weidling**. VII. Mitt. *Erhöhung des Kohlenhydratgehaltes von Elodea canadensis durch Acetaldehyd.* (VI. vgl. S. 1053.) Bei einer optimalen *Acetaldehyd*konz. von 0,032% der Nährlsg. wird der Stärkegehalt (kohlehydratverarmter) Wasserpest sowohl im Dunkeln wie bei Belichtung erhöht, geringere wie auch höhere Konzz. bewirkten eine Kohlenhydrateinsparung, die jedoch nur bei den letzteren auf eine Schädigung der pflanzlichen Lebensvorgänge zurückzuführen ist. Aldehydkonzz. von 0,001—0,128% stimulierten in der ersten Zeit stets die Assimilation. (Biochem. Ztschr. **176**. 210—24. Berlin, Pharmazeut. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

C. B. Lipman und **J. K. Taylor**, *Stickstoffestlegung durch grüne Pflanzen.* (Proc. Pan-Pacific Science Congress Australia **1923**. 103—08. Sep. — C. **1925**. I. 102.) TRÉ.

Adolf Müller, *Die innere Therapie der Pflanzen.* Vf. bespricht auf 60 Seiten sehr ausführlich die bereits vorhandene Literatur. Zur Beseitigung der *Blattläuse* wurden die abgeschnittenen Zweige in Lsgg. von verd. *A.* gestellt, desgleichen in Lsgg. von *Chloralhydrat.* A. vernichtete in 5%ig. Lsg. die Läuse, ohne den Blättern zu schaden, Chloralhydrat desgleichen, aber die Blätter wurden ebenfalls vernichtet. — An einer Anzahl weiterer Pflanzen wurden Verss. über die innere Therapie der Pflanzen fortgesetzt. Die Stoffe wurden injiziert, oder die abgeschnittenen Zweige in die betreffenden Lsgg. hineingestellt. Es kamen zur Anwendung Lsgg. größerer oder geringerer Verdünnung von *Chininchlorid, Chininsulfat, A., Chloralhydrat,* $CuSO_4$, *kolloidales Cu* in Ggw. von NH_4OH, *kolloidales Ag* in Ggw. von NH_4OH, *kolloidales Hg* ebenfalls in Ggw. von NH_4OH, As_2O_3, *Segetan I* (eine Saatbeize) u. eine Reihe von Gemischen verschiedener Verbb., deren Kation stets Cu u. Hg sind, in mannigfacher Bindung mit verschiedenen anorgan. u. organ. Anionen. Zur Bekämpfung der Blutlaus wurden *Alaun, Chloralhydrat, Nicotinchlorid* u. *Pyridin* in wss. u. alkoh. Lsg. angewandt. Um zu untersuchen, wieviel von den einzelnen Pflanzen vertragen wird, wurden sie mit Lsgg. von H_2SO_4, *HCl*, HNO_3, *NaOH*, $Al_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$, $BaCl_2$, *KCl, NaCl*, $CuSO_4$, *Cu-Acetat, Zn-Acetat*, $HgCl_2$, *A., HCOOH, Chloralhydrat, Eg., Phenol, Pyridin* behandelt. Wie diese Stoffe im einzelnen auf die verschiedenen Teile der Pflanzen wirken, wird ausführlich besprochen u. mit Arbeiten früherer Forscher verglichen. (Ztschr. f. angew. Entomologie **12**. Beiheft Nr. 8. 1—206. Frankfurt a. M.) HAA.

A. Waksman und **H. Heukelekian**, *Cellulosezersetzung durch verschiedene Gruppen der Bodenmikroorganismen.* Vf. studieren die Zers. von Filtrierpapier in reinem Sand, der mit entsprechender Nährlsg. versetzt war, durch Bakterien, Pilze u. Actinomyceten. Tricoderma zersetzte in 42 Tagen 95% der Cellulose, Fusarium in 21 Tagen 36,8%, Penicillium in gleicher Zeit 8,5%, Bacterium fimi in 52 Tagen 29%. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. III. 216—28.) TRÉNEL.

Erik Hägglund und **Truls Rosenqvist**, *Über die Abhängigkeit der alkoholischen Gärung von der Wasserstoffionenkonzentration.* V. (IV. vgl. HÄGGLUND u. AUGUSTSSON, Biochem. Ztschr. **170**. 102; C. **1926**. I. 3342.) Bei der zellfreien Gärung von Glucose durch Hefesaft nach LEBEDEW verläuft der Zuckerabbau zwischen $p_H = 5,5—8$ (Phosphatpuffer) mit prakt. derselben Geschwindigkeit. Die Gärung setzt, ähnlich wie bei der Trockenhefegärung, erst nach 4—6 Stdn. ein. (Biochem. Ztschr. **175**. 293—96. Åbo [Finnland], Chem. Inst. d. Akad.) LOHMANN.

A. Lebedew, *Über die Oxydoreduktase der Hefe.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **166**. 407. **169**. 501; C. **1926**. II. 50. **1926**. I. 3240.) Vf. weist die Existenz der Oxydoreduktase in der Hefe nach, indem er die Entfärbung des Methylenblaus in Ggw. der frischen u. der gekochten Hefe bezw. Hefeauszüge vergleicht. Während das Aufkochen die Wirksamkeit der Hefe vernichtet, bleibt sie noch bei 60° bestehen. Der autolysierte Hefeauszug entfärbt Methylenblau auch nach dem Kochen, wohl weil

er reduzierende Abbauprodd. des Eiweißes enthält, die im frischen Auszug fehlen. Im frischen Auszug sind auch keine Xanthinderivv. enthalten, die nur nach mehrtägigem Stehen der Fl. sich anreichern. Der auf 60° vorerwärmte Auszug vermag auch die *Brenztraubensäure* zu vergären, nicht aber den Rohrzucker u. die Glycerinsäure. Die *Zymase* u. die *Dehydrotase* (das die Glycerin- in die Brenztraubensäure überführende Ferment) sind also von der *Carboxylase* u. Oxydoreduktase verschieden. — Die Wrkg. der Oxydoreduktase wurde auch in Ggw. von Aldehyden (Acet-, Croton-, Glycerin-) untersucht. Auf Zusatz einer Oxydoreduktaselsg. (vgl. SBARSKI u. MICHLIN, Biochem. Ztschr. **155**. 485; C. **1925**. I. 2232) erlangt auch der gekochte Hefesaft die Fähigkeit, Methylenblau zu entfärben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **58**. 184—95.) BIKERMAN.

A. Lebedew, *Trennung der Oxydoredukase vom Zymasekomplex.* I. (Vgl. Biochem. Ztschr. **169**. 501; C. **1926**. I. 3240.) Im Gärungsschema des Vfs. (Ztschr. f. physiol. Ch. **132**. 288; C. **1924**. I. 2610) spielt die Oxydoredukase eine wesentliche Rolle. Man erhält das Enzym, wenn man das in Hefemacerationssaft bei 60—65° koagulierte Eiweiß abfiltriert, in dem keine Gärwrkg. auf Glucose mehr zeigenden Filtrat. Nach Fällung des Filtrates mit $(NH_4)_2SO_4$ übt die Lsg. in Ab- u. Anwesenheit von Acetaldehyd keine Wrkg. auf Methylenblau aus; bei Zusatz von frisch bereitetem Hefekochsaft, der auf Methylenblau an u. für sich wirkungslos ist, findet rasche Entfärbung statt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **156**. 153—58. Moskau, I. Univ.) HESSE.

Hans v. Euler und **Hermann Fink**, *Stickstoffgleichgewicht in Hefezellen.* (Vgl. S. 1427.) Eiweißaufbau u. -abbau wurden mit Hilfe der Best. des Gesamt-N nach KJELDAHL-PREGL, der Best. der Aminosäuren nach SOERENSEN u. VAN SLYKE (welche beiden Methoden gute Übereinstimmung gaben), der Best. des Peptid-N als Differenz zwischen Amino-N vor u. Amino-N nach 6-std. Hydrolyse mit HCl am Wasserbad u. der Best. des *Tryptophans* nach FÜRTH untersucht. Aus den im Original ausführlich wiedergegebenen Resultaten konnten folgende Schlüsse gezogen werden. In Lsgg., welche neben Zucker u. Nährsalzen noch wenigstens eine Aminosäure (Glykokoll oder Alanin) enthalten, nimmt während der Gärung der Gesamt-N der Hefe zu, der der Lsg. ab; es wird also N assimiliert. Bei Gärung in Lsgg. von N-freien Nährsalzen u. einem Gehalt von 3% Glucose wird schon in einem Zeitraum in welchem eine Erschöpfung noch nicht in Betracht kommt, von der Hefe ein Teil des Gesamt-N (etwa 5%) überwiegend als Amino-N an die Lsg. abgegeben; die abgegebene Menge ist bis zu einem gewissen Grade von der Größe der Hefenaussaat abhängig. Es findet also gleichzeitig Aufnahme u. Abgabe von N statt. — In Systemen, in denen Hefe in Ggw. von Glykokoll oder Alanin (u. Nährsalz) gärt, ist die Änderung des Amino-N während u. nach der Gärung nur gering. Im wesentlichen dürfte das Verhältnis von Gesamt-N zu Amino-N konstant sein. Das Verhältnis von Peptid-N zu Gesamt-N ändert sich wenig. Das Verhältnis Amino-N : Peptid-N, welches sich bei der Autolyse im Sinne des Abbaues stark verschiebt, erfährt bei Gärung unter Zellenzuwachs keine Änderung. — Als Ringstickstoff bezeichnen Vff. die Differenz Gesamt-N minus (Amino-N + Peptid-N), d. h. also die durch Säurehydrolyse nicht in Amino-N überführbare Form. Der Gehalt an Ring-N u. an Tryptophan fällt etwas während der Gärung. — Vff. geben folgende vorläufige Arbeitshypothese: Das Eiweiß der im N-Gleichgewicht befindlichen Zellen behält bei Zellteilungen seine ursprüngliche Zus. Bei der N-Assimilation handelt es sich zunächst um Aufnahme von Eiweißkomponenten an das Plasma. — Die Proteine u. auch die einzelnen Proteingruppen der Hefe haben keine einheitliche Zus. — Es werden auch einige orientierende Verss. mit Bac. prodigiosus beschrieben. (Ztschr. f. physiol. Ch. **157**. 222—62. Stockholm, Hochschule.) HESSE.

E_5. Tierphysiologie.

Emil K. Frey und **Heinrich Kraut**, *Über einen von der Niere ausgeschiedenen, die Herztätigkeit anregenden Stoff.* Intravenöse Injektion von 3 ccm Eigenharn bewirkt am Hunde, bei gleichzeitigem Absinken des Blutdrucks, eine verstärkte Herztätigkeit, die am Frank-Petterschen Manometer in einer deutlichen Vergrößerung der Amplitude zum Ausdruck gelangt. Die akt. Substanz zeigt zum Teil gleiches Verh. wie das Urohypothensin von ABELOUS u. BARDIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 142; C. **1909**. II. 844). Es läßt sich wie dieses mit $(NH_4)_2SO_4$ ausfällen u. durch Dialyse reinigen. In einer Ausbeute von 50—80% erhält man es durch Fällung mit Uranylacetat, Zers. des Nd. mit $(NH_4)_2HPO_4$, Entfernung der H_3PO_4 mit Magnesiamischung u. Dialyse. Vom Endpräparat entsprechen dann 2 mg 5 ccm Harn. Eine noch weitere Reinigung erzielt man durch Adsorption an $Al(OH)_3$ u. Elution mit $(NH_4)_2 \cdot HPO_4$. Die Aktivität von 5 ccm Harn war dann in 0,5 mg enthalten. 2-malige Adsorption u. Elution steigert die Aktivität nicht weiter, macht die Substanz jedoch biuretfrei. Blutdruckerniedrigende u. herzakt. Wrkg. bleiben auch am gereinigten Präparat vereinigt. Mit dem Vasodilatin POPIELSKIS ist die Substanz nicht ident. Die herzakt. Substanz bildet gelatineähnliche gelbliche Massen, ll. in W., unl. in organ. Lösungsmm., fällbar mit 90%ig. A., Uranylacetat, Bleiacetat u. Phosphorwolframsäure. Durch Pergamentpapier ist sie nicht dialysierbar, nicht kochbeständig. 2%ig. HCl inaktiviert rasch, 3%ig. Soda läßt die Wirksamkeit mehrere Stdn. unverändert, NaOH vernichtet sie rasch. Die reineren Präparate sind frei von Nucleinbasen, Harnstoff, Harnsäure, Kreatinin, Harnindican, Indol u. Skatol, sowie von den meisten Eiweißrkk. Die Diazork. blieb positiv. Mit Histamin ist die Substanz jedoch nicht ident., obschon letzteres eine ähnliche, wenn auch erheblich stärkere Herztätigkeit besitzt. Die Elementaranalyse eines gereinigten Präparates gab: C 43,0%, H 8,2%, N 4,3%. Das akt. Prinzip des Harns wird der Niere wahrscheinlich durch das Blut zugeführt. Es läßt sich aus letzterem nach ähnlichem Verf. isolieren, wenn auch in weniger reinem Zustande als aus dem Harn. 60 ccm Blut enthalten ebenso viel Herzstoff wie 5 ccm Harn. Die reinste aus dem Blute isolierte Substanz zeigte in 140 mg die Aktivität von 0,5 mg reinstem Harnpräparat. Der Herzstoff ist mit dem Vasodilatin POPIELSKIS nicht ident. Er wirkt nicht gerinnungshemmend. Die Extrakte aus Leber, Niere u. Milz rufen ebenfalls eine vermehrte Herztätigkeit hervor. Es wird vermutet, daß dieser Stoff von den Organen in die Blutbahn abgegeben wird u. ein den Kreislauf regulierendes *Hormon* darstellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **157**. 32—61. München, Univ. u Bayer. Akad. d. Wiss.) GUGGENHEIM.

W. Iljin, *Über das Verhalten des tierischen Organismus bei pankreatischem Diabetes zu einigen Arten von Kohlenhydraten.* I. Mitt. *Versuche mit Einführung von Glykogen.* Beim pankreasdiabet. Tier verursacht *Glykogen* genau so wie *Glucose* Zuckerausscheidung. Das Pankreashormon ist zur Verarbeitung des Glykogens notwendig. Glykogen hat die Bedeutung einer Vorrats- u. Ablagerungsform von Kohlenhydrat. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **52**. 24—32. Leningrad, Inst. f. experiment. Patholog.) GESENIUS.

Raymond-Hamet, *Über die Umkehrung der normalen Wirkung des Adrenalins.* Da das gefäßerweiternde *Yohimbin* die Gefäßwrkg. des Adrenalins gleichfalls umkehrt, (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 2074 [1925]) kann die Ansicht von CANNON u. LYMAN (Amer. Journ. Physiol. **31**. 376; C. **1913**. I. 1779), daß die entsprechende Wrkg. der *Mutterkornalkaloide* der durch sie erzeugten Gefäßhypertonie zuzuschreiben sei, nicht stimmen. Beim mit Chloralosan behandelten Hunde erhält man mit Yohimbin stets die Umkehrung der Wrkg. von schwachen Adrenalindosen, mit *Ergotamin*, dem wirksamsten der Mutterkornalkaloide, häufig nicht. Die Umkehrung durch dieses zeigt sich um so deutlicher, je höher die Adrenalindosis ist, während sie dann durch

Yohimbin oft nicht mehr vollständig erfolgt. Schließlich geht mit der Umkehrung der Gefäßwrkg. durch Yohimbin keine Änderung der n. beschleunigenden Herzwrkg. des Adrenalins einher, die nach DALE (Journ. of Physiol. **34**. 176; C. **1906**. II. 141) durch die Mutterkornalkaloide beseitigt werden kann. Die unter dem Einfluß dieser meist noch, unter Yohimbin gewöhnlich nicht auftretende vorübergehende Hypertension durch Adrenalin dürfte also auch nicht, wie DALE annimmt, durch Fortdauer der herzbeschleunigenden Wrkg. in diesen Fällen zu erklären sein. (C. r. d.l'Acad. des sciences **183**. 485—86.) SPIEGEL.

Sabato Visco, *Über das Verhalten des Leberglykogens bei hungernden, mit Insulin behandelten Tieren.* Nach diesen Unterss. an Kaninchen unter gleichmäßigen Bedingungen von Rasse, Gewicht u. Geschlecht verringert die Anwendung von Insulin während Hungerns bis zu 5 Tagen die Gewichtsabnahme, wobei die Leber u. die Milz der behandelten Tiere (I) größeres Gewicht zeigen als die der nichtbehandelten (II), bei den anderen Organen weniger konstante u. weit weniger bemerkenswerte Differenzen auftreten. Aus den Lebern von I wurden 1,10—1,90% Glykogen gewonnen, aus denen von II höchstens 0,521%. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **4**. 153—60. Roma, Ist. di Chim. fisiol.) SPIEGEL.

G. Vercellana, *Die Wirkung des Insulins bei Tauben und bei Meerschweinchen bei Avitaminosen.* Im Gegensatze zu CHAHOVITCH (C. r. soc. de biologie **93**. 652. 1333; C. **1926**. I. 157. 2112) fand Vf. bei seinen Verss. an n. ernährten u. durch Fütterung mit geschliffenem Reis beriberikranken Tauben keinen Unterschied in der Wrkg. des Insulins. Dagegen macht sich bei Meerschweinchen in skorbut. Avitaminose der schädliche Einfluß des Insulins erheblich stärker geltend als bei n. ernährten. (Annali d'Igiene **36**. 575—80. Parma, R. Univ.) SPIEGEL.

Fritz Laquer, *Das Insulin. Einiges über seine Eigenschaften und die Darstellung im Großen.* (Vgl. S. 1885.) Das krystallin. *Insulin* von ABEL enthält pro 1 mg 100 bis 120 Einheiten. Es gibt alle Rkk. der Eiweißkörper u. ist zehnmal so wirksam wie die stärksten Handelspräparate. — Je reiner das Insulin, um so kürzer hält es sich wirksam in Lsg. — Anfangs brauchte man zur Herst. einer Flasche Insulin mit 20 Einheiten pro ccm etwa 5 kg Pankreas. Heute liefert 1 kg 4—6 Flaschen von 3-facher Stärke wie anfangs. Die Ausbeute ist um das 60-fache größer geworden. — 100 Einheiten kosteten 1923: 30 Mark, heute dreimal so wirksam 3—4 Mark. Immerhin kostet eine Dauerbehandlung täglich 1—2 Mark. — Insulin wirkt nur subcutan oder intravenös. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 1051—53. Nymwegen.) F. MÜLLER.

E. J. Lesser, *Über den Angriffspunkt des Insulins. Bemerkung zu der Abhandlung von E. Frank, M. Nothmann und A. Wagner.* (Vgl. FRANK, NOTHMANN u. WAGNER, S. 446.) Polemik auf Grund von Literaturangaben ohne eigene Tatsachen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **111**. 301—03. Mannheim.) WOLFF.

E. Frank, M. Nothmann und **A. Wagner**, *Entgegnung zu den vorstehenden Bemerkungen von E. J. Lesser.* Entgegnung . Zurückweisung der Angriffe von LESSER (vgl. vorst. Ref.) (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **111**. 304. Breslau, Med. Klin.) WO.

D. Adlersberg und **M. Taubenhaus**, *Über das Verhalten der Ammoniak-Muttersubstanz im Blute und deren Bedeutung bei der Neutralitätsregulation.* Der Gehalt des Blutes an Ammoniakmuttersubstanz (AMS) ist bei n. Menschen prakt. konstant u. läßt sich weder durch kurzdauernde einseitige Ernährung, noch durch kurzdauernde Muskelarbeit verändern. Mäßige, exogen bedingte Acidose bezw. Alkalose haben keinen Einfluß auf den Gehalt des Blutes an AMS. Erst bei hochgradiger Übersäuerung des Organismus steigt der Gehalt des Blutes an präformiertem Ammoniak sehr beträchtlich, während die Erhöhung der AMS sich in geringeren Grenzen bewegt. Umgekehrt bei Zufuhr großer Alkalidosen im Tierverss. Intravenös zugeführtes $(NH_4)_2HPO_4$ verschwindet in kürzester Zeit aus der Blutbahn. Bei endogen bedingter Acidose auch mäßigen Grades (Ketonkörperacidose bei kohlenhydratfreier Kost) findet

sich stets deutliche Herabsetzung der AMS im Blute. Krankheitszustände, die zu vermehrter NH_4-Ausscheidung im Harn führen, zeigen Herabsetzung der AMS im Blute. Die tiefsten Werte zeigen Lebererkrankungen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **113.** 1—39. Wien, I. med. Univ.-Klinik.) WOLFF.

A. Mjassnikow, *Über den Einfluß der Aderlaß- und Pyrodinanämie und der Splenektomie auf den Blut-Cholesteringehalt des Kaninchens.* Nach Aderlaß ist beim Kaninchen die Cholesterinämie zunächst herabgesetzt, während sich nach 3—4 Tagen Hypercholesterinämie von ca. 1-wöchentl. Dauer entwickelt. *Pyrodin*anämie führt ebenfalls zu Hypercholesterinämie, wobei der Cholesteringehalt der Nebennieren sinkt. Ebenso steigt nach Milzexstirpation der Cholesteringehalt des Blutes. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **52.** 171—79. Leningrad, Med. Inst.) GESENIUS.

Ernst Witebsky, *Über die Antigenfunktion der alkohollöslichen Bestandteile menschlicher Blutkörperchen verschiedener Gruppen.* I. Mitt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **48.** 369—96. Heidelberg, Inst. f. exp. Krebsforsch.) SPIEGEL.

Hans Biberstein, *Beiträge zur passiven Übertragung der Überempfindlichkeit gegen chemisch bekannte Stoffe.* Übertragung von Überempfindlichkeit auf intracutanem Wege (Methode PRAUSNITZ-KÜSTNER) gelang in einer Reihe von Fällen gegenüber *Hg, Salvarsan, Bi, Pyramidon,* vielleicht auch *Ursol,* nicht gegenüber *As, CH_2O, J, KJ, Aspirin, Phenacetin, Primel* u. *Knoblauch.* Einzelheiten u. theoret. Erörterungen vgl. im Original. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **48.** 297—368. Breslau, Univ.) SPIEGEL.

F. V. von Hahn, *Erwiderung auf die Bemerkungen H. Bechholds „Über die Kolloidchemie des Harnes".* Zu den Bemerkungen von BECHHOLD (S. 1762) meint Vf., daß man eine durch orale Wasserzufuhr verursachte Verd. des Harns nicht mit einer Verd. in vitro gleichsetzen kann. Verd. auf das gleiche D. gibt nicht immer gleiche Oberflächenspannung. — Den Tagesturnus der Ausscheidung der „Stalagmone" fand Vf. entgegen BECHHOLD u. ZANDRÉN von Tag zu Tag verschieden. (Kolloid-Ztschr. **39.** 329. Neapel, Zoolog. Station.) LASCH.

Anna Drzewina und **Georges Bohn**, *Die Wirkung metallischen Silbers auf Sperma und Larven vom Seeigel.* In silbernen Gefäßen verliert Sperma des Seeigels schnell seine Befruchtungsfähigkeit. Die Frage, welcher Art diese Wrkg. des metall. Ag ist, scheint nach Verss. an Larven zugunsten einer elektr. oder Oberflächenwrkg. entscheidbar. Wenn man solche in ein flaches Ag-Gefäß bringt, werden sie in 5—10 Min. gelähmt u. verfallen alsbald der Cytolyse, auch wenn man sie sofort wieder in n. Meerwasser überträgt; mit W., das kürzere oder längere Zeit in den gleichen Ag-Gefäßen gestanden hatte, wurde keine Wrkg. erreicht. — Vff. haben den Einfluß von metall. Ag auch auf verschiedene andere Organismen untersucht. Viele zeigten sich, wenigstens innerhalb 24 Stdn., widerstandsfähig. Bei gewisen Süßwasseralgen (Stylonychia) machte sich der schädliche Einfluß nach 2 Stdn. geltend, beim Flimmerepithel der Kiemenöffnungen von Miesmuscheln erst nach ca. 6 Stdn. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182.** 1651 bis 1652.) SPIEGEL.

Robert Gesell und **Alrick B. Hertzman**, *Die Regulation der Atmung.* III. *Eine Methode der dauernden Registrierung der Reaktion angewendet auf das zirkulierende Blut und andere Körperflüssigkeiten.* (II. vgl. MC GINTY u. GESELL, Amer. Journ. Physiol. **75.** 70; C. **1926.** I. 3609.) Bei Hunden, deren Blut durch *Heparin* ungerinnbar gemacht war, wurde eine MnO_2-Elektrode mittels Kanüle in den Blutstrom eingeführt. Registriert wurde an einem Potentiometer u. graph. aufgezeichnet. Die Schwankungen in p_H bei Einatmung von CO_2, bei O_2-Mangel, nach Na_2CO_3- oder NH_4Cl- oder Milchsäurezufuhr, oder bei Erstickung entsprachen den Erwartungen. Nur bei KCN-Vergiftung fanden Vff. Unterschiede gegenüber Messungen mit andersartigen Elektroden. (Amer. Journ. Physiol. **78.** 206—23. Michigan.) F. MÜLLER.

Emil Abderhalden und **Ernst Wertheimer**, *Ernährung und Zellfunktion.* IV. Mitt. (III. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **209**. 611; C. **1926**. I. 714.) Sauer ernährte Kaninchen zeigen nach künstlichen Knochenbrüchen eine deutlich bessere Knochenheilung als alkal. ernährte. Letztere reagieren auf Licht der Hg-Dampflampe mit Sinken des anorgan. u. organ. Serum-P; sauer ernährte zeigen gar keine Veränderung oder sogar Steigerung im Serum-P. Die Lichtwrkg. kann also von der Ernährung eines Tieres abhängig sein. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **213**. 321—27.) P. WOLFF.

Emil Abderhalden und **Ernst Wertheimer**, *Ernährung und Inkretwirkungen.* VI. Mitt. *Thyroxinwirkung bei Verfütterung verschieden zusammengesetzter Nahrung.* (V. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **207**. 222; C. **1925**. I. 2087.) Die Art der Ernährung ist für die Wrkg. des Schilddrüseninkrets auf den Stoffwechsel von ausschlaggebender Bedeutung. Ratten zeigen bei kohlenhydratreicher u. eiweißarmer (Körner-) Kost eine verhältnismäßig geringe, rasch abklingende Steigerung des Gaswechsels, dagegen eine sehr starke, längere Zeit anhaltende bei Fleischkost, bei Fettkost etwa eine Mittelstellung, mehr nach der Kurve bei Eiweißkost neigend. Prodd. des Eiweißstoffwechsels dürften für die Regulierung der Schilddrüsenwrkg. von großer Bedeutung sein. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **213**. 328—35. Halle, Physiol. Inst.) P. WOLFF.

R. Mc Carrison, *Die Wirkung exzessiver Kalkfütterung auf die Schilddrüse und die Gegenwirkung von Jod.* Die Schilddrüse von Tauben wächst bei übermäßiger Ca-Fütterung bei einigen Individuen um 50% in $8^1/_2$ Monaten, u. zwar sammelt sich übermäßig viel Kolloidmaterial an; keine Hyperplasie des Organs. Der Ca-Zufuhr etwa entsprechende Beigabe von Lugolscher Lsg. zum Futter verhinderte obige Wrkg. Eine ausgeglichene Ca- + J-Zufuhr erscheint notwendig für die n. Speicherung u. Resorption des Schilddrüsenkolloids. Diese Beobachtungen erscheinen wichtig für die Pathogenese des menschlichen Kolloidkropfes. (Indian Journ. Medical Research 13. 817—22. Coonoor, PASTEUR-Inst.) WOLFF.

Junichi Ozaki, *Über den Nährwert synthetischer Fette, die Oxyfettsäuren enthalten.* Vf. stellt nach seiner früher (vgl. S. 2192) angegebenen Methode die Tryglyceride von Oxyfettsäuren dar u. prüft auch wie früher deren Nährwert. Lactin, Dioxyundecylin, Dioxy- u. Trioxystearin ließen sich mit Twitchells Reagens nicht gewinnen, da Zers. eintrat, weshalb die Säuren acetyliert u. dann in die acetylierten Glyceride übergeführt wurden. Außer den synthet. Fetten wurden auch die Mischungen von *Glycerin* (I) mit der Fettsäure verfüttert, wie auch Ricinolein, Acetylricinolein, u. Ricinelaidin. — Die Wachstumszunahme durch Zufügen von 5% eines jeden Fettes zur Grundnahrung in g betrug bei: *Acetylricinolein* 13,5, *Ricinolein* 4,5, *Diacetoxystearin* 4,5, *α-Oxystearin* 3, *12-Oxystearin* (durch Hydrieren von Ricinolein) 2,5, *α-Oxypalmitin* 2, *Milchsäure* u. I 1,5, *Trioxystearinsäure* u. I 1,5, *Monolactin* 1, *Dioxyundecylsäure* u. I 1, während *Triacetoxystearin, Dioxystearinsäure* u. I, *Diacetoxyundecylin, α-Oxyheptylin, α-Oxymyristin* u. *Ricinelaidin* unwirksam oder schädlich waren. — Zufügen von 10% Fett ergab: Acetylricinolein 58,5, 12-Oxystearin 24,5, Dioxystearinsäure u. I 19, Monolactin 19, Diacetoxystearin 18,5, α-Oxystearin 17, *α-Oxystearinsäure* u. I 7, α-Oxypalmitin 4, Ricinolein 3, während alle übrigen Körper der ersten Versuchsreihe sich als unwirksam oder schädlich erwiesen. — 20% Zugabe an Fett lieferte:: Acetylricinolein 63, Dioxystearinsäure u. I 18, 12-Oxystearin 16,5, Diacetoxystearin 4,5 u. α-Oxystearin 2,5 g Wachstumszunahme. — Der Nährwert der Oxyfettsäuren enthaltenden Fette hängt also stark ab von der Stellung der Oxygruppe im Mol., wie die Werte für α-Oxy- u. 12-Oxystearin zeigen. Die schädliche Wrkg. einiger α-Oxysäuren nimmt mit steigendem Mol.-Gew. ab. So sind α-Oxyheptylin u. α-Oxymyristin stärker giftig als α-Oxypalmitin u. α-Oxystearin. (Proc. Imp. Acad. Tokyo **2**. 341—44. Tokyo, Imp. Univ., Fac. of Agric.) BEHRLE.

Bice Neppi, *Neue Ausblicke des Vitaminproblems.* Sammelbericht über Ursprung, Einteilung, Wrkg. u. Wertbest. der Vitamine mit besonderer Berücksichtigung

der Auswahl der Nahrungsmittel. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8.** 432—37. Mailand.) Grimme.

H. A. Mattill und **M. M. Clayton**, *Vitamin E und die Reproduzierbarkeit von synthetischer und Milchdiät.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. **61.** 729; C. **1925.** I. 249.) An 150 Tieren, die mit verschiedenen Nahrungsgemischen ernährt wurden, wurde gezeigt, daß Vitamin E ein für die Fortpflanzungsfähigkeit männlicher Ratten unentbehrlicher Zusatzstoff ist. Wie in den früheren Verss., wurde auch diesmal gefunden, daß nach Überschreitung von 90—150 Tagen ohne Vitamin E nur in seltenen Fällen die degenerierten Hoden durch Vitamin E wieder zu n. Funktion gebracht wurden. Das Gewicht der Hoden ist ein Maß für die Größe der Degeneration; Hoden mit weniger als 70% des aus dem Körpergewicht berechneten Hodengewichtes sind selten noch in n. Funktion. Die Degeneration trifft nicht beide Hoden stets in gleicher Weise, so daß die histolog. Unters. der einen Drüse keine Schlüsse auf die Beschaffenheit der anderen erlaubt. — Die früher an weiblichen Tieren beobachteten Erscheinungen der Sterilität wurden auch bei Mangel an Vitamin E beobachtet u. konnten durch Verabreichen von Vitamin E beseitigt werden. Je größer die verabreichte Menge des Vitamins ist, desto schneller u. größer ist die Wrkg. Eine Beziehung zwischen Vitamin E u. Lactation wurde nicht gefunden, wenn bei Verabreichen von Casein, Hefe, Lebertran, Salzen u. Stärke wechselnde Mengen von Weizenkeimöl gegeben wurden; Weizenkeime an Stelle des Öles bewirkten eine geringe Erhöhung der Lactation. Hefe enthält kein Vitamin E. — Die Wrkg. von Vitamin E auf weibliche Tiere ist abhängig vom Fettgehalt der Nahrung. — Milch enthält mehr Vitamin E als bisher angenommen wurde. (Journ. Biol. Chem. **68.** 665—85. New York, Univ. of Rochester.) Hesse.

Franz Groebbels, *Untersuchungen über den Stoffwechsel von Igel und Maulwurf.* (Pflügers Arch. d. Physiol. **213.** 407—18. Hamburg, Univ.) P. Wolff.

N. Messerle, *Der Einfluß von Cyanwasserstoff auf den Gaswechsel von Tauben.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **149.** 103; C. **1926.** I. 975.) Bei chron. HCN-Einw. sinkt die CO_2-Ausscheidung anfangs rasch, dann langsamer bis auf $<$ die Hälfte des n. Wertes. Wird die HCN-Zufuhr unterbrochen, so steigt die CO_2-Ausscheidung wieder an. Mit Fortschreiten des Vers. bleibt die ausgeschiedene CO_2-Menge während dieser Erholungspause im Vergleich zum n. Ausgangswert immer mehr zurück. Als Folge der chron. HCN-Vergiftung sinkt die Atemfrequenz von 70—60 auf 12—11 Atemzüge pro Min. Die Temp. fällt fortschreitend bis um $> 2^0$. Bisweilen treten Reizerscheinungen wie nach akuten HCN-Gaben u. bei der Vogelberiberi auf. (Pflügers Arch. d. Physiol. **213.** 419—26. Zürich, Physiol. Inst.) P. Wolff.

Ernst Wertheimer, *Stoffwechselregulationen.* I. *Regulation des Fettstoffwechsels. Die zentrale Regulierung der Fettmobilisierung.* II. *Die inkretorische Regulierung der Fettmobilisierung.* III. *Der nervöse und inkretorische Einfluß auf die Umwandlung von Fett in der Leber.* IV. *Die inkretorische Beeinflussung der Umwandlung von Fett in Kohlenhydrate in der Leber.* I. Die Mobilisierung der Fettdepots u. damit auch die Folgeerscheinungen (Fettleber usw.) sind in erster Linie vom Zentralnervensystem abhängig. II. *Insulin* hemmt in allen Fällen die Fettmobilisierung (Beispiel: *Phlorrhizin*behandlung), u. zwar bei starker Dosierung vollkommen. Das Fett kommt nicht mehr zur Wanderung, es bildet sich keine Fettleber mehr aus. *Adrenalin* hemmt die Fettumlagerung nur bei starker Dosierung, u. zwar niemals vollkommen. Bei Mengen, die keine deutliche Hyperglucoplasmie hervorrufen, tritt diese Hemmung nicht ein. III. Nach Durchschneidung des oberen Brustmarks oder der Lebervenen, die mit der Leberarterie nach der Leberpforte ziehen, tritt Fettschwund u. zugleich *Glykogen*vermehrung in der Leber ein. *Insulin* beschleunigt die Umwandlung des Fettes in der Leber zugleich mit Glykogenvermehrung. Auch Adrenalin fördert die Fettumbildung unter B. neuer Kohlenhydrate. IV. Hunde mit kohlenhydratarmer u.

fettreicher Leber (durch Phlorrhizinvorperiode) sind gegen Insulin bedeutend weniger empfindlich als Hunde, die während der gleichen Vorperiode nur gehungert hatten oder bis zur Insulinperiode n. ernährt waren. Typ. ist besonders der Unterschied in der Blutzuckerkurve. Hunde mit derartiger Phlorrhizinfettleber reagieren auch auf Adrenalin mit viel stärkerer u. nachhaltigerer Hyperglucoplasmie u. Allgemeinrk. als Kontrolltiere. Bei der Adrenalinwrkg. kommt es somit nicht allein u. nicht hauptsächlich auf den Glykogenbestand der Leber an, sondern auf weitere Bedingungen, die das Adrenalin am Orte seiner Wrkg. antrifft, namentlich den Fettgehalt u. das Säurebasegleichgewicht. Wahrscheinlich wird die Umwandlung von Fett in Kohlenhydrate durch Adrenalin stark beschleunigt. Vermutlich greifen Insulin u. Adrenalin bei ihrer Wrkg. auf die Beziehung Fett-Kohlenhydrat an verschiedenen Stellen an. Durch Veränderung des Säurenbasenhaushalts im Sinne einer Acidose können zahlreiche Beobachtungen erklärt werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **213**. 262—79. 280—86. 287—97. 298—320. Halle a. S., Physiol. Inst.) P. WOLFF.

A. J. Kluyver und **A. P. Struyk**, *Die Rolle der Phosphate bei der Zuckerdissimilation.* Die Vff. dehnen ihre Hypothese über die Rolle der Phosphate bei der alkoh. Zuckergärung (vgl. S. 443) auf Grund der Mitt. von MEYERHOF (vgl. S. 1763) auch auf die Zuckerdissimilation bei der Muskelkontraktion aus. Hexosediphosphorsäure soll sich aus triosephosphorsaurem Ester durch eine Art Acetoinkondensation bilden können. (Naturwissenschaften **14**. 882—83. Delft, Techn. Hochsch.) LOHMANN.

S. Edlbacher, *Zur Kenntnis des intermediären Stoffwechsels des Histidins.* I. Mitt. Eine Lsg. von Histidin wird durch Leberbrei u. Leberglycerinextrakt fermentativ unter starker NH_3-B. zersetzt. Die optimale Spaltung vollzieht sich bei $p_H = 9{,}0$. Die Rk. findet noch bei $p_H = 5$ statt, jedoch nicht mehr bei $p_H = 2$. Das histidinspaltende Ferment ist gegen Temperaturen von 50° beständig. Erhitzen auf 70° bewirkt eine weitgehende Schädigung. 10 Min. langes Erhitzen auf 90° inaktiviert vollständig. Das histidinspaltende Ferment findet sich in der Leber von Hunden, Meerschweinchen, Kaninchen, Gänsen, Hühnern u. Fröschen, fehlt jedoch in den anderen Organen dieser Tiere. Das Ferment bildet mit Glykokoll, Alanin, Leucin u. Glutaminsäure kein NH_3. Das histidinspaltende Ferment, die *Histidase*, ist voraussichtlich nicht ident. mit der Arginase, da die arginasereiche Vogelniere Histidin nicht spaltet, wohl aber die arginasearme Vogelleber. Unter der Einw. der Histidase werden 58—62% des im Histidin enthaltenen N als NH_3 abgespalten. Unverändertes Histidin konnte wieder gefunden werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **157**. 106—14. Heidelberg, Physiol. Inst.) GUGGENHEIM.

Gerhardt Katsch und **Grete Stern**, *Zur Theorie der alkaptonurischen Stoffwechselstörung.* Für die Umwandlung von *Tyrosin* in *Homogentisinsäure* ist eine Wanderung der Seitenkette notwendig. Es scheint aber, daß die Annahme eines mehrgleisigen Abbaus, die ein wählendes Mehrbelasten bald des einen, bald des anderen Weges gestattet, besser für biolog. Verhältnisse u. die vorauszusetzende Schmiegsamkeit der Intermediärvorgänge paßt als eine starre Eingleisigkeit des Abbaumechanismus. In Übereinstimmung mit GROSS (Biochem. Ztschr. **61**. 163) fanden Vff. ein verschiedenes Verh. des n. u. des Alkaptonurikerserums zu einer beigefügten Lsg. von Homogentisinsäure, insofern sie aus n. menschlichem u. Tierserum verschwindet, während im Alkaptonurikerserum die zugefügte Homogentisinsäure noch nach 24-std. Stehen im Brutschrank unverändert quantitativ nachweisbar ist. Jedoch ist die Annahme von GROSS, daß hierbei ein Ferment tätig sei bezw. fehle, irrig. Das Verschwinden eines Teils der Homogentisinsäure beim Zusammenbringen mit Serum beruht vielmehr auf einfacher Oxydation durch O_2 der Luft. Es ist kein fermentativer Vorgang. Auch bei saurer Rk. wird die Homogentisinsäure leicht oxydiert. Es bildet sich ein bisher unbekanntes (im Gegensatz zu den länger beschriebenen farbigen Oxydationsprodd.) farbloses Prod. (*Oxyalkapton*). In Alkaptonurikerserum wird Homogentisinsäure tat-

sächlich nicht oxydiert. Der dabei anzunehmende eigenartige Hemmungskörper ist nach Enteiweißung des Serums im Filtrat anwesend. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **151**. 329—49. Frankfurt a. M., Med. Klin.) P. WOLFF.

J. Petrow, *Über die Retention einiger Vitalfarbstoffe und Aufschwemmungen in den isolierten Organen.* Durchspülungsverss. mit Farbstoffen (*Tusche, Carmin, Trypanblau*) an isolierten Organen erlauben keine Schlüsse auf das Verh. des lebenden Organs. Die einzelnen Organe adsorbieren verschieden stark. Beeinflussend kommen besonders Permeabilitätsgrad der Gefäßwandungen u. kolloidale Beschaffenheit der Spülfl. in Frage. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **52**. 1—13. Leningrad, Milit.-med. Akad.) GESENIUS.

Hans Handovsky, *Über die Bedeutung der physikalischen Chemie für die Therapie.* Übersichtsreferat nach einem Vortrage. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1633—35. Göttingen.) FRANK.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie.* (*Januar bis März 1926.*) (Zentralblatt f. inn. Med. **47**. 529—38. 553—74. Bonn.) WOLFF.

I. W. Samson und **Hertha Götz**, *Körpereiweiß und Arzneimittelallergie.* Meerschweinchen werden durch Vorbehandlung mit Eigenblut-*Pyramidon*gemisch gegen diese Mischung wie auch gegen reines Pyramidon überempfindlich. Vorbehandlung u. Reinjektion von reinem Pyramidon erzeugt ebensowenig Allergie wie der gleiche Vers. mit Citratblut. Vorbehandlung mit wss. Pyramidonlsg. erzeugt Anaphylaxie für intravenöse Reinjektionen mit Eigenblut-Pyramidongemisch, während ohne Vorbehandlung keine Erscheinungen auftreten. Bei Steigerung der Pyramidondosen verwischen tox. Erscheinungen die Allergie. Eiweiß wie Serum sind an der Fixierung des Pyramidons beteiligt. Die Blutkörperchen reißen in vitro aus einer Pyramidon-NaCl-Lsg. Pyramidon an sich, so daß die Eisenchloridrk. schwindet; ein mit einer bestimmten Menge Pyramidon versetztes Serum liefert ein pyramidonfreies Ultrafiltrat. Wahrscheinlich kommen alle diese Arzneimittelallergien durch Fixierung des Mittels an das Körpereiweiß zustande. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **52**. 121 bis 139. Berlin, II. Med. Klinik u. Univ.-Kinderklinik.) GESENIUS.

Georg Sándor, *Vergleichende Untersuchungen an den Froschgefäßen mit besonderer Berücksichtigung des Gehirns.* Bei mkr. Beobachtung der Hirnbasisgefäße u. anderer Gefäßbezirke an der Zunge, an Ober- u. Unterschenkel zeigte sich, daß die Arterien u. Capillaren von *Adrenalin, Pituglandol, Cocain, A.* verengert, von *Chloralhydrat, NaBr* erweitert werden. *Na-Salicylat* verengert die Arterien u. erweitert die Capillaren; *Coffein* u. *Antipyrin* wirken umgekehrt. Konzz. Lsgg. von Hypophysenhinterlappenextrakt wirken stärker konstriktor. als Adrenalinlsgg., beide schwächer als starke Lsgg. von Cocain, A., Na-Salicylat. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **213**. 492—510. Wien, Physiol. Inst.) P. WOLFF.

Emil Abderhalden und **E. S. London**, *Versuche über das Verhalten von Aminosäuren und von Saccharose nach direkter Einführung in die Blutbahn und nach Einführung in den Darmkanal.* Bei angiostomierten Hunden zeigte sich, daß nach Zufuhr von rac. Aminosäuren (*d,l-Valin* u. *d,l-Leucin*) in das Blutgefäßsystem sich in der Lymphe des Ductus thoracicus die in der Natur nicht vorkommende opt.-akt. Komponente nachweisen läßt. Nach Eiweißverdauung ließen sich im Chylus des Ductus Aminosäuren nachweisen; wurden bestimmte davon per os oder durch eine Darmfistel zugeführt (*l-Tyrosin, l-Leucin, d,l-Leucin, d-Valin, d,l-Valin, d-Alanin, l-Alanin, d,l-Alanin, Glykokoll*), dann waren sie im Inhalt des Ductus nachweisbar. Ein Teil der resorbierten Aminosäuren schlägt also den Lymphweg ein. Intravenös eingespritztes l-Tyrosin ist im Blutgefäßsystem in geringer Menge unverändert feststellbar, wenn es nicht Gelegenheit hatte, die Leber zu passieren. Im Lebervenenblut fanden sich Prodd., die für erfolgten Abbau von Tyrosin sprachen. Es konnten phenolartige Substanzen isoliert werden, offenbar gepaarte Verbb., ferner konnte mit größter Wahr-

scheinlichkeit *p-Oxyphenylmilchsäure* festgestellt werden. In den Darmkanal eingebrachte Saccharose u. Lactose ließen sich im Pferdeblut nicht nachweisen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **212**. 735—40. Halle, Leningrad, Univv.) WOLFF.

Fritz Lasch und **Siegmund Brügel**, *Über die Steigerung der peroralen Traubenzuckerresorption durch Saponin.* Als Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. S. 1877) wurde auch bei peroraler Zufuhr bei Kaninchen, Hunden u. Menschen eine resorptionsfördernde Wrkg. von Saponin auf Traubenzuckerlsgg. festgestellt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **116**. 7—14. Wien, Univ. Pharmakol. Inst.) K. BÖRNSTEIN.

R. Wasicky, *Neueres über Saponine.* Eine qualitativ gleichartige Wrkg. aller Saponine besteht nicht. Kleinste sonst indifferente Dosen erhöhen die Wrkg. von *Strophanthin* auf das 30-fache, von *Digitalis* auf das 50-fache, was auf Erhöhung der Resorption zurückgeführt wird. *Insulin* wirkt mit Saponin eingenommen wie parenteral verabreichtes. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 1095. Wien.) ROJAHN.

I. L. P. Spohr, *Die Milchsäurefermente: eine therapeutische Lüge!* Vf. wendet sich gegen die Annahme, daß durch künstliche Zuführung von Milchsäurefermenten die Darmflora günstig verändert werde. (Giorn. Farm. Chim. **75**. 240—43.) GR.

Emil Bürgi, *Über das Veramon und meine Kombinationsregel.* (Vgl. S. 1880.) Vf. sieht im *Veramon*, der Kombination aus Veronal u. Pyramidon, kein gutes Beispiel weder für, noch gegen sein Kombinationsgesetz, weil der potenzierte Effekt sowie die Ungleichheit der Angriffspunkte der Komponenten des Veramons höchstens möglich, aber nicht bewiesen sind. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1645—46. Bern.) FRANK.

Rudolf Mansbacher, *Klinische Beobachtungen über Phanodorm.* Das *Phanodorm* (I. G. Farbenindustrie) wird als Schlafmittel, auch als Antiepileptikum bei Epileptikern, günstig beurteilt. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1650—51. Lankwitz, Krankenh.) FRANK.

L. Velluz, *Beitrag zum Studium der Narkose. Über den Teilungskoeffizienten der Hypnotica zwischen Wasser und den organischen Lösungsmitteln, besonders den Äthylenbindungen besitzenden Lösungsmitteln.* (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 751—64. Lyon, Fac. de méd. — C. **1926**. II. 1067.) SPIEGEL.

Katharina Hecht, *Untersuchungen über Konzentration und Wirkung der Narkotica am isolierten Darm.* Die Frage, ob die Narkose der sicher nervös bedingten Reizerzeugung am Darm im Gegensatz zur Narkose der Muskulatur dem Alles- oder Nichtsgesetz folgt, ist mit einer gewissen Beschränkung, allerdings mit großer Wahrscheinlichkeit zu bejahen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **113**. 321—28. Pécs, Univ.) WOLFF.

W. E. Engelhardt, *Die Schlafmittel der neueren Zeit.* Zusammenfassung. (Zeitschr. für mediz. Chemie **4**. 71. Berlin.) ROJAHN.

Ernst Petzal, *Erfahrungen mit Salyrgan. Salyrgan* (Herst. Höchst), eine komplexe Hg-Verb. des Salicyl-Allylamid-O-essigsauren Na, stellt ein hochwertiges Diureticum dar, das seiner geringen Giftigkeit wegen dem *Novasurol* unbedingt vorzuziehen ist. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1651—52. Breslau, Krankenh. Allerheiligen.) FRANK.

A. Alivisatos und **Fernand Mercier**, *Die Wirkung von Krystallviolett auf den Herzgefäßapparat des Hundes.* Aus den angeführten Beobachtungen ergibt sich eine digitalisartige Wrkg. des Krystallvioletts auf das Herz. Es wirkt anregend auf den Pneumogastricus u. hat daneben eine eigene Wrkg. auf das Myocard, die sich in Steigerung des Tonus u. der Energie äußert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1642 bis 1644.) SPIEGEL.

A. Durand, *Erfahrungen eines Praktikers mit Elixier Cigli bei Arteriosklerose und Hypertonie. Elixier Cigli* (Herst. SARSA, Berlin-Friedenau) besteht aus einer Kombination von Citronensäurediglycerinester mit Viscum album u. Elixir chinae calisayae. Es bewährte sich bei der Behandlung arteriosklor. Erscheinungen. (Fortschritte der Medizin **44**. Nr. 10. 4 Seiten. Sep.) FRANK.

Leon Asher, *Untersuchungen über Coramin und Cardiazol.* Coramin erweist sich dem Cardiazol bei Kreislauf- u. Atemschädigung überlegen. Cardiazol wirkt schon in niedrigen Konzz. beim Kaninchen krampferzeugend u. beim nicht tief narkotisierten Tiere manchmal schon in 2%ig. Lsg. tödlich, während Coramin in 10%ig., vom tief narkotisierten Tiere auch in 20%ig., ja in 50%ig. Lsg. vertragen wird. Auch hält die Dauer der erzielten günstigen Wrkg. länger an. Selbst ohne Unterbrechung der Narkose wird durch Coramin, im Gegensatz zu Cardiazol, die Atmung gebessert, es kommt dem Mittel somit große prakt. Bedeutung zu. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **52**. 197—213. Bern, Physiolog. Inst.) GESENIUS.

Frederick S. Beattie, *Anilinvergiftungen durch das Färbebad.* Vf. bespricht die bei der Herst. von Farbstoffen gebrauchten Gifte, die Möglichkeiten, die zu einer Vergiftung beim Färben führen können, Vergiftungen beim Färben mit Anilinschwarz u. solche, die durch Absorption von Farbstoffen aus der Flotte durch die Haut erfolgen. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 567—70.) BRAUNS.

J. Voigt, *Zur Frage der Giftigkeit des kolloiden Silbers (sog. Kollargolschädigung).* Ein 2 kg schweres Kaninchen starb nach Injektion von 1 ccm 12%ig. Kollargol in 9 ccm einer 0,1%ig. Lsg. von protalbinsaurem Na, also 0,097 g *Ag*, einer Menge, die sonst ohne weiteres vertragen wurde. Der anatom.-mkr. Befund ergibt eine außergewöhnlich große Löslichkeit des so gereichten Metalls. Vf. glaubt an ungünstige gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Schutzkolloide, die eine abnorm hohe Löslichkeit des Ag bedingt haben. Kombinationen kolloidaler Stoffe zu therapeut. Zwecken bedürfen eingehender tierexperimenteller Nachprüfung. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **52**. 33—40. Göttingen.) GESENIUS.

Otto Geßner, *Über Krötengift.* Krötenlarven sind gegen Krötengift weitgehend immun, somit prakt. vollkommen gegen das Gift ihrer Eltern geschützt. Die Larven der Geburtshelferkröte werden durch Krötengift mindestens so schnell getötet wie Froschlarven. Es besteht keine Immunität der Alytes obstetricans selbst gegen Krötengift. Alyteshautextrakt bezw. -hautsekret, von intensivem Knoblauchgeruch, tötet in kurzer Zeit unter Verätzungserscheinungen Frosch- u. Krötenkaulquappen sowie die Alyteslarven selbst. Alyteshautextrakt ist für Frösche u. echte Kröten (Bufoniden) in gleichem Maße giftig; er verursacht systol. Herzstillstand. Das Gift der Erdkröte u. der Kreuzkröte ist ident., wahrscheinlich auch das der grünen Kröte. Bei diesen echten Bufoniden besteht eine sehr weitgehende relative Immunität gegen das Gift der eigenen wie auch der verwandten Art. Die für Kröten tödliche Dosis von Krötengift liegt bei der 80—100-fachen letalen Froschdosis; der systol. Herzstillstand nach Krötengift tritt auch bei Kröten ein. Die Feuerkröten (Unken) haben bzgl. ihres Hautsekretes nichts mit den echten Kröten gemein. Das Unkengift ist sehr wenig beständig, es wird durch Stehen an der Luft, durch Eindampfen bis zur Trockne u. durch Vermischen mit Blut unwirksam. Die pharmakolog. Wrkgg. des Unkengiftes stimmen fast völlig mit denen des Froschhautsekretes überein. Das Gift von Bombinator igneus u. pachypus ist ident. Es ist bei parenteraler Zufuhr weit weniger wirksam als seiner Wrkg. am isolierten Herzen entspricht. Beide Unkenarten erliegen dem Krötengift ebenso leicht u. unter den gleichen Erscheinungen wie Rana temporaria. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **113**. 343—67. Marburg, Pharm. Inst.) WOLFF.

Katharina Hecht, *Untersuchungen über den Angriffspunkt von Kurare.* Die Kurarelähmung erfolgt nach dem Alles- oder Nichtsgesetz der Narkose, d. h. jede wirksame Kurarekonz. führt schließlich zum Erlöschen der indirekten Erregbarkeit. Der Angriffspunkt des Kurare scheint demnach ein dem Nervensystem angehörendes Gebilde zu sein. Auch der zeitliche Verlauf der Kurarewrkg. entspricht jenem Wirkungstypus, nach dem die lähmende Wrkg. der Wärme u. der Narkotica am motor. Nerven (im Gegensatz zum Muskel) erfolgt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **113**. 314—20. Pécs, Univ.) WOLFF.

Katharina Hecht, *Untersuchungen über Giftgewöhnung.* In einer den Darm vollständig lähmenden Urethanlsg. kehren die Bewegungen allmählich auch dann wieder, wenn man die Narkoticumlsg. immer wieder erneuert; somit kann das Wiederauftreten der Funktion nicht durch Entgiftung des Narkoticums verursacht sein. Diese in kurzer Zeit erworbene Giftfestigkeit bleibt auch bestehen, wenn der Darm für längere Zeit in Ringerlsg. gebracht wird; zu neuer Lähmung sind dann höhere Narkoticumkonzz. notwendig als ursprünglich. Wird ein in Urethanlsg. gelähmter Darm in Ringerlsg. gebracht, so führt er nach seiner Erholung viel größere Bewegungen aus als vor der Narkose. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **113**. 338—42.) WOLFF.

F. Pharmazie. Desinfektion.

H. V. Arny, *Die Entwicklung der Arzneimittelsynthese.* Überblick über die Erfolge, die in der Synthese von Arzneimitteln in den letzten 50 Jahren erzielt worden sind. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 949—52. New York [N. Y.].) BRAUNS.

Paul Nicholas Leech, *Standardisierung und Bewertung von Arzneimitteln.* Entw. derselben im Laufe der letzten 50 Jahre. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 953—54. Chicago, Ill.) BRAUNS.

J. R. Mørch, *Über Antithyreoidin.* Im dänischen staatlichen Seruminstitut wird *Antithyreoidin* nach der Methode von LANZ u. MOEBIUS hergestellt in der Art, daß man einem Tier auf operativem Wege die Schilddrüse entfernt; nach einigen Monaten, wenn das Tier in einen myxodemat. Zustand gekommen ist, wird ein Aderlaß vorgenommen u. das Blut bei 37° rasch getrocknet. Es kommt in Tablettenform in den Handel; ein Bestimmungsverf. ihrer wirksamen Bestandteile existiert nicht. — Die spärlichen, in der Literatur angegebenen experimentellen Unterss. des Anthithyreoidins haben noch keinen genauen Beweis ergeben, daß es überhaupt spezif. gegen Thyreoideasekret wirkende Antistoffe enthält, ebenso sind die klin. Erfolge zweifelhaft, doch besteht Hoffnung, durch Verss. über den Stoffwechsel Klarheit in diese Fragen zu bringen. (Dansk Tidsskrift for Farmaci **1**. 49—54. Sep. Dänemark, Staatl. Seruminstitut.) W. WOLFF.

Leon C. Havens und **Sophie A. Dehler**, *Eine Modifikation von Brillantgrün mit verstärkter selektiver Wirkung in Galle.* Wenn man *Brillantgrün* in HCl löst, eindickt u. in dest. W. zu einer 5%ig. Lsg. aufnimmt, verstärkt diese Behandlung die selektive Wrkg. in Galle. Es wird die Konz. gegen Faeces mit typhoiden Bakterien ermittelt, die die größte Hemmung der faecalen Bakterien bewirkt u. gleichzeitig den größten Gehalt an typhoiden Kolonien. Faeces, die Bacillus pyoceaneus oder Bakterien der aerogenen Gruppe enthalten, sind ungeeignet für die Wertbest., weil diese von Brillantgrün nicht gehemmt werden u. B. typhosus überwuchern. (Amer. Journ. Publ. Health **16**. 948. Montgomery, Ala.) JUNG.

E. Ducloux und **G. Cordier**, *Über das mit verschiedenen Aldehyden behandelte Schafblatternvirus.* Behandlung mit 3 u. 5‰ *Formol* lieferte keine brauchbaren Impfstoffe. Die Verwendbarkeit wuchs mit sinkender Konz. des CH_2O. Mit 0,5 ccm von mit 1,25‰ Formol behandeltem Virus wurden gute Impferfolge erreicht. Ebenso wirkte Behandlung mit 2,75‰ *Äthanal.* Über das gleichfalls in Unters. genommene *Butanal* liegen prakt. Ergebnisse nicht vor. Die Impfstoffe sind leicht herstellbar u. gut haltbar, unschädlich u. wirksam. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 486—88.) SP.

B. Norman Jensen, *Neue Heilmittel. Inolyol* (F. DEBAT, Paris), I. Salbe, aus Lithol (?), Borax, einem sulfonierten Schieferdestillationsprod., ZnO, Salbengrundlage u. Destillat von Fol. Hamamel. rec.; gegen Brandwunden usw. II. Streupuder, enthält noch $CaCO_3$ u. Magnesiumsilikat (Talkum?) — *Néurosthénine „Freyssinge"* (Lab. Freissinge, 6 Rue Abel, Paris), konz. Lsg. von Glycerinphosphaten des Na, K, Mg. — *Sedalon* (LOVENS chem. Lab., Kopenhagen), enthält in 100 g: Extrakt. fluid. Viburni

prunifol. 13,3 g, Extract. fluid. Piscidiae 6,7 g, Hydrastinin. hydrochloric. 20 cg; Sedativum. — *Spécifique Lancelot* (LANCELOT, Paris), enthält Belladonna-, Hyoscyamus- u. Strammoniumauszüge; gegen verschiedene Krankheiten der Atmungsorgane. — *Tablettae Leonali* (LØVENS chem. Fabr., Kopenhagen), Diallylbarbitursäure.— *Tablettae Peptobroli* (LØVENS chem. Fabr., Kopenhagen), jede Tablette enthält 1 g NaBr, ferner NaCl, Fleischextrakt u. Pflanzeneiweiß. — *Tetragnoste* (MERCK) ist gemeinsame Bezeichnung für 3 Phenolphthaleinderivv.: *Chlor-, Brom-, Jodtetragnost* (Phenoltetrachlorphthaleinnatrium bezw. Br- u. J-Verbb.); Br- u. J-Verb. zur röntgenograph. Darst. der Gallenblase, Cl-Verb. zur Leberfunktionsprobe. (Dansk Tidsskrift for Farmaci **1**. 22—24. 54—56. Sep.) W. WOLFF.

J. Cooper, *Einige neue Verwendungsmöglichkeiten für Calciumoleat.* Durch Zusatz von etwa 6% Ca-Oleat zu Oleum Cacao erhält man eine Supporitorienmasse, die die gleiche Gewichtsmenge u. von 1% zu Vaseline eine Salbengrundlage, die 30—50% fl. Arzneistoffe aufnimmt. (Pharmaceutical Journ. **117**. 371.) ROJAHN.

William Royal Stokes, *Ein Apparat zur Erzeugung von Blausäure zur Desinfektion.* Vf. beschreibt einen App. zur Entw. von *HCN*, der aus 2 Kammern besteht, von denen die obere mit verd. H_2SO_4, die untere mit Cyanid beschickt wird. Ein Stopfenventil dient zum Zulassen der H_2SO_4 zum Cyanid. (Amer. Journ. Publ. Health **16**. 880—83. Baltimore.) JUNG.

Stephan Neugschwendtner, *Gutachten über Perkuramin, ein neues Desinfektionsmittel und Desodorisierungsmittel für Molkerei- und Käsereibetriebe.* Perkuramin, $(C_6H_4(p)SO_2NClNa \cdot COO)_2Ca + 3\,H_2O$, ist in 1—2%ig. Lsg. sehr wirksam gegen vegetative Bakterien. Schimmelpilze werden nicht abgetötet. Rahm oder Butter dürfen mit dem Mittel des Cl-Geruchs wegen nicht im gleichen Raume verarbeitet werden. (Fortschr. d. Landwirtschaft **1**. 574—75.) TRÉNEL.

A. R. Penfold, *Die keimtötenden Eigenschaften einiger australischer ätherischer Öle und ihrer reinen Bestandteile.* Die Rideal-Walker-Koeffizienten wurden für folgende Öle bezw. Verbb. ermittelt: Öl aus Atherosperma moschata 18; Öl aus Boronia citriodora 12; Öl aus Dacrydium Franklini 10; Öl aus Eriostemon myoporoides 3; Öl aus Melaleuca linariifolia 10; Öl aus Melaleuca alternifolia 11; Öl aus Melaleuca uncinata 5; *d-Δ^4-Caren* ($Kp._{761}$ 165—167°) = 3,5; *d-Δ^3-Caren* ($Kp._{760,5}$ 166,5—168°) = 4,0; Terpen (α- u. γ-Terpin, Cymol, $Kp._{753}$ 176—180°) = 6; *Ameisensäure* = 5, *n-Buttersäure* in W. = 1, in A. = 8; verschiedene *Terpineol*präparate = 16, 12, 13,5 u. 13; *Phenyläthylalkohol* = 3; *n-Butylalkohol* in Seifenlsg. = 2, in A. = 5; *n-Butyraldehyd* in Seifenlsg. = 12, in A. = 5; *n-Butyl-n-butyrat* = 13; *n-Butyloxalat* unter 1, in A. = 6; *n-Butyltartrat* = unter 1; *Di-n-butylphthalat* = 3. (Perfumery Essent. Oil Record **17**. 251—53.) HESSE.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: **Karl Wegener**, Berlin-Tempelhof), *Darstellung eines therapeutisch wirksamen Präparats aus Digitalisblättern*, dad. gek., daß man Digitalisblätter mit W., welches bis zu 35% an organ. Lösungsmm. gel. enthält, bei 40° nicht übersteigenden Tempp. extrahiert u. aus der Extraktlsg. die wirksamen Glykoside nach bekannten Methoden isoliert. — Z. B. werden die *Digitalisblätter* mit 15%ig. wss. A. bei 40° nicht übersteigenden Tempp. extrahiert, der Auszug zweckmäßig durch Einw. von Pb-Salz gereinigt, das Filtrat entbleit, u. der Lsg. ein Teil des wirksamen Stoffes durch Ausschütteln mit Chlf. entzogen. Nach dem Trocknen der Chlf.-Lsg. wird sie im Vakuum eingeengt u. durch Eingießen in Bzn. ein Teil des *Präparates* als weißer Nd. erhalten. Der Rest der wirksamen Bestandteile wird aus der Extraktlsg. mit Gerbsäure ausgefällt u. durch Zerlegen mit ZnO in reiner Form ausgeschieden. Die wirksamen Stoffe können auch aus dem Auszug gemeinsam durch Tannatfällung abgeschieden werden. Das Prod. enthält alle therapeut. wertvollen *Digitalisglykoside* unzers., darunter das *Digitoxin* nur in kleiner Menge. Als Extraktions-

mittel eignen sich auch wss. Aceton oder wss. Essigester. Das reine *Endprod.*, ein festes, weißes, luftbeständiges Pulver, ist leicht resorbierbar, in W. nicht vollständig l., dagegen schon in 2%ig. wss. A. Die Lsg. ist monatelang unverändert haltbar. (**D. R. P. 434 264** Kl. 12o vom 25/4. 1922, ausg. 22/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Verbindungen der Digitoglykotannoide*, der Gesamtheit der Digitalisglykoside in ihrer natürlichen Form, dad. gek., daß die wss.-alkal. Lsgg. der Digitoglykotannoide mit wss. Ca-Salzlsgg. behandelt werden. — Z. B. werden *Digitoglykotannoide* in 2,2%ig. NaOH gel. u. mit einer wss. $CaCl_2$-Lsg. versetzt. Der sich abscheidende Nd. wird abfiltriert u. getrocknet. Bei Verwendung von Na_2CO_3-Lsg. an Stelle des NaOH wird das Gemisch durch das gleichzeitig mit ausfallende $CaCO_3$ schön pulverig. Die in W. unl. *Ca-Verbb.*, gelbliche Pulver, zeigen bei der Einnahme neben der Digitaliswrkg. noch diejenige des Kalks, die bekanntlich das Herz u. das Gefäßsystem günstig beeinflußt, so daß durch das Präparat eine gesteigerte therapeut. Wrkg. erzielt wird. (**D. R. P. 434 280** Kl. 12o vom 13/9. 1924, ausg. 22/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Kalle & Co. Akt-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung besonders wirksamer Bakterien oder Mikroben.* Man läßt Bakterien oder Mikroben mit bakteriophagen, eiweißverdauenden oder antifermentativen Eigenschaften für bestimmte andere Bakterien oder Mikroben auf geeigneten Nährböden in Gemeinschaft mit solchen Bakterien oder Mikroben wachsen oder züchtet sie auf derartige Kulturen um. — Hierdurch werden die Eigenschaften der bakteriophagen Bakterien derart erhöht, daß sie imstande sind, die zu bekämpfenden Stoffe in kürzester Frist zu vernichten, ohne selbst schädliche Wrkgg. hervorzubringen. Läßt man z. B. *Bacillus subtilis* oder *mesentericus* oder *Mycoides* auf *Typhuskulturen* wachsen u. züchtet systemat. in gewissen Zeiträumen wiederholt auf neue Typhuskulturen um, so erhält man nach der Verarbeitung gemäß den üblichen oder bekannten Verff. *Impfstoffe* von wesentlich erhöhter Wrkg. gegenüber den zurzeit im Handel für immunisator. u. prophylakt. Zwecke befindlichen Impfstoffen. Diese Impfstoffe u. Arzneimittel haben noch den Vorteil, daß sie auf das genaueste im Tiervers. ausprüfbar sind, ähnlich wie die bisher gegen Infektionskrankheiten benutzten Sera oder Vaccine. Das Verf. kann auch für andere als pharmazeut. Zwecke benutzt werden, so daß es eine wesentliche Beschleunigung in der Arbeitsweise bedeutet. Folgendes Beispiel ist angegeben: Unter den verschiedenen Arten der *Mycoidesbacillen* werden vorzugsweise gute Häutchenbildner ausgesucht u. auf gewöhnlichem Nährboden (Bouillon) einige Tage wachsen gelassen. Die so gewonnenen Häutchen werden auf eine *Typhuskultur* aufgeimpft, wo sie ihre bakteriophage Wrkg. entfalten. Nach Feststellung der völligen Lsg. der Typhuskulturen in üblicher Weise werden die *Lysate* abzentrifugiert u. phenolisiert. Sie stellen den nach Belieben einstellbaren *Impfstoff* dar. Auch die *Lysinbildner* (Häutchen) werden im Sinne einer Vaccine auf Impfstoffe nach der üblichen Methodik oder in trockner Form als Tabletten auf ein *Arzneimittel* verarbeitet. Als Konservierungsmittel dient ein Zusatz von 0,5% Phenol u. als Einstellung auf Keimzahl das Diaphanieverf. Die Mycoidesbacillen können auf analoge Weise auf andere Kulturen pathogener Bakterien, wie *Tuberkelbacillen, Staphylokokken, Rotlauf*, aufgeimpft u., wie angegeben, verarbeitet werden. (**Oe. P. 102 955** vom 1/2. 1924, ausg. 10/4. 1926. D. Prior. 5/2. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Herstellung von Heilmitteln gegen Infektionskrankheiten.* Wurzelbazillen (Mycoides) werden auf Kulturen pathogener Bakterien aufgeimpft u. wachsen gelassen, die so erhaltenen Wurzelbazillen auf neue Kulturen pathogener Bakterien aufgeimpft u. wachsen gelassen u. dieses Aufimpfen u. Wachsenlassen mehrmals wiederholt. — Die so umgezüchteten Wurzelbazillen vermögen Bazillen innerhalb von 2 Tagen aufzulösen, während die als Ausgangsstoffe dienenden Wurzelbazillen oft bis 21 Tage brauchen. Im allgemeinen verarbeitet man die so

erhaltenen Wurzelbazillen zusammen mit den Bouillon-Nährböden, auf denen sie gemeinsam mit den zu lösenden Bazillen gewachsen sind. Z. B. werden *Typhus-Bouillonkulturen*, die 24 Stdn. gewachsen sind, mit Wurzelbazillen beimpft. Innerhalb 3 Wochen sind die Typhusbazillen in den Kulturen nach den üblichen Methoden nicht mehr nachweisbar. Da Typhusbazillenkulturen ohne aufgeimpfte Wurzelbazillen sich in dieser Zeit lebensfähig erhalten, kann bei dem Verf. keine Autolyse eingetreten sein. Die so gewonnenen Wurzelbazillen werden nun wiederholt, etwa fünfmal, in gleicher Weise auf immer neue Typhuskulturen aufgeimpft, u. zwar solange, bis ihre lösenden Eigenschaften auf eine optimale Grenze von 2—3 Tagen, oft auch noch kürzere Zeit, gebracht sind. Diese so hochgezüchteten Wurzelbazillen stellen nun zusammen mit den die Typhusbazillen gel. enthaltenden Bouillonkulturen das wirksame *Heilmittel* dar, das in beliebiger Weise in geeignete Form, für interne Behandlung oder Injektionszwecke, gebracht werden kann. — In völlig analoger Weise erhält man *Heilmittel* gegen *Paratyphus*, — gegen *Ruhr*, — gegen *Coli-Infektion*, — gegen *Cholera*, — gegen *Rotlauf*, gegen *Trypanosomen-Infektion*, — gegen *Milzbrand*, — gegen *Streptokokken* —, u. *Staphylokokken-Infektion*, — sowie gegen *Tuberkulose* beim Ersatz der Typhusbouillonkultur durch die Kulturen der entsprechenden erwähnten pathogenen Bakterien. (**Schwz. P. 114 375** vom 4/2. 1924, ausg. 1/4. 1926. D. Prior. 5/2. 1923 u. **Schwz. PP. 114 845, 114 846, 114 847, 114 848, 114 849, 114 850, 114 851, 114 852, 114 853, 114 854** [Zus.-Patt.] vom 4/2. 1924, ausg. 1/5. 1926. D. Prior. 5/2. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Charles M. Hickey, Tulsa, Oklahama, V. St. A., *Herstellung von Abführmitteln.* Als Träger für diese verwendet man getrocknete Früchte, besonders Weintrauben. — Z. B. werden entkernte, gründlich gereinigte u. sterilisierte *Rosinen* in einer drehbaren Trommel gleichmäßig mit Akaziengummilsg. überzogen, in einem Trockenraum von der Hauptmenge des W. befreit, hierauf in einer zweiten Drehtrommel mit einem Gemisch von gepulvertem *Phenolphthalein* u. *Citronensäure* behandelt, in einer dritten Drehtrommel mit einem zerstäubten Gemisch von *Sennesblätter-* u. *Cassara Sagrada-Fluidextrakt* gleichmäßig überzogen u. nochmals in einem w. Raum getrocknet. Die Mittel besitzen einen angenehmen Geschmack. (**A. P. 1 598 348** vom 29/1. 1925, ausg. 31/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Vladislav Mladejovsky, Prag, Tschechoslowakei, *Herstellung eines Mittels gegen Arteriosklerose.* Man extrahiert *Sonnentau* (drosera rotundifolia) mit verd. wss. Na-Silicatlsg. u. konz. den Auszug im Vakuum bei Tempp. unterhalb 40° soweit, daß die bei der Extraktion entstandene H_4SiO_4 gerade noch gel. bleibt. — Zur Geschmacksverbesserung kann man dem Auszug etwas Zucker zusetzen. Die Extraktion mit Na-Silicatlsg. verhindert die Zers. der wirksamen proteolyt. Fermente des *Sonnentaus.* Man verwendet z. B. zur Extraktion von 5 g der Pflanze ca. 200 g einer $^1/_2$%ig. Na-Silicatlsg. Das Mittel übertrifft in seiner therapeut. Wrkg. diejenige seiner Komponenten erheblich. (**A. P. 1 579 828** vom 12/12. 1924, ausg. 6/4. 1926. **E. P. 237 087** vom 8/7. 1924, ausg. 14/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

George Clarence Grece, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Heilsalbe*, bestehend aus Phenolen, reinem Talg, Bienenwachs, reinem Harz, Honig u. Terpentinöl. (**Can. P. 258 921** vom 16/5. 1925, ausg. 16/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Meyer Louis Rhein, New York, V. St. A., *Zahnputzmittel.* (**D. R. P. 434 468** Kl. 30h vom 15/6. 1920, ausg. 23/9. 1926. A. Prior. 5/3. 1918. — C. **1922.** II. 496 [F. P. 23 147].) SCHOTTLÄNDER.

Robert Morse Withycombe, Sydney, New South Wales, Australien, *Zur Herstellung von Gußformen für zahntechnische Zwecke geeignete Masse*, bestehend aus einem homogenen Gemisch von CuO u. S. — Z. B. werden 1 Teil rotes oder schwarzes CuO u. 3 Teile S-Blüten bis zur B. einer plast. M. erhitzt. Das Prod. vermag mit Vorteil den

bisher gebräuchlichen Gips zu ersetzen. Es läßt sich bereits bei ca. 43° gießen. (**A. P. 1 598 668** vom 27/6. 1924, ausg. 7/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Robert Hugh Sharp, Chicago, Illinois, V. St. A., *Farbiger Hautpuder*, bestehend aus einer Mischung eines farblosen, feinverteilten Dispergiermittels, wie Kieselgur, $CaCO_3$ oder Zn-Stearat u. einem trockenen, in Öl l. roten Farbstoff. — Man mischt z. B. fein gepulvertes, reines *Kieselgur* mit etwas *Sudan IV*, dem *roten*, in W. u. A. unl., in Ölen u. Fetten l. *Disazofarbstoff* aus *diazotiertem o-Aminoazotoluol* u. *β-Naphthol*. Nach einigen Tagen nimmt das anfänglich weiße Pulver infolge Dispersion des Farbstoffs eine gleichmäßige hell Lavendel- bis Orchideenfarbe an. Beim Einreiben des Gesichtes mit dem Puder lösen sich die feinen Farbstoffteilchen in der natürlichen dünnen Ölschicht der Haut u. überziehen diese mit einer hauchdünnen rotgefärbten Schicht, durch welche die natürliche Hautfarbe noch durchdringen kann. Das Dispergiermittel dagegen läßt sich durch einfaches Bürsten entfernen. Das Prod. besitzt gegenüber den üblichen roten Hautpudern den Vorzug, der Haut eine individuelle Färbung zu verleihen, die lediglich mit Seife oder Fettsalbe entfernbar ist. (**E. P. 255 713** vom 14/12. 1925, ausg. 19/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Joseph W. Stevens, New York, V. St. A., *Herstellung eines quecksilberhaltigen Inhalationsmittels*. Entkernte Maiskolben werden getrocknet, fein vermahlen, das Mehl durch Besprengen mit $^1/_{10}$% einer 40%ig. CH_2O-Lsg. sterilisiert, hierauf mit W. gründlich vermischt u. schließlich innig u. gleichmäßig mit Hg verrieben. Die entstandene M. wird zu Würfeln geformt u. diese 3—4 Tage an der offenen Luft getrocknet. — Jeder Würfel enthält die für eine einmalige Behandlung erforderliche Menge Hg. Das Maiskolbenmehl hat eine hohe Absorptionskraft für metall. Hg, enthält ca. 40% O_2, entzündet sich leicht bei niedriger Temp. ohne Anwendung von Oxydationsmitteln, verglimmt beim Brennen gleichmäßig analog der Holzkohle u. verflüchtigt das Hg langsam u. gleichmäßig. Die Anwendung eines Würfels erfordert in der Regel 10—15 Minuten. (**A. P. 1 597 838** vom 30/7. 1925, ausg. 31/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

James Guidos, Jamestown, New York, V. St. A., *Haartonicum*, bestehend aus einem alkoh.-wss. Auszug gemahlener frischer Kälberknochen u. Knoblauchsaft. — Das Mittel soll hauptsächlich den Haarausfall u. Schuppenbildung verhindern. (**A. P. 1 597 881** vom 28/11. 1924, ausg. 31/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

John W. Jones, Trinidad, Colorado, V. St. A., *Haartonicum*, bestehend aus einer wss. Abkochung von Kornraden (*Xanthium spinosum*), A. u. etwas Bergamottöl oder einem anderen Duftstoff. (**A. P. 1 598 969** vom 25/4. 1924, ausg. 7/9. 1926.) SCHOTT.

Forest Chemical Company, Registered, übert. von: **John A. Asselin**, Baie des Cèdres, Quebec, Canada, *Insektenabwehrmittel*, bestehend aus vegetabil. Öl, H_3BO_3, $Na_2B_4O_7$, Fichtenteer, Citronellöl, A., Vaseline, Paraffinwachs u. einem Duftstoff. (**Can. P. 260 009** vom 9/7. 1925, aug. 20/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

Achille Tagliavini, *Über die Herstellung von destilliertem Wasser*. Mitteilung von Vorsichtsmaßregeln bei der Herst. von dest. W. u. Reinheitsprüfungen. (Giorn. Farm. Chim. **75**. 231—34. Bologna.) GRIMME.

C. P. Goerz, Optische Anstalt, *Ein neues Tisch-Thermometer*. Bei dem Tischthermometer ist der Fuß als Teil des Bimetallkörpers benutzt, so daß der Bimetallkörper mit großer Oberfläche der Luft ausgesetzt seine Eigenwärme schnell ändert. Die Bewegung wird auf einen Zeiger über einer Skala übertragen. (Glas u. Apparat **7**. 156—57.) JUNG.

B. A. Keen, *Eine verbesserte automatische Wage (Odén-Keen-Wage)*. Beschreibung der Wage. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 84—86.) TRÉNEL.

Ludwig Anschütz, *Über Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft und Silica-Gel.* Als zweckmäßigstes Verf. der Dest. im Hochvakuum mit Hilfe von fl. Luft erwies sich eine Kombination der beiden Methoden, die einerseits ERDMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3456; C. **1903**. II. 1229), andererseits WOHL u. LOSANITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4149; C. **1906**. I. 425) vorgeschlagen haben. Man bedient sich also gleichzeitig der Kondensation einer die Apparatur anfüllenden CO_2-Atmosphäre, sowie der Adsorptionsfähigkeit eines tief gekühlten, akt. Stoffes. Hierdurch läßt sich eine derart gesteigerte Wrkg. erzielen, daß es weder notwendig ist, etwa in der Dest.-Anlage neben CO_2 vorhandene Luft völlig zu beseitigen, noch die Gummiverbb. mit Gummilsg. zu dichten. — Die Vers.-Anordnung ist aus der Zeichnung im Original zu ersehen. — Herrmannsches gekörntes *Kieselsäure-Gel*, auch Silicagel genannt (zu beziehen von der Erzröst-Ges. m. b. H., Köln a. Rh., Hohenzollernring 88) hat sich bei den Verss. als mindestens ebenso leistungsfähig erwiesen wie akt. Kohle. Für eine Dest. reichen 12 g entgastes Silicagel völlig aus. Zur Entgasung bringt man das Gel in ein Bombenrohr, so daß ein Abzugskanal über der akt. SiO_2 verbleibt, erhitzt mäßig u. evakuiert das Rohr mittels Wasserstrahlpumpe. Nach Benutzung läßt sich das Gel durch erneute Entgasung reaktivieren, wobei es aber nach jeder Operation eine dunklere Farbe annimmt. Muß eine Dest. unterbrochen werden, so muß das gekühlte Gel im Vakuum belassen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1791—94. Marburg, Univ.) BUSCH.

Alfred Rieche, *Ein neuer Mikroapparat zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Siedepunktserhöhung.* Unter Verwendung des Prinzips des Mol.-Gew.-App. von SWIETOSLAWSKI u. ROMER (Bull. de l'Acad. Polon. **1924**. vgl. auch Roczniki Chemji **5**. 96; C. **1926**. I. 2125) hat Vf. einen neuen *Mikrosiedeapp.* konstruiert. Der im Original abgebildete App. ist von Dr. SIEBERT & KÜHN, Kassel zu beziehen (D. R. G. M.). — Das Thermometer wird ständig von einer Mischung aus der sd. Fl. u. ihrem Dampf umspült, so daß eine zeitweilige Überhitzung fast ausgeschlossen ist. — Die Werte fallen meist etwas zu niedrig aus, da immer ein gewisser Teil des Lösungsm. unterwegs ist, ohne gel. Substanz zu erhalten. Eine *Mol.-Gew.-Best.* dürfte mit dem App. leichter u. schneller auszuführen sein, als mit den gebräuchlichen Makro-Siedeapp. — Es wird eingehend die Ausführung der Mol.-Gew.-Best. beschrieben; Dauer einer Doppelbest. mit Wägungen ca. 30 Min. Am besten eignen sich Bzl. u. W. für den App. als Lösungsm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2181—84. Erlangen, Univ.) BUSCH.

Henry G. Barbour und **William F. Hamilton**, *Die Methode des fallenden Tropfens zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes.* Es wird die Fallzeit eines in einer Mischung von Xylol u. Brombenzol in einem genau 7,5 mm weiten Rohr eine Strecke von 30 cm durchfallenden Tropfens von 10 mm^3 bestimmt u. mit der Fallzeit eines ebenso großen Tropfens einer Lsg. von K_2SO_4 von bekannter D. verglichen. Unter Berücksichtigung eines Korrektionsfaktors für die Raum-Temp. kann die unbekannte D. mit einer Genauigkeit von 1×10^{-4} bestimmt werden. (Journ. Biol. Chem. **69**. 625—40. Louisville, Univ.) HESSE.

V. M. Goldschmidt, *Bemerkungen zu der Arbeit von P. Günther und G. Wilcke: Beiträge zur Röntgenspektroskopie.* II. (Vgl. GÜNTHER u. WILCKE, S. 795.) Vf. nimmt mit Bestimmtheit an, daß die Analysenzahlen von GÜNTHER u. WILCKE für *Gadolinit* nicht der Wirklichkeit entsprechen, der Yb-Gehalt ist zu hoch, da die Koinzidenzmöglichkeiten nicht beachtet worden sind, was zu falschen Schlüssen aus den Intensitätsmessungen führen muß. Auch stehen die angeführten Werte in auffälligem Gegensatz zu anderen Analysen von Erdenmineralien. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 250—53. Oslo, Univ.) ULMANN.

Paul Günther und **Gertrud Wilcke**, *Erwiderungen auf die Bemerkungen des Herrn V. M. Goldschmidt zu unserer Abhandlung: Beiträge zur Röntgenspektroskopie.* II. Feststellung, daß der Einwand von V. M. GOLDSCHMIDT (vgl. vorst. Ref.) zu Recht

besteht, u. Hinweis darauf, daß auch bei genügend eingehender Betrachtung des mkr. Bildes der photometrierten Linien sich eine Koinzidenz bemerkbar macht. Es sind daher im allgemeinen bei komplizierten chem. Systemen zwei Röntgenaufnahmen mit verschiedener Belichtungszeit zwecks Auswertung herzustellen, von denen auf der einen sich die starken u. auf der anderen die schwachen Linien im Bereiche optimaler Auszählbarkeit befinden. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 254—56.) ULMANN.

A. F. Richter, *Beitrag zur Begründung der Ausdrücke $r_{(n)}$ und $r_{(p)}$ von D. Giribaldo.* Da es in vielen Fällen nicht genügt, nur die [H˙] zu bestimmen, um ein Maß für die Rk. einer Lsg. zu erhalten, hat GIRIBALDO (Biochem. Ztschr. **163**. 8; C. **1926**. I. 984) vorgeschlagen, unter der aktuellen Rk. das Verhältnis $r = [H^{\cdot}]/[OH^{\cdot}]$ zu verstehen. Nach Ansicht des Vfs. sei aber noch zu unterscheiden zwischen der Aktualität, der Potentialität u. der Normalität. Hierfür werden die Ausdrücke $r_{(a)}$, $r_{(p)}$ u. $r_{(n)}$ eingeführt u. deren Bedeutung durch Formeln definiert. Es werden ferner von dem Vf. Bedenken geltend gemacht aus dem Grunde, daß die Normalität einer Säure oder Base auf Grund der Dissoziationskonstante des W. u. der [H] berechnet wird, wo gerade der erstere Wert kein feststehender ist, zumal von verschiedenen Forschern ganz abweichende Werte gefunden worden sind u. der Wert außerordentlich temperaturabhängig ist. (Biochem. Ztschr. **174**. 271—75. Brünn, Masaryk-Univ.) HAASE.

Arturo Mennucci, *Angaben und Beobachtungen bezüglich der calorimetrischen Bomben.* Vf. hat stark variierte Verss. angestellt, um die Fehlerquellen beim Arbeiten mit der calorimetr. Bombe festzustellen. Er benutzt eine innen emaillierte Kroeker-Bombe mit Platinarmatur von ca. 2400 Wasserwert, die er mit den f r ü h e r benutzten Eichsubstanzen u. Eichwerten, deren Genauigkeit er auf 0,5% schätzt, eicht. (Benzoesäure 6325,4 cal/g, Hippursäure 5668,2, Salicylsäure 5269,2, Campher 9291,6, Benzoin 7883,4, Naphthalin 9692,0!) Vf. variiert die Menge von W., Verbrennungsgut u. Sauerstoff, so daß seine Temperaturänderungen zwischen 0,6 u. 5,7° liegen. Der Wasserwert der Bombe (im Mittel 412) schwankt zwischen 395 u. 426, was Vf. zum Teil Verzögerungen im Wärmeausgleich zuschreibt. Vf. beobachtet nur die Maximaltemp., nicht den späteren Abfall u. liest alle Minute ab. Er diskutiert seine divergierenden Resultate ausführlich mathemat. Die Methode, den Wasserwert durch Verbrennen der gleichen Substanz bei verschiedener Wasserbeschickung zu finden, verwirft Vf. nach seinen Resultaten; mit Beckmannthermometern hat er schlechte Erfahrung gemacht. Die Regnault-Pfaundler-Formel für den Wärmeaustausch mit der Umgebung ist der Langbeinschen vorzuziehen; Vf. stellt empir. eine einfachere auf.

Die bei der Verbrennung gebildete Menge HNO_3 ist ceteris paribus der entwickelten Wärmemenge fast proportional; am bequemsten ist es, die Luft in der Bombe durch O_2 zu verdrängen. — Es ist ungünstig, mit 25 Atm. O_2-Druck zu verbrennen, da die Wärmeentw. zu stürm. wird; 15—20 at. genügen meist. Der Wasserwert wird durch die verschiedene Füllung mit O_2 kaum geändert. Die Benutzung der Kroekerbombe für die Elementaranalyse wird beschrieben u. mit Beispielen belegt. Die Fehler bei Ggw. von S u. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ in Brennmaterialien werden diskutiert. Die *Best. des Schwefels* nach LANGBEIN (1900) gibt zu Bedenken Anlaß, da stets SO_2 gebildet wird, das extra bestimmt werden muß; außerdem bleibt S als Sulfat in der Asche. (Revista Facultad Ciencias Quimicas. Univ. Nac. de La Plata **2**. T. 1. 25—72. 1923. La Plata, Phys. K. Inst.) W. A. ROTH.

P. E. Verkade, *Einige Bemerkungen anläßlich der Abhandlung von Jaeger und v. Steinwehr: Über die Verbrennungswärme der Benzoesäure.* Vf. rekapituliert die Bedenken gegen FISCHER-WREDES Wert für die *Verbrennungswärme* von *Benzoesäure*, die auf JAEGER-v. STEINWEHRS (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 214; C. **1926**. I. 3258) elektr. Eichung beruhen. Die Vorgeschichte der Säure (ex urina! vgl. ROTH, LIEBIGS Ann. **407**. 120 [1915]) ist zu wenig bekannt, aber nach den letzten Ergebnissen sehr

wichtig. — Nicht Diskussion, sondern neue Messungen sind vonnöten. (Ztschr. f. physik. Ch. **123**. 275—80. Rotterdam, Handels-Hochsch.) W. A. ROTH.

Robert C. Frederick, *Der Luftprüfer.* Der früher (Analyst **50**. 399; C. **1926**. I. 196) bereits beschriebene App. wird nach wissenschaftlichen Grundlagen u. nach seiner Handhabung erläutert. (Analyst **51**. 397—400. Greenwich.) RÜHLE.

Elemente und anorganische Verbindungen.

J. M. Kolthoff, *Zur Titration der unterphosphorigen Säure und der Hypophosphite mit Permanganat.* Die von KÖSZEGI (S. 274) angegebene Best.-Methode leidet an dem Übelstand, daß man zwecks Oxydation 5 Min. mit Permanganatlsg. sieden muß, wodurch wegen deren Zers. zu hohe Werte gefunden werden. Vf. läßt deshalb mit einem Überschuß von $KMnO_4$ 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen: 20 ccm $^1/_{10}$-n. Hypophosphit, 50 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganat u. 10 ccm 4-n. H_2SO_4; man fügt 1—1,5 kg KJ hinzu u. titriert mit Thiosulfat. — Dies Verf. ist auch zur quantitativen Oxydation organ. Säuren, Alkohole, Zucker geeignet. Bei der schwefligen Säure, den Thiosulfaten u. dem Hydrazin arbeitet man zweckmäßiger in alkal. Lsg. (Ztschr. f. anal. Ch. **69**. 36—38. Utrecht, Univ.) W. WOLFF.

C. K. Glycart, *Bericht über eine Methode zur Arsenbestimmung in Natriumkakodylat.* Best. nach A. J. EWINS (Journ. Chem. Soc. London **109**. 1355; C. **1917**. I. 912) durch Red. des As^V mit H_2SO_4 bei Ggw. von Stärke u. nachfolgender jodometr. Best. des As^{III}. Methode ist brauchbar. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 286—88. Chicago, U. S. Food and Drug Inspection Station.) ROJAHN.

Luis Rossi, *Eine unterscheidende Farbreaktion für die Anionen der Orthoarsensäure und der Orthophosphorsäure.* Eine Metavanadatlsg. wird durch SO_2 reduziert u. der Überschuß durch Kochen entfernt. Mit einem Alkaliorthophosphat in kleinem Überschuß bleibt die Färbung auch nach kurzem Erhitzen im Wasserbad blau, mit Alkaliorthoarseniat im Überschuß wird sie gelbgrün; die Farbe bleibt an der Luft lange bestehen. Mit Strychnin in Schwefelsäure gibt die Arsen-Vanadinverb. eine Rotfärbung, die Phosphat-Vanadylverb. schwach, die Vanadyllsg. allein färbt nicht. — Fügt man zu der Vanadyllsg. ungenügende Mengen Arseniat, erwärmt, säuert mit HCl an, kühlt ab u. leitet in der Kälte H_2S ein, so erhält man As_2S_3 (+ S). — Die olivgrüne Färbung der Vanadatlsg. kann man auch durch andere Reduktions- u. Oxydationsmittel (z. B. H nascens + $KMnO_4$) herstellen, doch konnte das olivgrüne Prod. nicht krystallisiert erhalten werden. (Quimica e Industria **3**. 173—75. Buenos Aires, Faculd. de Cienc. Med.) W. A. ROTH.

M. A. Hamid, *Die Bestimmung von Kalium in Gegenwart und Abwesenheit von Sulfaten.* Das Perchloratverf. zur Best. von K versagt bei Ggw. von Sulfaten, dagegen hat sich das Cobaltinitritverf. dafür bei Ggw. oder Abwesenheit von Sulfaten sehr bewährt u. wird für den allgemeinen Gebrauch empfohlen. Der Arbeitsvorgang wird gegeben u. an einigen Vergleichsunterss. die Genauigkeit dieses Verf. dargetan. (Analyst **51**. 450—53.) RÜHLE.

A. Tereschtschenko und **M. Nekritsch**, *Kritik einiger Bestimmungsmethoden von Magnesium und Calcium.* Bei Unters. der Citratmethode ergab sich: Die Fällung von *Mg* in Ggw. von *Citronensäure* ist niemals quantitativ: in Abwesenheit anderer Kationen wird zu wenig, in Ggw. von Ca u. anderen Metallen zuviel gefunden. Das Verdünnen der Lsg. verringert die Mitfällung von Ca. NH_4Cl beschleunigt, Citronensäure verlangsamt das Absetzen des Nd. — Ebenso ist die maßanalyt. Best. des Mg als $MgNH_4AsO_4$ mittels KJ unbefriedigend. In Abwesenheit anderer Metalle kann aber die letzte Methode in folgender abgeänderter Fassung mit Erfolg verwendet werden. Man löst $MgNH_4AsO_4$ in verd. H_2SO_4, reduziert die Lsg. mit SO_2, treibt den Überschuß

desselben auf dem Wasserbad aus, neutralisiert u. titriert mit J. (Journ. Chimique de l'Ukraïne 2. Wissenschaftl. Teil. 163—72. Charkow, Techn. Inst.) BIKERMAN.

H. W. van Urk, *Über die colorimetrische Bestimmung des Ferriions und einige Bemerkungen über bekannte Reaktionen.* (Vgl. S. 2207.) Vf. zeigt, inwiefern die bekannten Rkk. mit Rhodan u. Ferrocyankalium in stark saurer Lsg. gestört werden u. untersucht, wie diese Schwierigkeiten eliminiert werden können. Es wird die Empfindlichkeit der Rk. auf das Ferriion mit Pyramidon verglichen, die empfindlicher ist als die Berlinerblaurk. u. nur wenig der Empfindlichkeit der Rhodanrk. nachsteht selbst bei großem Rhodanüberschuß. Ferrirhodanid löst sich in wasserfreiem Ä., wobei die Farbenintensität zunimmt. Mit anderen Lösungsmm. als Ä. u. Amylalkohol läßt es sich nicht ausschütteln. Auf Grund der durchgeführten Verss. ergibt sich, daß bei Anwendung der Berlinerblaurk. (wobei das SO_4''-Ion nicht entfernt zu werden braucht) für die colorimetr. Fe-Best. (in starken Säuren, wie konz. H_2SO_4) die Oxydation mit $KMnO_4$ (+ H_2O_2) ersetzt werden kann durch das Aufkochen mit wenig Kaliumpersulfat. Will man die Rhodanrk. für die colorimetr. Best. anwenden, so lassen sich die störenden Säuren entfernen durch vorsichtiges Glühen mit NH_3 + Ammoniumpersulfat. Das Ferroion ist dann quantitativ oxydiert. (Pharm. Weekblad **63**. 1101—07.) Helder. K. WOLF.

Miguel Cardelus Carrera, *Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs in Gußeisen, Stahl und Eisen.* Beschreibung der üblichen Methode (Erhitzen der Probe im Sauerstoffstrom im elektr. Ofen (1050—1100°); Auffangen der Gase in einer Bürette über HCl-Lsg., Absorption des CO_2 durch KOH). Bei Unters. von Grauguß, Ferrosilicium oder Fe-Cr-Legierungen schm. man die Probe bei 900° mit Bi_2O_3 zusammen. Man verwendet runde Einwagen (0,2, 0,5, 1 oder 2 g) u. benutzt die Teilungen der Bürette, die direkt die % C abzulesen gestatten. Eine Best. dauert 5—6 Min. Bezugsquelle: STRÖHLEIN u. Co., Düsseldorf. (Quimica e Industria **3**. 207—10. Barcelona, Escuela de Ingen. Industr.) W. A. ROTH.

W. R. Schoeller, *Die Trennung des Iridiums vom Eisen.* Vf. bespricht eingehend die hierüber bereits vorgeschlagenen Verff. u. anschließend ein von ihm ausgearbeitetes Verf. (Analyst **51**. 392—97.) RÜHLE.

E. Schürmann und **W. Böhm**, *Die Bestimmung von Calcium, Natrium und Lithium in den neuen Bleilegierungen.* Zur Analyse von Legierungen aus *Pb, Ca, Na* u. *Li* (*Lagermetallen*) wird die Hauptmenge des Pb als $PbCl_2$ abgeschieden, nach dem Eindampfen der Rest des in Lsg. befindlichen Pb elektrolyt. entfernt, wozu Cl' mit $AgNO_3$ gefällt wird. Nach der Elektrolyse werden die Nitrate in Chloride übergeführt u. die Lsg. mit H_2S behandelt. Ca wird als Oxalat gefällt, der Nd. in HCl gel. u. in einem aliquoten Teil Ca bestimmt. Die Trennung des Na u. Li erfolgt nach GOOCH (Pr. Am. of the Acad. of Arts and Science **22**. NS. 14. 177.) (Chem.-Ztg. **50**. 709—10. Berlin-Dahlem.) JUNG.

C. Coulson-Smith, *Wolframpräparate. Ihre handelsübliche Untersuchung.* Vf. beschreibt die Analyse von Wolframprodukten. (Chem. Trade Journ. **79**. 248—50.) JU.

Georg Frebold, *Über eine Methode zur Bestimmung undurchsichtiger Mineralien, besonders von Erzen, mit Hilfe der Röntgenstrahlen.* Zur Diagnostik undurchsichtiger Mineralien verwendet Vf. die Debye-Scherrermethode. Besprechung der Erfahrungen u. Anwendungsmöglichkeiten mit einem Literaturverzeichnis. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 278—81. Hannover.) ENSZLIN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Oscar W. Richards, *Ein Nomogramm für die van't Hoff-Arrheniussche Temperaturgleichung.* Die von Biologen häufiger verwendete van't Hoff'-Arrheniussche Temp.-Gleichung, aus der der therm. Zuwachs μ zu errechnen ist, wurde von dem Vf. durch Zeichnung eines, alle notwendigen Werte enthaltenen Nomogramms besser u.

einfacher zugänglich gestaltet. Durch Verbinden der beiden Temp.-Punkte gelangt man auf dem Nomogramm zu dem Wert μ, der aus der Gleichung:

$$\mu = \frac{4 \cdot 6 (\log_{10} K_2 - \log_{10} K_1)\, T_1\, T_2}{T_2 - T_1}$$

hervorgeht. (Journ. Physical Chem. **30.** 1219—21. Oregon, Univ. Dept. of Zoology.) HAASE.

J. Bodnár und **Alexander Terényi**, *Einfache und schnelle analytische Methoden zur Bestimmung des Wirkungssubstanzgehaltes von Pflanzenschutzmitteln.* I. Mitt. *Titrimetrische Bestimmung des Thalliums in Zeliopräparaten. Zeliokörner* u. *Zeliopaste* (BAYER u. Co.) sind Thallosulfat enthaltende Weizenkörner; die Best. des Tl-Gehaltes nach MACH u. LEPPER (Ztschr. f. anal. Ch. **68.** 36; C. **1926.** I. 3564) ist langwierig, gibt aber gute Resultate. Am besten erweist sich folgendes Verf.: Der Aufschluß der Präparate geschieht durch Verkohlen, wobei nur minimale Mengen Tl_2SO_4 sich verflüchtigen (die als Korrektur den gefundenen Werten zugezogen werden), Extraktion mit h. verd. H_2SO_4, Red. eventuell vorhandenen Thallisulfats mit wenig H_2SO_3, Titration mit Permanganat nach den Gleichungen:

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O; \qquad 5TlCl + 5Cl_2 = 5TlCl_3$$

(nach WILLM, Bull. soc. chim. de Paris [2] **5.** 152 [1863]) unter Zusatz der eben ausreichenden Menge HCl. (Ztschr. f. anal. Ch. **69.** 29—36. Budapest, Pflanzenbiochem. Inst.) W. WOLFF.

N. Schoorl, *Die Krystallisation durch Impfung in der Mikrochemie.* In dem Ref. S. 922 sind die Grenzen falsch angegeben. Es muß heißen für die Empfindlichkeit des Nachweises von *Chinidin* statt 1 : 100000 1 : 1000 u. für *Atropin* anstatt 1 : 750 1 : 2500. Es wird bei diesen Rkk. die Impfsubstanz mit dem Reagens nach der Weise der homöopath. Triturationen verd. u. sie kann dann ganz gefahrlos zugegeben werden. (Mikrochemie **4.** 103—08.) ENSZLIN.

Joseph M. Looney, *Die colorimetrische Bestimmung von Tyrosin, Tryptophan und Cystin in Proteinen.* II. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. **51.** 421; C. **1922.** IV. 349.) Die Angabe von GORTNER u. HOLM (Journ. Americ. Chem. Soc. **62.** 678; C. **1920.** IV. 668), FÜRTH u. LIEBEN (Biochem. Ztschr. **109.** 123; C. **1921.** II. 5), KRAUS (Journ. Biol. Chem. **63.** 157; C. **1925.** I. 2177) u. FÜRTH u. DISCHE (Biochem. Ztschr. **146.** 269; C. **1924.** II. 737) werden ausführlich besprochen. Die früheren Resultate werden bestätigt; die Angaben für den Tyrosingehalt von *Gliadin* u. *Edestin* werden verbessert. Es enthalten Gliadin 3,04%, Glutenin 4,56%, Edestin 4,58%, Eieralbumin 4,10%, Zein 5,66% Tyrosin. — *Zein* enthält 0,75% Cystin. (Journ. Biol. Chem. **69.** 519—38. Towson, Maryland.) HESSE.

Raymond Defay, *Korrektur der colorimetrischen Bestimmungen.* 1. *Colorimetrie des Cystins nach der Methode von Folin und Looney.* Die Annahme, daß die Schichthöhen, bei denen gleiche Färbung besteht, umgekehrt proportional den Konzz. der betreffenden Lsgg. sind, besteht bei diesem Verf. auch innerhalb der von FOLIN empfohlenen engen Grenzen nicht zu Recht, besonders nicht bei Anwendung schwach gefärbter Vergleichslsgg. Es ist also eine Korrektur erforderlich, die leicht in folgender Weise vorgenommen werden kann: In eine Reihe von 100 ccm-Kolben gibt man je $^1/_2$, 1, $1^1/_2$, 2, $2^1/_2$, 3, $3^1/_2$, u. 4 ccm der Vergleichslsg., für welche man die Korrektionskurve herstellen will, u. entwickelt in allen diesen Proben die Färbung nach der Vorschrift, füllt dann zur Marke auf. Indem man die Lsg. mit 2 ccm als Standard nimmt, vergleicht man damit alle anderen u. erhält so die Werte $r_2 = l$ Standard/l, entsprechend den Werten $x_2 = c/c$ Standard für die Verhältnisse der Schichthöhen u. der Konzz. Man trägt auf Millimeterpapier die x_2-Werte als Abscissen, die entsprechenden r_2-Werte als Ordinaten auf. Vergleicht man nun eine unbekannte Lsg. mit demselben Standard, also der 2 ccm Vergleichslsg. enthaltenden Fl., so hat man nur für den gefundenen r_2-Wert den entsprechenden Wert auf der Abscisse aufzusuchen u. findet

so x_2. — 2. *Colorimetrie des Ammoniaks.* Für die Best. mittels des Neßlerschen Reagenses in der Ausführungsform von FOLIN-FARMER läßt sich eine Korrektionskurve in gleicher Weise aufstellen. Sie ist aber hier nur erforderlich, wenn die unbekannte Lsg. oder die Standardlsg. < 0,4 mg N enthalten. — DELAVILLE u. JONES (Bull. Soc. Chim. Biol. **7**. 785; C. **1926**. II. 79) haben bei colorimetr. Best. der *Harnsäure*, wozu das gleiche Reagens wie zur Best. des Cystins dient, ganz ähnliche Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz gefunden, aber in entgegengesetztem Sinne. Die Vermutung des Vf., daß die verschiedene Alkalinität bei beiden Arbeitsarten der Anlaß dieser Verschiedenheit sei, hat sich in besonderen Verss. nicht bestätigt. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 715—32.) SPIEGEL.

Raymond Defay, *Die absolute Colorimetrie oder diejenige ohne Vergleichslösung.* In der vorangehenden Arbeit (vgl. vorst. Ref.) hat Vf. dargelegt, daß die Neigung der Kurve für die Beziehungen des colorimetr. Verhältnisses (r) zum Verhältnis der Konzz. der gefärbten Lsgg. (x) für einen gegebenen Standard im wesentlichen von dessen Konz. abhängt. Nimmt man z. B. für verschiedene Lsgg. A u. B von den Konzz. C_A u. C_B diese Kurven z. B. für die Verhältnisse von 2 ccm in 100 (als Standard) u. 3ccm in 100 auf, so erhält man verschiedene Werte von $(r_{A2})_{A3}$ u. $(r_{B2})_{B3}$. Jedem Werte C_X für die Konz. einer beliebigen Lsg. muß ein besonderer Wert $(r_{X2})_{X3}$ entsprechen, u. man kann eine Tabelle aufstellen, aus der sich nach diesem Werte der Gehalt einer unbekannten Lsg. an dem gesuchten Bestandteil ablesen läßt. Man brauchte dann nur noch die in den beiden Verdd. der unbekannten Lsg. hervorgerufenen Färbungen untereinander zu vergleichen. Diese Verss. werden für die Colorimetrie von *Cystin*, *Ammoniak* u. *Harnsäure* durchgeführt, doch haben sich dabei noch verschiedene Schwierigkeiten ergeben. Sie ließen sich für Cystin durch Heranziehung einer 3. Verd. umgehen, für Harnsäure, indem statt der Verd. 3 : 100 die Verd. 1 : 100 mit 2 : 100 verglichen wurde. Für NH_3 sind die Färbungen in dem in Betracht kommenden Bereich (< 0,4 mg in 100 ccm) zu schwach, um mit den Schichthöhen, die das bisherige Duboscqsche Colorimeter zuläßt, genau bestimmt werden zu können. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 733—45. Bruxelles, Inst. Solvay.) SPIEGEL.

Franz Seligsohn, *Ein neues Hämometer.* Beschreibung mit Abbildung eines neuen Hämometers (Herst. M. I. GOLDBERG u. Söhne, Berlin), das dem Sahlischen Hämometer an Genauigkeit gleichkommt, ihm jedoch in Bequemlichkeit der Anwendung u. Schnelligkeit der Arbeit überlegen ist. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1650. Berlin, Krankenh. Hasenheide.) FRANK.

R. Girardin und **E. Spach**, *Über die gewichtsanalytische Mikrobestimmung des Cholesterins.* Für die Isolierung des Rohcholesterins ist das Verf. von LEMELAND (Bull. Soc. Chim. Biol. **5**. 110; C. **1924**. II. 91) so genau, daß es auch für geringe Mengen von *Geweben* (ca. 0,5 g corpus luteum) oder von *Serum* (2—5 ccm) benutzt werden kann. Für die Fällung mit Digitonin u. das Auswaschen des Nd., am besten auf Mikrofiltern aus gehärtetem Papier ohne Saugen, wurden die Bedingungen besonders ausgearbeitet. Das Unverseifbare wird in 2 ccm Aceton (rein u. trocken) gel., mit 1 ccm 2%ig. Lsg. von Digitonin MERCK in 80%ig. A. versetzt, auf dem Wasserbade unter Vermeidung des Siedens bis zur Red. auf $^1/_2$ Vol. belassen, dann $^1/_4$ Stde. bei gewöhnlicher Temp. bedeckt stehen gelassen. Waschen des Gefäßes u. des Nd. 8-mal mit 1,5 ccm sd. W., 1-mal mit 1,5 ccm A. von 80%, 1-mal mit 1,5 ccm Aceton, wieder mit 1,5 ccm A., schließlich mit 1,5 ccm absol. Ä. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 813—15. Straßburg, Fac. de méd.) SPIEGEL.

Eliane Le Breton und **Charles Kayser**, *Kritischer und experimenteller Überblick über die Methoden der Bestimmung von Harnsäure und Oxypurinen im Harn.* (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 816—42. Straßburg, Fac. de méd.) SPIEGEL.

Channing W. Harrison, *Bericht über Acetylsalicylsäure.* Vergleichende Unters. über deren Best. nach der Doppeltitrations-, Verseifungs-, trocknen u. nassen Extrak-

tionsmethode. 1. u. 2. geben gleich gute Resultate, 4. etwas höhere Werte als 3. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 278. Baltimore [U. S.], Food and Drug Inspection Station.) ROJAHN.

E. V. Lynn, *Bericht über die Bestimmung des Alkohols in Drogenprodukten.* (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 282. Washington, Univ.) ROJAHN.

R. N. Chopra und **Premankur De**, *Biologische Untersuchung von Digitalispräparaten in den Tropen.* Die Froschmethode ist unbrauchbar, besser, wenn auch mit Nachteilen verbunden, ist eine Modifikation der Katzenmethode. Die Abänderung besteht darin, daß die Herztöne auskultiert u. jede Veränderung ihres Charakters berücksichtigt wird. (Indian Journ. Medical Research **13**. 781—87. Calcutta, School of Trop. Med. a. Hyg.) WOLFF.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

L. Stein, *Filtriertücher aus Baumwolle. Theorie und praktische Anwendung.* (Quimica e Industria **3**. 175—78. 211—14. — C. **1926**. II. 806.) W. A. ROTH.

G. O. Carter, *Fünfzig Jahre Fortschritte in der Komprimierung von Gasen.* Fortschritte in der Komprimierung von CO_2, O_2, NH_3, Acetylen, von Gasen für anästhet. Zwecke, von inerten, desinfizierenden u. giftigen Gasen u. von Helium während der Jahre 1876—1926 werden besprochen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 954—56. New York [N. Y.].) BRAUNS.

Hack, *Berechnung einer Warmlufttrockenanlage.* Kostenberechnung des Wärme-, Luft- u. Dampfverbrauchs. (Farben-Ztg. **31**. 2934—35.) BRAUNS.

Chemisches Laboratorium Dr. C. Stiepel, Berlin, *Über eine Neuerung auf dem Gebiete der Krystallisation von Salzen.* Die von der Maschinenfabrik FRIEDRICH HECKMANN, Berlin SO 16, Brückenstr. 6 b, lieferbare Einrichtung ermöglicht die Herst. von Krystall*soda* u. von Krystallen anderer Salze durch *Krystallisation* in Bewegung, wobei durch geeignete Zirkulation kleinere Mengen Lsg. mit großen Kühlflächen in Berührung gebracht werden. Die Krystallisation erfolgt kontinuierlich. (Chem.-Ztg. **50**. 745—46.) JUNG.

Hugh S. Taylor, *Katalyse, eine industrielle Entwicklung.* Die Geschichte der Katalysatoren, ihre Verwendung zur Synthese von NH_3, Alkoholen, HCN u. die dazu notwendigen Faktoren werden besprochen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 958—60. Princeton, N. J.) BRAUNS.

R. Jung Fabrik für Praecisions-Apparate, Heidelberg, *Einrichtung zum Abfüllen und Zuteilen bestimmter Flüssigkeitsmengen durch Verdrängerkörper*, 1. dad. gek., daß freibewegliche, gleichgroße Einwerfkörper durch ein Schaltwerk in gleichen Zeitabständen in das die betreffende Fl. enthaltende Vorratsgefäß fallen u. dessen Inhalt dadurch zum gleichmäßigen Abfließen bringen. — 2. dad. gek., daß die Schaltvorr. durch das Gewicht der austretenden Einwerfkörper selbst in Gang gehalten wird. — 3. dad. gek., daß die Einwerfkörper abwechselnd in die beiden die betreffenden Fll. enthaltenden Vorratsgefäße gelangen. (**D. R. P. 433 664** Kl. 12l vom 1/11. 1925, ausg. 10/9. 1926.) KAUSCH.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Hans Gerdien**, Berlin-Grunewald), *Herstellung hochfeuerfester Körper aus Zirkonoxyd*, dad. gek., daß von Hf befreites ZrO_2 verwendet wird. — Die Erzeugnisse sind hitzebeständiger als aus ZrO_2 hergestellte, welches nicht von dem ihm regelmäßig beigemengten Hf befreit ist. (**D. R. P. 434 596** Kl. 80b vom 18/5. 1923, ausg. 29/9. 1926.) KÜHLING.

Aktiengesellschaft für chemische Produkte vormals H. Scheidemandel, Berlin, **Daniel Sakom**, Wiesbaden, und **Paul Askenasy**, Karlsruhe, *Überführung von Stoffen, ausschließlich Leim, in eine fein verteilte Form* durch Einlaufenlassen der verflüssigten Stoffe in eine mit dem verflüssigten Stoffe nicht mischbare Fl. (Verteilungsbad), 1. dad. gek., daß die erstarrten Kugel- oder Perlenmassen aus dem Verteilungsbad unmittelbar in ein Reinigungsbad überführt werden, das aus einer mit der Kühlfl. nicht mischbaren Fl. besteht. — 2. dad. gek., daß das Reinigungsbad aus einer Lsg. des kugelbildenden Stoffes von solcher Konz. besteht, daß eine Auflösung der Kugeln nicht stattfinden kann. — Beispiel: Man nimmt eine bei 15° gesätt. Lsg. von Na_2S (D. 1,175) u. überschichtet sie mit einer genügenden Menge von $C_2H_2Cl_2$, dessen D. durch Zusatz geringer Mengen von Tetralin auf 1,150 eingestellt ist. Man läßt nun geschmolzenes Na_2S oder eine h. gesätt. Lsg. von Na_2S aus einem Gefäß herabtropfen. Sofort bilden sich in dem $C_2H_2Cl_2$ kugelförmige Gebilde von Na_2S, die auch darin erstarren. Sie wandern weiter in die konz. Na_2S-Lsg. u. werden von dort aus in geeigneter Weise entfernt. Die Abtrennung von $C_2H_2Cl_2$ ist vollständig beim Durchgange durch die Sulfidbildung erfolgt, so daß keine Verluste u. keine Belästigung durch die $C_2H_2Cl_2$-Dämpfe eintreten. (**D. R. P. 434 278** Kl. 12g vom 14/5. 1924, ausg. 22/9. 1926.) KAU.

Stanley Hiller Inc., San Francisco, übert. von: **Stanley Hiller**, San Francisco, *Regenerierung gebrauchter Filterstoffe*, wie Kieselgur, Bleicherde, Asbest u. dgl. Man verbrennt kontinuierlich die kohlenstoffhaltigen Stoffe, die in den Poren der Stoffe sich befinden, indem man die letzteren durch eine erhitzte Zone führt u. dabei mit den Verbrennungsprodd. einer Flamme in Berührung kommen läßt. (**A. P. 1 598 967** vom 21/12. 1923, ausg. 7/9. 1926.) KAUSCH.

Mitar M. Medigovich, Bisbee, Arizona, *Apparat zur Behandlung korrodierender Gase*, wie SO_2 enthaltender Gase, bestehend aus einem Behälter mit einem Einlaß am Boden u. einem Auslaß an der Decke. Vorr. sind vorgesehen, um W. mit seinem Spiegel über dem Einlaß zu halten, ferner ein Rohr von dem oberen Teile des Schornsteins nach dem Einlaß des Behälters, eine Tasche zwischen den Enden des Rohres in der unteren Wandung zur Aufnahme der festen Stoffe, Vorr. zum Zerstäuben von W. im Schornstein u. ein Rohr zum Zuleiten von W. zu der Tasche, ein Trenntrog, ein Rohr zwecks Verb. zwischen Tasche u. Trog u. endlich Vorr., die eine gesteigerte Zirkulation des Rauches herbeiführen. (**A. P. 1 599 027** vom 26/5. 1924, ausg. 7/9. 1926.) KAUSCH.

Paul Scrive, Paris, *Trockentrommel* nach den D. R. P. P. 371 026 u. 373 635, dad. gek., daß die durch Überdeckung der Rieselwände gebildeten Längsschlitze durch eine Siebplatte geschlossen werden. Gegenüber dieser Siebplatte ist ferner eine andere Platte angeordnet, die das Herausfallen von Trockengut verhindert. (**D. R. P. 428 295** Kl. 82 a vom 17/1. 1924, ausg. 4/5. 1926. Zus. zu D. R. P. 371 026; C. 1923. IV. 708.) OELKER.

Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden, Schweiz, *Verdampfen oder Destillieren unter Rückgewinnung der Verdampfungswärme mittels Wärmepumpe.* (**D. R. P. 433 989** Kl. 12a vom 15/2. 1921, ausg. 13/9. 1926. — C. **1923**. II. 309.) KAUSCH.

V. Anorganische Industrie.

Weshing, *Wasserstoffsuperoxyd. Übersicht über die Herstellungsverfahren.* (Chem. Trade Journ. **79**. 252—55.) JUNG.

Zsigmond Littman, *Zur Selengewinnung aus Bleikammerschlamm.* Zu dem Aufsatz von STAHL (Chem.-Ztg. **50**. 280; C. **1926**. I. 3503) teilt Vf. ein Verf. mit, daß jedes Erhitzen vermeidet. Man nimmt zum Lösen rauchende H_2SO_4 u. fällt entweder direkt durch Verdünnen oder man oxydiert durch Zusatz von rauchender HNO_3 u. reduziert nach der Verdünnung mit SO_2. (Chem.-Ztg. **50**. 704.) JUNG.

R. Schönfelder, *Der Einfluß des Methans auf die Ammoniaksynthese.* Vf. berechnet zunächst den Punkt, wo die geringste Zunahme des CH_4-Gehalts bezw. Abnahme des H_2 durch NH_3-B. eine C-Abscheidung zur Folge hat u. findet bei 700° u. 1 at Gesamtdruck einen CH_4-Gehalt von 6,7%; bei 700° u. 100 at von 70% als zulässig. Es ist also unter den üblichen Betriebsverhältnissen keine CH_4-Zers. zu befürchten. Schädlicher wirkt das CH_4 als indifferentes Verdünnungsmittel, wie aus einer nach der Tourschen Kurventafel (Journ. Ind. and Engin. Chem. **13**. 299; C. **1921**. IV. 461) berechneten Tabelle hervorgeht. Bei einem CH_4-Gehalt von 50% sinkt die NH_3-Ausbeute auf fast $^1/_4$ der aus reinem N + H-Gemisch erhältlichen. — Bei den Verss. diente als Katalysator entwässertes u. im Luftstrom bei 800° zersetztes Ca-Ferrocyanid (vgl. D. R. P. 285 698 u. 286 719). Wegen der Apparatur vgl. das Original. Bei gewöhnlichem Druck lieferten weitgehend getrocknete u. gereinigte Gase bei der „Raumgeschwindigkeit" (d. h. die pro l Katalysatorraum [innerhalb des Kontaktofens für den Katalysator zur Verfügung stehender Raum] stündlich verarbeitete, auf l bei 0° u. 1 at reduzierte Gasmenge) 2000 u. 475° die beste Ausbeute. CO u. H_2O wirken als Gifte (statt CO wohl das daraus entstehende W.!), indem bei der für reines u. CH_4-haltiges Gas günstigsten Temp. überhaupt noch kein NH_3 entsteht, sondern erst bedeutend höher. Gegen 600—690° verschwindet die Giftwrkg. wieder, doch ist dann die Gleichgewichtslage zu ungünstig. Wurde durch Steigerung der Temp. bei 36% CH_4-Gehalt C-Abscheidung hervorgerufen, so übte diese keine Giftwrkg. aus. Bei nachherigem Ersatz des CH_4-haltigen durch reines Gasgemisch wurde sogar eine wesentlich günstigere Ausbeute erzielt. Die Raumgeschwindigkeit, die durch Porenverstopfung zuerst auf die Hälfte gesunken war, stieg nach teilweiser Entfernung der Kohle (als CH_4) wieder auf 80% des anfänglichen Wertes. Die bei reinen Gasen bei 500° 62% betragende Ausbeute stieg aber auf 88%. — Bei einem Betriebsdruck von 100 at u. einer „Raumgeschwindigkeit" 8600 wurde als günstigste Temp. 590° ermittelt. Graph. dargestellt ist die Abhängigkeit des NH_3- vom CH_4-Gehalt. Ist bei CH_4-freiem Gas die „Raumzeitausbeute" (die pro l Katalysatorraum stündlich erhaltene NH_3-Menge in kg) 0,132, so ist sie bei 51% CH_4-Gehalt auf 0,048 gesunken. In einem 103-std. Vers. wurde festgestellt, daß CH_4 auch keine langsame Giftwrkg. ausübt. Nach 30 Stdn. nahm die „Wirksamkeit" (tatsächlich erhaltener NH_4-Gehalt, ausgedrückt in % des im Gleichgewicht vorhandenen) sogar etwas zu, übereinstimmend mit FIRMIN (Ind. chimique **9**. 147. 339. 436; C. **1922**. III. 111. **1923**. I. 1003). Mit zunehmender Raumgeschwindigkeit sinken NH_4-Gehalt u. „Wirksamkeit", während die Raumzeitausbeute steigt. Auffallend u. für die Verarbeitung von Kokereigas wichtig ist, daß die „Wirksamkeit" mit abnehmendem N-Gehalt steigt. Bei 100 at, 590°, 30% CH_4 u. einem N:H-Verhältnis von 1:36 betrug sie 80; bei N:H = 1:1,4 nur 52. Aus einer weiteren Tabelle ergibt sich aber, daß selbst 8 hintereinander geschaltete Kontaktöfen noch nicht die Hälfte eines Gemisches von 30,2% CH_4, 52,5% H_2 u. 17,3% N_2 bei 300 at, 600° u. der Raumgeschwindigkeit 8000 verarbeiten. CLAUDE erreicht aber mit CH_4-freiem (Tiefkühlung!) Gas, allerdings bei 900 at u. 10-fach größerer Raumgeschwindigkeit, eine 20-mal größere Leistung, so daß die relativ umständliche Tiefkühlung gerechtfertigt erscheint. (Ber. Ges. f. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **1925**. 514—39. Dortmund-Eving.) HARMS.

W. Gluud und **R. Schönfelder**, *Über die Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak und Schwefel aus Ammoniumthiosulfat.* Das Verf. (D. R. P. 415587; C. **1925**. II. 1207) arbeitet nach der Gleichung: $3(NH_4)_2S_2O_3 + H_2SO_4 = 3(NH_4)_2SO_4 + 4S + H_2O$. Rk.-Temp. ist 90°. Die Rk. verläuft anfangs rasch u. kommt zum Stillstand, wenn ca. 98% des Thiosulfats umgesetzt sind. Der Rk.-Verlauf, ausgedrückt durch den J-Verbrauch einer Probe nach x Stdn., ist graph. dargestellt. In 50%ig. Lsg. betrug der unzers. Rest noch 0,3%, in 5%ig. Lsg. 4% der Thiosulfatmenge. Erst bei 100%ig. Über-

schuß an H_2SO_4 entweicht SO_2. Der ausgeschiedene S ist gut filtrier- oder zentrifugierbar, u., bei reinen Lsgg. auch rein. Die Verss. wurden gemeinsam mit **Käte Ruland** ausgeführt. (Ber. Ges. f. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **2**. 23—25.) Harms.

Umberto Sborgi und **David Lenzi**, *Die elektrolytische Herstellung von Natriumperborat zu Larderello.* Bericht über auf Grund von Laboratoriumsverss. angestellte techn. Verss. Die Elektrolysenfl. enthielt 23% $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$, 3,3% $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$, 1,5% $NaHCO_3$, 0,05% CrO_3 u. einige Centigramm-% negativer Katalysatoren. Soda u. Borax wurden während der Elektrolyse in Pulverform zugegeben, außerdem wurde kräftig gekühlt. Der Strom wurde auf 10—12 V u. 250 Amp. in 18 Stdn. eingestellt. Ausbeute 40% Perborat mit einer Reinheit von 99—100%. Apparatur im Original. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 423—27. Pisa.) Grimme.

F. Chemnitius, *Über eine Methode zur technischen Darstellung von festem Eisenchlorid.* Beschreibung der Herst. von festem $Fe_2Cl_6 \cdot 12\,H_2O$. (Chem.-Ztg. **51**. 710—11. Jena.) Jung.

Gutlohn, *Talk.* Vf. hält es für notwendig, konventionelle Festlegungen über die Eigenschaften der *Talk*prodd. zu treffen, u. für wünschenswert, daß jeder Talkproduzent die verbindlichen Analysendaten seiner Sorten angibt. (Chem.-Ztg. **50**. 711—12.) Ju.

Standard Oil Co., Whiting, Indiana, übert. von: **Robert E. Wilson**, Chicago, *Brom.* In geringe Mengen Br enthaltenden Laugen wird letzteres (durch Cl_2) in Freiheit gesetzt u. dann die Lauge über Ag-Flächen strömen gelassen. (**A. P. 1 599 108** vom 24/11. 1924, ausg. 7/9. 1926.) Kausch.

Hans Harter, Würzburg, *Ammoniaksynthese.* Bei der Ausführung der Ammoniaksynthese in mit einander gekuppelten Hoch- u. Niederdrucksystemen werden die Druckgefäße mit doppelwandigen Isolierzylindern ausgestattet, bei dem entweder die Wände selbst aus wärmeisolierendem Stoff, wie Schamotte, Quarz, ZrO_2 o. dgl. hergestellt, oder Isoliermasse, wie Quarz, SiO_2 o. dgl. zwischen die aus Blech gebildeten Wände der Zylinder gefüllt wird. Die Druckgefäße können nebeneinander angeordnet sein oder es kann das Niederdruckgefäß das Hochdruckgefäß umgeben. Im ersten Fall strömt das Gasgemisch zunächst im Hochdruckgefäß zwischen drucktragender Wand u. Isolierzylinder, dann durch den Katalysator u. durch den Innenraum eines Wärmeaustauschers zum Kondensierraum, ein weiterer Strom von Frischgas strömt durch den Außenraum des Wärmeaustauschers nach dem durch die Druckwand und den Isolierzylinder des Niederdruckgefäßes gebildeten Raum u. dann, gegebenenfalls durch den zwischen den Wänden des Isolierzylinders befindlichen Raum zum Katalysator. Ein Isolierzylinder kann die Druckwand auch von außen umgeben. (**A. P. 1 593 657** vom 28/10. 1925, ausg. 27/7. 1926. D. Prior. 11/8. 1925.) Kühling.

Citizens of the United States of America, übert. von: **William H. Ross**, **Russell M. Jones** und **Arnon L. Mehring**, Washington, *Gleichzeitige Herstellung von Phosphorsäure und Kaliumphosphat.* Man glüht ein Gemisch von Phosphatgestein, K_2SiO_3 u. einem C-haltigen Stoff in einer red. Atm. bei 1300°, verbrennt den entwickelten Rauch beim Entweichen aus dem Ofen u. gewinnt das gebildete Prod. in einem Cottrell-Fällapp. (**A. P. 1 598 259** vom 4/3. 1924, ausg. 31/8. 1926.) Kausch.

P. Askenasy und **E. Elöd**, Karlsruhe, *Arsensäure.* Man oxydiert As_2O_3 mit Hilfe von Stickoxyden oder HNO_3 u. O_2 unter Druck. (**E. P. 255 522** vom 21/4. 1925, ausg. 15/9. 1926.) Kausch.

Grasselli Chemical Co., übert. von: **Wellington Lee Tanner**, Cleveland, Ohio, *Manganarsenat.* Man erhitzt ein inniges Gemisch einer Mn-Verb. mit As_2O_3 in Ggw. eines oxyd. Agens. Auch kann man eine das As_2O_3 oxydierende Mn-Verb. in Ggw. von W. verwenden. (**Can. P. 260 934** vom 29/7. 1924, ausg. 18/5. 1926.) Kausch.

Darco Sales Corporation, New York, übert. von: **Victor S. Allien**, New York, *Gleichmäßige Regenerierung aktiver Kohle.* Man läßt die Kohle in dünner Schicht über

schräge von innen geheizte übereinander angeordnete Flächen herabrutschen, wobei die Temp. der Flächen von oben nach unten zunimmt. (**A. P. 1 599 072** vom 16/7. 1924, ausg. 7/9. 1926.) Kausch.

Ernst Berl, Darmstadt, *Herstellung aktiver Kohle* aus Braun- oder Steinkohle, dad. gek., daß man diese Kohle einer Extraktion mit hydrierten Naphthalinen unterwirft u. sodann nach Abscheiden des Extraktionsmittels bei etwa 1000°, gegebenenfalls unter Zusatz von K-Verbb., glüht. (**D. R. P. 433 524** Kl. 12i vom 15/6. 1923, ausg. 9/9. 1926.) Kausch.

Alfred Thiel, Marburg, Lahn, und **Gerhard Stampe**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung wohldefinierter hoher Konzentrationen aktiven Wasserstoffs*, 1. dad. gek. daß eine Wand des Reaktionsraumes durch ein Blech aus wasserstoffdurchlässigem Metall gebildet wird, dessen Außenfläche als Kathode einer elektrolyt. Wasserzers. ausgebildet ist. — 2. Herst. unpolarisierbarer, stromliefernder Wasserstoffelektroden nach 1, dad. gek., daß die Außenfläche eines Rohres aus wasserstoffdurchlässigem Metall als Elektrode dient, dessen Inneres zugleich Kathode einer elektrolyt. Wasserzers. ist. (D. **R. P. 433 520** Kl. 12i vom 28/11. 1925, ausg. 9/9. 1926.) Kausch.

Mulkey Salt Co., Detroit, Mich., übert. von: **Clinton S. Robison**, Chicago, *Chemisch reines Natriumchlorid aus natürlichen Salzsolen.* Man dampft die Sole ein, bis das NaCl in Krystallform ausfällt, entfernt aus der Lsg. die in Suspension befindlichen Verunreinigungen nach ihrem Niederschlagen u. bevor sie sich zusammengeballt haben. (**A. P. 1 598 935** vom 29/1. 1925, ausg. 7/9. 1926.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Philipp Siedler** und **Wilhelm Moschel**, Griesheim a. M.), *Verfahren zur völligen Entwässerung von Schmelzen der Erdalkalichloride und des Chlormagnesiums*, dad. gek., daß die Schmelze mit gekörntem CaC_2 behandelt wird. (**D. R. P. 433 666** Kl. 12m vom 17/2. 1925, ausg. 9/9. 1926.) Kausch.

Joseph Zeltner, Charlottenburg, *Herstellung eines Wismutsilicates*, dad. gek., daß man in W. gel. Bi-Salze mit in W. l. Alkalisilicaten umsetzt. (**D. R. P. 433 526** Kl. 12i vom 16/9. 1924, ausg. 10/9. 1926.) Kausch.

Anson G. Betts, Kinderhook, N. Y., *Chemische Prozesse.* Man zersetzt CaF_2 mit einer Lsg. eines mehrwertigen, reduzierbaren Metalls (z. B. Fe, Al), reduziert das gel. Metall zu einer geringeren Wertigkeit u. gewinnt eine verwendbare F-Verb. aus der Lsg. (**A. P. 1 598 672** vom 9/1. 1922, ausg. 7/9. 1926.) Kausch.

M. Buchner, Kleefeld b. Hannover, *Carbonate und Hydrate.* Man behandelt ein Fluorid (wie PbF_2) mit einem l.-oder unl. Carbonat unter Druck in der Hitze. (**E. P. 255 474** vom 12/6. 1925, Auszug veröff. 15/9. 1926. Prior. 14/7. 1924. **Zus. zu E. P. 235 588; C. 1925. II. 1788.**) Kausch.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

W. A. Oldfather, *Glasmacher als Keramiker.* Bereits in der römischen Kaiserzeit wurden die Glasmacher als Keramiker bezeichnet. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9.** 633. Urbana [Ill.].) Salmang.

K. Meitzler, *Das Brennen von Dinas und Silica.* (Tonind.-Ztg. **50.** 1040—41. 1308—09.) Salmang.

Eisenlohr, *Über säurebeständige Schmelzfarben und deren Prüfung.* Die Säurebeständigkeit der Schmelzfarben steigt nicht mit steigendem SiO_2-Gehalt. Alle Flüsse zwischen 1,3 u. 2,0% SiO_2 auf 0,7 PbO + 0,3 Na_2O sind säurebeständig. Die säurebeständigen Schmelzen geben nur $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ so viel an Säuren ab wie die gewöhnlichen Farben. Man prüft mit 3% HCl, in die die aufgebrannten Farben mindestens 5 Stdn. eingelegt werden. Dabei darf der Hochglanz auch in dicken Lagen nicht leiden. (Sprechsaal **59.** 645—46. Frankfurt a. M.) Salmang.

W. Back, *Kohlenersparnis bei Drehöfen.* (Zement **15.** 663—65.) Salmang.

—, *Die Verwendung der Wanne für Opalglas und Bemerkungen über Weißglaswannen.* (Sprechsaal **59**. 634—35.) Salmang.

Leonhard Bock, *Über Sulfat als Läuterungsmittel von Alkali-Kalk-Silicatgläsern.* Die Sulfatzugabe wirkt bei Kalk-Natrongläsern als Läuterungs- u. Entfärbungsmittel dadurch, daß die Oberfläche des Glases dem reduzierenden Einfluß der Feuerungsgase entzogen wird. Die Menge des beigemischten Sulfats richtet sich danach, wie viel C sich aus der Flamme auf die Schmelze niederschlägt. Sie soll dessen reduzierende Wrkg. aufheben. Die üblichen Änderungen im Gemengesatz beeinträchtigen die Wrkg. des Sulfats nicht. (Sprechsaal **59**. 633—34.) Salmang.

Josef Wolf, *Farbtonmessungen an Farbglasuren auf Grund der Wilhelm Ostwaldschen Farblehre.* Gemessen wurden die Farben, die durch Zusatz von Farbkörpern zu Borosilicatgläsern erhalten wurden. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **7**. 130—41. Teplitz-Schönau, Fachsch. f. Keramik.) Salmang.

Richard Grün und **Günther Kunze**, *Das optische Verhalten der Stoffe des Systems Kalk-Kieselsäure-Tonerde im kurzwelligen Licht.* Durch Betrachtung von reinen Stoffen u. Schmelzen des 3-Stoffsystems CaO-Al_2O_3-SiO_2 im ultravioletten Licht lassen sich charakterist. Gesetzmäßigkeiten feststellen, die allerdings noch nicht faßbar sind. (Zement **15**. 677—79. Düsseldorf, Forschungsinst. d. Hüttenzement-Industrie.) Salmang.

J. T. Littleton jr. und **W. W. Shaver**, *Temperaturen von Pyrexglas und Porzellan bei Sonnenbestrahlung.* Diese Tempp. wurden durch Berechnung aus Strahlung u. Leitung u. durch Messung der Oberflächentempp. bestimmt. Bei 40° C im Schatten ergab die Rechnung 93° für Porzellan u. 46,5° für Pyrexglas. Die Temp. des Porzellans wächst ungefähr $3^1/_2$-mal so schnell an wie die des Pyrexglases. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 618—25. Corning, N. Y., Corning Glass Works.) Salmang.

Robert Galbraith, *Maschine zum Pressen von Terrakotta.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 583—86. Terra Cotta, Ill., American Terra Cotta and Ceramic Co.) Salm.

Bernhard Neumann und **S. Kober**, *Zur Kenntnis der Tonsubstanz.* Bei der Erhitzung von Tonen verhält sich Fe fast genau so wie Al. (Sprechsaal **59**. 607—09. Breslau, Techn. Hochsch.) Salmang.

P. Budnikow, *Zur Frage der Erzeugung von in Wasser unzerwaschbaren Materialien aus rohem Ton.* Vf. studierte den Einfluß von Basen, Säuren u. Salzen auf die Zerwaschungszeit des Tons. Am günstigsten wirkten H_3PO_4 oder ein Gemisch von H_2SO_4 u. Phosphorit. Die Ursache ist noch nicht erklärbar. (Kolloid-Ztschr. **39**. 269—75. Charkow.) Salmang.

O. Krause, *Die Deformation keramischer Massen beim Trocknen.* Auf der Scheibe geformte Massen zeigen oft eine der Drehrichtung entgegengesetzte Torsion, die zur Rissebildung führen kann. Die Ursache ist unbekannt. (Kolloid-Ztschr. **39**. 263—64. Freiberg i. Sa., Kahla-Schomburg-I.-G.) Salmang.

Albert Granger, *Die Elektroosmose. Ihre Anwendung bei der Behandlung der Kaoline und Tone.* (Céramique **29**. 245—48.) Salmang.

P. Budnikow, *Aktivierung von inerten Calciumsulfatarten.* (Vgl. S. 1323.) Anhydrit u. zwischen 400 u. 750° totgebrannter Gips nehmen unter Einw. verschiedener Katalysatoren wieder W. auf u. erhärten dann. Am wirksamsten als solche sind $NaHSO_4$ (1%), $KHSO_4$ (2%) u. ein Gemisch 2% $CuSO_4$ u. $NaHSO_4$. Die Veränderung des Widerstands der erhaltenen Gipse mit der Zeit ist keine fortlaufende Kurve, sondern erreicht nach einiger Zeit ein Maximum (8 Stdn.), um dann abzunehmen u. langsam wieder zuzunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 387—88.) Enszlin.

R. Heilingötter, *Über eine neue billige Zementart für Fußböden und Wandauskleidungen.* Das von Greenbaum (vgl. S. 1322) angegebene Mischungsverhältnis für *Steinholz*ziegel liefert kein widerstandsfähiges Material. — Erwiderung von Greenbaum. (Chem.-Ztg. **50**. 704. Zwickau.) Jung.

H. W. Gonell, *Über die Ursache der Abbindestörungen bei Tonerdezement.* Das „Absanden", die Abreibbarkeit der obersten Schichten von erhärtetem Schmelzzement, ist auf Einw. der CO_2 der Luft zurückzuführen. (Zement **15**. 714—15. Staatl. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.) Salmang.

Otto Gassner, *Zementbauten in der chemischen Industrie.* (Zement **15**. 658—63.) S.

Ernst Jänecke, *Über die Konstitution von Zement.* (Zement **15**. 610—12. 643—46. — C. **1926**. II. 1567.) Salmang.

Otto Graf, *Schwinden von Prismen aus Zementmörtel mit verschiedenen Mischungsverhältnissen.* (Vgl. S. 1322.) (Zement **15**. 613—14. Stuttgart, Techn. Hochsch.) Sal.

Th. Klehe, *Die Homogenisierung der Zementrohmasse auf trockenem Wege.* (Tonind.-Ztg. **50**. 1240—41.) Salmang.

—, *Russische Normen für Bindemittel.* (Tonind.-Ztg. **50**. 1222—25.) Salmang.

L. C. Hewitt, *Schmelzpunkte von Mischungen aus feuerfesten Ziegeln und Kohlenasche.* Die Kegelschmelzpunkte solcher Mischungen zeigten wenig übereinstimmende Bilder. Es bilden sich Eutektica, die den Vergleich erschweren. Die Ergebnisse sind mit denen der Praxis nicht vereinbar. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 575—82. St. Louis [Mo.], Laclede-Christy Clay Prod. Co.) Salmang.

A. E. R. Westman und **W. H. Pfeiffer**, *Ein Vergleich der Einheitlichkeit der Festigkeit und des Gefüges von feuerfesten Ziegeln, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt wurden.* Die naß geformten Ziegel waren einheitlicher in der Festigkeit, aber uneinheitlicher in der Struktur wie die trocken geformten. Handgeformte Ziegel sind in jeder Beziehung uneinheitlich, die mit engl. Maschinen halbtrocken geformten waren durchaus gleichmäßig. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 626—32. Univers. of Illinois.) Salmang.

Rudolf Böhm, *Einige Probleme aus der Magnesitchemie.* Amorphes MgO im Ziegel läßt sich durch Rotfärbung mit einer alkoh. Lsg. von Diphenylcarbazid unter dem Mikroskop erkennen. Ein sich zuweilen auf Magnesitziegeln ausscheidender weißer Stoff ist CaO, das wahrscheinlich aus Ca-Ferrit entstand. Periklas wird von einer NH_4Cl-Lsg. ebenso leicht wie amorphes MgO angegriffen. Man kann so den Gehalt an freiem MgO im Ziegel bestimmen. Weiß gebrannte bröckelige Magnesitsteine lassen sich durch oxydierenden Brand wieder verfestigen. Angabe von Analysen von Magnesitsteinen. (Tonind.-Ztg. **50**. 1305—07.) Salmang.

—, *Alterungserscheinungen an Gittersteinen von Gaskammern.* Vf. glaubt, daß die durch Regeneratoren strömenden Gase auch durch die Porenräume der Steine hindurchgehen. (Sprechsaal **59**. 647—51.) Salmang.

W. T. Gardner, *Feuerfeste Steine in der Gasindustrie.* (Gas Journ. **175**. 664 bis 667.) Salmang.

Hans Kühl, *Die Rohmehlkieselsäure.* (Tonind.-Ztg. **50**. 1235—36. Berlin-Lichterfelde.) Salmang.

Richard Fasse, *Aus der Steinholzindustrie.* (Vgl. Kunststoffe **13**. 17; C. **1923**. II. 1059.) Entw. der Steinholzherst. seit 1923. (Kunststoffe **16**. 197—98. Hannover.) B.

Otto Bartsch, *Über die Messung der Erweichungstemperatur feuerfester Baustoffe.* Die Stellung des Prüfkörpers innerhalb des Heizrohres ist von Wichtigkeit. Angaben des Einflusses von Schieferton auf die Standfestigkeit. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **7**. 121—30. Berlin.) Salmang.

L. C. Glaser, *Das Erhitzungsmikroskop und seine Bedeutung für die glastechnische Forschung.* (Glastechn. Ber. **4**. 161—72. Würzburg, Univ.) Salmang.

W. Ewald, *Glasuntersuchungen mit dem neuen Askania-Spannungsprüfer.* (Vgl. S. 1324.) (Sprechsaal **59**. 597—99.) Salmang.

A. Guttmann, *Die Bestimmung der räumlichen Veränderung von Zementen mit Komparator.* (Zement **15**. 594—95. Düsseldorf, Forschungsinst. f. Hüttenzement.) Sa.

W. Melzer, *Schnellbestimmung des Kalks in Rohmehlen für Hochofenzemente.* (Tonind.-Ztg. **50**. 1217—18. Bremen.) Salmang.

H. Kohl, *Die Messung der Bindefähigkeit plastischer Rohstoffe und Massen.* (Keram. Rdsch. **43**. 602—03. Vordamm.) Salmang.

Edward Danner, Newark, V. St. A., *Herstellung von Glastafeln ohne Ende*, wobei die Glasschmelze der Vorr. zur Tafelbildung in flachem Strome durch einen Sonderraum zufließt, in dem die Glastemp. geregelt wird, 1. dad. gek., daß man den Sonderraum durch parallel zur Strömungsrichtung verlaufende Trennwände in Zonen teilt, u. in jeder dieser Zonen die Temp. derart regelt, daß der Glasstrom über seinen gesamten Querschnitt möglichst gleiche Temp., also auch gleiche Strömungsgeschwindigkeit erhält. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. gemäß Anspruch 1, mit Sonderraum zur Regelung der Glastemp., gek. durch parallel zur Strömungsrichtung verlaufende Trennwände in der Sonderkammer in Verb. mit für jede der Zonen zwischen den Trennwänden besonders regelbaren Heizvorr. (**D. R. P. 432 746** Kl. 32a vom 16/5. 1923, ausg. 13/8. 1926. A. Prior. 23/5. 1922.) Kühling.

Charles A. Kraus, Worcester, V. St. A., *Glasbehandlung.* Um Bilder, Zeichen o. dgl., vorzugsweise Handelsmarken, welche gewöhnlich unsichtbar sind, aber bei der Dampfbehandlung des Glasgegenstandes bemerkbar werden, zu erzeugen, wird auf dem Glase $AgNO_3$ fest oder besser in wss. oder einer Lsg. in verd. Pyridin oder A. aufgebracht u. der Gegenstand etwa 3—10 Min. lang auf zwischen 100 u. 180° liegende Tempp. erhitzt. Bei Tempp. bis 150° entsteht ein schwach sichtbares Bild des gewünschten Zeichens, bei 160° ist das Bild ganz unsichtbar, tritt aber beim Dämpfen hervor. Statt des Erhitzens kann auch an die mit $AgNO_3$ behandelte Fläche des Glases der positive, an die gegenüberliegende Fläche der negative Pol eines Stromkreises angelegt werden. Es wandern Silberionen in das Glas, Alkaliionen heraus. (**A. P. 1 592 429** vom 5/6. 1924, ausg. 13/7. 1926.) Kühling.

Richard Fuchs, Oakland, V. St. A., *Muster auf Porzellan.* Eine mit dem betreffenden Muster versehene Kautschukschicht wird auf eine dünne, auf einer Glasplatte hergestellte Lackschicht aufgepreßt, die M. auf den zu bemusternden Porzellangegenstand gepreßt, mit einer Mischung von Farbstoff u. Flußmittel bestäubt u. das Ganze gebrannt. (**A. P. 1 593 869** vom 7/12. 1925, ausg. 27/7. 1926.) Kühling.

G. Polysius, Dessau, *Herstellung von geschmolzenem Zement*, dad. gek., daß das im Drehofen geschmolzene Gut unmittelbar u. auf möglichst kurzem Wege in eine Vorkammer einfließt, in welcher, gegebenenfalls unter Beigabe von Zuschlägen eine innige Durchmischung u., falls notwendig, eine weitere Bearbeitung erfolgt. — 2. dad. gek., daß das Schmelzgut innerhalb der Vorkammer einer Red. unterworfen wird. — 3. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1 u. 2, dad. gek., daß die Düse zur Zuführung des Heizmittels in der Weise geregelt werden kann, daß die Flamme den Auslauf des Ofens mit stärkstem Feuer trifft. — Das Verf. kann sowohl im Gegen- wie im Gleichstrom durchgeführt werden. (**D. R. P. 434 187** Kl. 80b vom 19/9. 1924, ausg. 16/9. 1926.) Kühling.

General Insulating and Manufacturing Co., Alexandria, übert. von: **Hugo Gallinowsky**, Richmond Heights, V. St. A., *Feuerfester, wärmebindender Mörtel.* Ein als „mineral wool rock" bezeichnetes Mineral, welches im wesentlichen aus Calciumsilicat besteht, wird teils bei etwa 700° geglüht u. gepulvert, teils mittels durch das geschmolzene Mineral geblasene Luft oder Dampf in einen glaswollartigen Stoff „mineral wool", teils durch Behandeln mit verd. H_2SO_4 in einen gallertartigen, SiO_2 u. $CaSO_4$ enthaltenden sogenannten „mineral wool gum" verwandelt. Diese Massen werden mit ungeglühtem gepulvertem „mineral wool rock" u. Asbest gemischt u. zum Befestigen von Ziegeln verwendet. (**A. P. 1 591 676** vom 23/10. 1924, ausg. 6/7. 1926.) K.

Austro-American Magnesite Co. (**Oesterreichisch-amerikanische Magnesitgesellschaft**) **G. m. b. H.** und **Konrad Erdmann**, Radenthein, Kärnten, *Herstellung von Formstücken aus mit Sorelzement verkitteten Faserstoffen* unter Beschleunigung der Abbindung u. Erhärtung durch Zufuhr von Wärme, 1. dad. gek., daß man die Abbindung u. Erhärtung der M. in annähernd luftdichten Formen vor sich gehen läßt, die von einem auf 180—220° erhitzten Stoff, z. B. von Luft dieser Temp., umgeben sind. — 2. Aus einem durch Transportbänder gebildeten Kanal bestehende Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Förderbänder dicht schließend durch eine Abbindekammer geführt sind, die elektr. oder auf andere Weise beheizt ist. — Es werden in stetigem Betriebe leichte, poröse, sägbare Formstücke hergestellt. (**D. R. P. 434 348** Kl. 80b vom 13/9. 1925, ausg. 23/9. 1926. Oc. Prior. 4/11. 1924 u. 17/8. 1925.) KÜHLING.

Zenos P. Romerill, Ogden, Utah, V. St. A., *Plastische Masse.* Man vermischt zerkleinertes verwittertes kieselsäure- u. kalkhaltiges Gestein mit calciniertem Magnesit, Asbest, Sand u. $MgCl_2$-Lsg., die Mischung dient zum Überziehen von Wänden, zum Isolieren von Dampfkesseln usw. (**A. P. 1 586 046** vom 1/11. 1923, ausg. 25/5. 1926.) FRANZ.

John Fuhrmann, Buffalo, V. St. A., *Baustoffe.* Mischungen von kohlefreier Asche oder gepulverter Schlacke, Schlackenzement, CaO, Chromerz von etwa 12% Chromgehalt u. etwa 10% W. werden innig gemischt u. ohne Druckanwendung geformt. Die Erzeugnisse sind durch Leichtigkeit, Festigkeit, Feuer-, Wasser- u. Kältebeständigkeit ausgezeichnet u. besonders als Leitungsrohre für Heißwasser, Dampf oder Kühlfll. geeignet. (**A. P. 1 593 934** vom 20/9. 1922, ausg. 27/7. 1926.) KÜHLING.

Francis A. Bartlett, Stamford, Connecticut, V. St. A., *Plastische Masse.* Man vermischt Sägemehl, Korkmehl oder eine andere pflanzliche Faser, Asbest, Portlandzement, Sand, Asphalt, Steinkohlenteer u. Wasserglas; die Mischung dient zum Ausfüllen von Hohlräumen in Bäumen, als Isoliermittel usw. (**A. P. 1 598 636** vom 22/6. 1920, ausg. 7/9. 1926.) FRANZ.

Agasote Millboard Co., Ewing, New Jersey, V. St. A., *Holzersatz.* Man vermischt Faserstoffe mit *Xanthorrheaharz* u. formt in der Wärme unter Druck; man vermischt etwa 100 Teile Holzfaser mit 100 Teilen des genannten Harzes u. 5000 Teilen W. im Holländer, der erhaltene Brei läuft in eine Form, wird durch Pressen vom W. befreit, getrocknet u. in der Wärme geformt; der Mischung kann man Farbstoffe, Öle, Bitumen oder Schwefel zusetzen. (**E. P. 248 800** vom 15/9. 1924, ausg. 8/4. 1926.) FRANZ.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Goy, *Über die Grundlagen neuzeitlicher Düngeranwendung.* Sammelbericht über die wichtigsten, neueren Methoden zur Ermittlung des Nährstoffgehaltes von Ackerböden nebst Richtlinien zur Auswertung der Erkenntnisse für die Praxis. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B **5**. 337—75. Königsberg.) GRIMME.

J. E. Breckenridge, *Die Mitwirkung der Chemie in der Düngemittelindustrie.* Vf. gibt einen Überblick darüber, wie im Laufe der letzten 50 Jahre die chem. Wissenschaft Eingang in die Düngemittelindustrie gefunden hat. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 941—45. Carteret, N. J.) BRAUNS.

Anton Messerschmitt, *Die Nutzbarmachung der kalihaltigen Gesteine.* Vf. weist auf sein Verf. hin, nach dem Chilesalpeter mit Leucit im Autoklaven bei 200° in KNO_3 umgesetzt wird u. auf die Vorteile, die eine Düngung mit KNO_3 gegenüber dem Chilesalpeter hat. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 697—703.) TRÉ.

Società Italiana Potassa, *Leucit in der italienischen Landwirtschaft.* Hinweis auf den Wert des Leucits als Kalidünger mit 16—18% K_2O-Gehalt. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. III. 671—78.) TRÉNEL.

A. L. Whiting und **T. E. Richmond**, *Die Zusammensetzung von zweijährigem weißen Süßklee mit Hinblick auf die Bodenanreicherung.* Kulturen von weißem Süßklee mobilisieren kräftig N, P_2O_5, S u. K_2O u. können deshalb als Gründüngung empfohlen werden. (Soil Science **22**. 83—95. Wisconsin [Ill.].) Grimme.

A. Bonazzi, *Die Mineralisation des atmosphärischen Stickstoffs durch biologische Mittel.* Zur Beantwortung des Themas hat Vf. umfassende Verss. mit *Azotobacter chroococcum*-Kulturen angestellt. Azotobacter wächst auch, wenn der N_2 der Luft durch H_2 ersetzt worden ist, folglich ist der Azotobacter als ein Mittel, den N_2 der Luft zu mineralisieren, für die Landwirtschaft bedeutungslos. O_2 ist dagegen für das Wachstum des Azotobacter unbedingt notwendig; seine CO_2-Produktion ist groß; der Atmungsquotient ist 1. Erhöhung des O_2-Gehaltes der Luft ist ohne Einfluß auf die Absorption des N_2. Die Ggw. von Azotobacter ermöglicht anaerob. Organismen das Wachstum. — Da keine anderen Produkte als CO_2 bisher isoliert werden konnten, ist der O_2-Verbrauch des Azotobacter in erster Linie Verbrennungsprozessen zuzuschreiben. — Die fermentierende Kraft des Bakteriums ist hoch. — Unter den Bedingungen des Kulturvers. kommen als C-Quelle Dextrin u. die Salze der niedrigeren aliphat. Säuren in Betracht; unter natürlichen Verhältnissen müssen jedoch die Wurzelrückstände im Boden erst durch andere Organismen in niedrigere Glieder der KW-stoffe zersetzt sein, ehe sie als Energiequelle für Azotobacter nutzbar werden. (Actes IV. Conf. Internat. Pédologie, Rom **1924**. III. 74—114.) Trénel.

R. Perotti, *Mikroorganische Theorie der Düngung.* Diskussion der Biologie des Bodens. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. III. 25—29.) Trénel.

Eilh. Alfred Mitscherlich, *Nährstoffvorrat und Düngebedürfnis des Bodens.* Mathemat. Entw. des Wirkungsgesetzes der Wachstumsfaktoren. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 682—86.) Trénel.

G. Rossi und **S. Riccardo**, *Der Boden der Vesuvumgegend und die Festlegung von Stickstoff.* Die Böden der Vesuvumgegend sind günstige Nährböden für Azotobacter; bis 850 m wurde der Azotobacter im Winter mit Amylobacter vergesellschaftet angetroffen. Der Azotobacter, der aus Vesuvböden isoliert wurde, hatte eine außerordentliche große Fähigkeit, N festzulegen. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. III. 115—192.) Trénel.

Yoshisaburo Kida, *Untersuchungen über den Düngewert von Natriumnitrat auf Reisfeldern.* Vergleichende Feldverss. über den Düngewert von $(NH_4)_2SO_4$, $NaNO_3$ u. Maishülsen zu Reis ergaben die Überlegenheit des Sulfats. Die $NaNO_3$-Parzellen kamen an letzter Stelle. Bei Düngung mit $NaNO_3$ tritt die Reife 3 bis 4 Tage früher ein. Wird $NaNO_3$ als Zusatzdünger in richtigem Zeitpunkt gegeben, so werden die gleichen Ernten wie mit Sulfat erzielt. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. III. 629—42.) Trénel.

P. L. Gainey, *Die Bedeutung der Bodenreaktion für die Kontrolle der Stickstoffsammlung in Böden.* Vf. hat in den letzten Jahren die Beziehung des Azotobacterwachstums in Böden zur Bodenrk. studiert. In reinen Kulturböden wächst der Azotobacter nur, wenn das Medium nicht saurer ist als p_H 6,0. Das gleiche gilt für sein Wachstum im Boden. Durch Kalkung werden saure Böden azotobacterfähig, sobald p_H 6,0 erreicht wird. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. III. 31 bis 72.) Trénel.

G. André, *Die Nitrifikation und ihre landwirtschaftliche Nutzanwendung.* Zusammenfassende Darst. der Frage. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. I. 183—98.) Trénel.

R. Perotti, *Die Ammonifikationskraft von Ackerböden.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. III. 212—14. — C. **1924**. II. 2081.) Trénel.

O. Arrhenius, *Bodenreaktion und Pflanzenwuchs.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. III. 546—51. — C. **1924**. II. 878. **1925**. I. 1645. II. 425. 1306.) TRÉNEL.

J. E. Greaves und **E. G. Carter**, *Der Einfluß der Bewässerung auf die Zusammensetzung der Asche der Körner und auf die Bodenfruchtbarkeit.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. III. 616—17. — C. **1924**. I. 2929. **1925**. II. 685. **1926**. I. 1475.) TRÉNEL.

J. Stoklasa, *Die modernen Ziele der biochemischen Forschung des Bodens.* Zusammenfassende Darst. des CO_2-Problems. Das Wurzelsystem der Pflanze scheidet lediglich CO_2 aus, die die schwerlöslichen Mineralstoffe in wasserlösliche Formen verwandelt. Die [$H^{\cdot}$] der Wurzelsäfte der Kulturpflanzen schwankt innerhalb kleiner Grenzen (zwischen p_H 6,4—7). Die erzeugte CO_2 entsteht lediglich durch die Atmung des Wurzelsystems. Gramineen haben anscheinend die Fähigkeit, Anionen bevorzugt aufzunehmen, im Gegensatz zur Zuckerrübe; Leguminosen bevorzugen weder Anionen noch Kationen. Vf. erblickt darin die theoret. Grundlage der Fruchtfolge. Durch Impfung mit rhizophären Bakterien läßt sich die Qualität der Feldfrüchte u. der Ertrag steigern. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. I. 230 bis 247.) TRÉNEL.

R. Lang, *Über die Bildung von Roterde und Laterit.* Diskussion der Roterdefrage. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 661—70.) TRÉNEL.

R. Ganssen, *Austauschvorgänge und Zusammensetzung unserer Marschböden.* Bedeutung der Düngung mit SiO_2-Gel zur Erhaltung des Aluminosilicokomplexes. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 428—31.) TRÉNEL.

D. J. Hissink, *Zur Frage des Basenaustausches und der Adsorption.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 425—28. — C. **1923**. IV. 410.) TRÉN.

E. Ramann, *Adsorption und Basenaustausch. Übersicht.* Die wasserhaltigen Alumino-Silicokomplexe des Bodens stimmen in ihren Eigenschaften mit den synthetischen Permutiten GANSSENS überein. Neutralsalze bewirken Basenaustausch; Hydroxyde ergeben Basenaustausch u. Absorption; Säuren führen zum Austausch zwischen den Basen des Bodens u. dem [$H^{\cdot}$] der Säure, schließlich zur Zersetzung des Alumino-Silicokomplexes. Versuchsboden: feinkörniger Quarz (0,001 mm). Für den Basenaustausch der Neutralsalze gilt folgende lyotrope Reihe: $Mg < Li < Ca < Na < Ba < NH_4 < K$; Wasserstoff tauscht nur schwierig gegen Basen aus. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 383—85.) TRÉNEL.

G. Wiegner, *Dispersität und Basenaustausch.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 390—424. — C. **1925**. II. 527.) TRÉNEL.

A. A. J. von Sigmond, *Beziehungen der sogenannten künstlichen Zeolithe mit dem Basenaustausch und den physikalischen Eigenschaften der Alkaliböden.* Bestätigung der Anschauungen GANSSENS. Die vom Vf. dargestellten Na-Zeolithe zeigten dieselben ungünstigen Eigenschaften wie die ungar. Alkaliböden. Wurden diese Zeolithe durch Behandeln mit $CaCl_2$ in Ca-Zeolithe übergeführt, so wurden sie körnig u. wasserdurchlässig. Die gleiche Erscheinung trat ein, wenn der undurchlässige Alkaliboden mit $CaSO_4$ behandelt wurde. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 434—44.) TRÉNEL.

J. S. Joffe und **H. C. Mc Lean**, *Studien von Alkaliböden.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 635—43. — C. **1925**. II. 1213.) TRÉNEL.

A. F. Joseph, *Neuere Untersuchungen an schweren alkalischen Böden.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 656—61. — C. **1926**. I. 1019.) TRÉN.

P. Waguet, *Ursprung und Bildung landwirtschaftlicher Böden.* Zusammenfassende Übersicht der Agro-Geologie. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 341—83.) TRÉNEL.

Georg Wiegner, *Dispersoidchemie und Bodenkunde.* Einführung in die modernen Grundlagen der Kolloidchemie in Hinsicht auf die Probleme der Bodenkunde, insbesondere der Bodenbildung in den verschiedenen Klimaten. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. I. 203—29.) Trénel.

L. Smolik, *Beitrag zum kolloidalen-Zustand des Bodens.* Vf. untersucht den Einfluß der Temp. u. der Elektrolyte auf die Oberflächengröße der Bodenteilchen. Die Hygroskopizität nimmt mit steigender Temp. ab. Die Temp. beeinflußt die Peptisation der organ. Materie stärker als die mineral. Die katalyt. Kraft des trocknen Bodens nimmt mit der Hygroskopizität ab (Ausnahme bei 50°). Durch Frost wird die Oberfläche feuchter Böden um 4% vergrößert, auf trockene Böden ist Frost ohne erheblichen Einfluß. Durch Auswaschen der Elektrolyte werden katalyt. Kraft u. Hygroskopizität erhöht. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 209—23.) Trénel.

Théod. Saidel, *Beitrag zur Kenntnis wässriger Bodenlösungen.* Mathematik der Extraktionsgesetze. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 556 bis 570.) Trénel.

A. A. J. von Sigmond, *Über die praktische Bedeutung der durch verdünnte Säuren zersetzbaren Bodenphosphorsäure.* Die Verss. des Vf. ergaben die Vorzüge einer verd. Mineralsäure zur Best. der P_2O_5 im Boden gegenüber schwachen organ. Säuren. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 578—88.) Trénel.

R. Meurice, *Über Bodenreaktion und Pufferung.* Einführung in die Grundlagen der Frage. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 489—99.) Trénel.

O. Arrhenius, *Potentielle und aktuelle Bodenacidität.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 502—06. — C. **1923**. I. 1297.) Trénel.

H. R. Christensen, *Die Bodenacidität.* Übersicht u. Literatur. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 509—15.) Trénel.

A. Cauda, *Einfluß von chemischen Agenzien auf die Sedimentierungsgeschwindigkeit von Ton in Suspensionen.* Untersuchung über den Einfluß von verschiedenen Wurzelauszügen u. chem. Agenzien auf die Sedimentierungsgeschwindigkeit des Tons. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 142—49.) Trénel.

V. Novák und **L. Smolik**, *Über die Menge und chemische Zusammensetzung des kolloidalen Tons in Böden.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 128—141. — C. **1923**. III. 175.) Trénel.

S. Johansson, *Viscosität und Elastizität der Tone.* Mathemat. Ableitung der Tragkraft von Tonen aus der Elastizität. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 223—35.) Trénel.

A. Herke, *Der Einfluß der Absorption des Eisens und des Aluminiums auf die künstlichen Zeolithe und auf die physikalischen Eigenschaften des Bodens.* Adsorptionsverss. mit 0,4%ig. essigsaurem Fe in alkoh. Lsg. u. mit einer ebensolchen von $AlCl_3$ an Permutit u. Böden. Der Austausch vollzog sich äquivalent. Bei undurchlässigem Boden dagegen wurde mehr Fe absorbiert als Basen frei wurden. Nach der Absorption des Fe bezw. des Al war die Durchlässigkeit der „Szik"-Böden erheblich verbessert. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 445—46.) Trénel.

J. S. Mc Hargue, *Das Vorkommen von Kupfer, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt in Böden, Pflanzen und Tieren und ihre mögliche Aufgabe als Lebensfaktoren.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. III. 622—27. — C. **1925**. II. 834.) Trén.

J. Eger, *Die Herkunft von Alkohol in der Ackererde.* Vf. hat in Bodenpreßsäften *Äthylalkohol* nachgewiesen (bis 5 mg in 1 kg Boden). Seine Entstehung wird denitrifizierenden Bakterien zugeschrieben. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 677.) Trénel.

K. Aso, *Über die Gegenwart von Picolincarbonsäure in einem unfruchtbaren japanischen Boden.* Vf. isolierte in einem unfruchtbaren Boden *Picolincarbonsäure* u.

wies ihre tox. Wrkg. für Gerste nach. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 672—76.) Trénel.

J. Ziemiecka, *Der Einfluß von Äthylalkohol auf gewisse mikrobiologische Bodenprozesse.* A. setzt die Nitrifikation von $(NH_4)_2SO_4$ im Boden herab; die Zahl der Bakterien wurde nicht verringert. Die Festlegung von N wurde durch A. verstärkt, ebenso das Wachstum von *Azotobacter*; durch 1—2%ig. Zusatz von A. wurde optimale Wrkg. erzielt, bei 5%ig. Zusatz konnte kein Wachstum mehr beobachtet werden. Bei *Clostridium* konnte nur ein schädlicher Einfluß des A. (von 5% ab) festgestellt werden. (Actes IV. Confér. Internat. Pédiologie, Rom **1924**. III. 250—51.) Trén.

G. P. Darnell-Smith, *Trockenes Kupfercarbonat als Vorbeugungsmittel gegen „Weizenbrand".* Kupfercarbonat hat sich als Beizmittel für Weizen bewährt. (Proc. Pan-Pacific Science Congress Australia **1923**. 136—42. Sep.) Trénel.

Raebiger, *Zur Arsenikvergiftung der Bienen.* Bericht über Massensterben von Bienen infolge des Bestäubens der Wälder mit As-haltigen Mitteln gegen die Forleule u. Nonne. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **34**. 713—15. Halle.) Frank.

E. C. Holton, *Insekten- und Schwammvertilgungsmittel.* Es wird die Verwendung von *Pariser Grün, Londoner Purpur* (Gemische von Ca-Arsenit u. -arsenat) von *Blei-* u. *Ca-Arsenat*, von S u. S-Verbb. u. von den neueren *HCN, p-Dichlorbenzol* u. einiger anderer organ. Schädlingsbekämpfungsmittel besprochen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 931—33. Cleveland, Ohio.) Brauns.

E. Neuweiler, *Kartoffelspritzversuche 1916—1925.* Von 97 Kartoffelspritzverss. in verschiedenen Landesteilen über 10 Jahre wiesen 80 Mehrerträge auf. Das Blattwerk blieb länger frisch, die Lagerfähigkeit u. der Gehalt an Trockensubstanz der Kartoffeln war erhöht. Günstigste Wrkgg. mit 2%ig. Bordeauxbrühe, Bespritzung Ende Juni bis Anfang Juli, eine zweite 4 Wochen später. Zusatz von 1% $FeSO_4$ zu 1%ig. Brühe war weniger günstig als Zusatz von 1% K-Alaun, der fast die Wrkg. 2%ig. Brühe bewirkt. Cu in kolloider Form bedingt größere Haftfestigkeit u. damit Einsparung an Cu. Das Schwebevermögen der Brühe steigt bei Tanninzusatz u. bei Verrühren der $CuSO_4$-Lsg. mit der Kalkmilch, nicht umgekehrt. Der Phytophthorabefall wird durch unvollständiges Abwelken der Stauden vor der Ernte, Liegenlassen der Kartoffeln auf dem Felde u. Bedecken mit Kartoffellaub begünstigt; der Pilz dringt durch Verletzungen der Schale in die Knollen ein. (Landw. Jahrb. d. Schweiz **40**. 469—515. Oerlikon, Landwirtschaftl. Versuchsanst.) Groszfeld.

P. E. Brown, *Die Auswertung der Feldversuche.* Mahnung zur Kritik u. Vorsicht. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 522—29.) Trénel.

Ryszard Kwieciński, *Über Haferkulturen mit Dicyandiamid und über den Nachweis von Dicyandiamid in Pflanzen.* Vf. isolierte aus mit Dicyandiamid gedüngtem Hafer *Dicyandiamid* auf folgende Weise: Der wss. Auszug wurde nach dem Klären mit Bleiacetat zur Trockne verdampft u. der Rückstand mit A. extrahiert. Nach dem Klären mit Tierkohle wurde mit $AgNO_3$ versetzt. Beim Abkühlen fielen Krystalle aus, die als $AgNO_3 \cdot C_2H_4N_4$ identifiziert wurden. Die Mengen des bestimmten albuminoiden N entsprachen stets einem Viertel des verabreichten Düngers. (Mémoires Inst. national Polonais d'économie rurale à Pulawy **7**. 205—17. Sep.) Trénel.

E. Pantanelli, *Biochemische Bestimmung der ausnützbaren Phosphorsäure im Boden.* Die besten Resultate wurden mit Aspergillus niger u. orycae erhalten. Nährmedium: 10%ig. Lsg. von Rohrzucker mit 2% $(NH_4)_2SO_4$. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. III. 232—35.) Trénel.

D. J. Hissink, *Die Methode der Phosphorsäurebestimmung im Boden.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 589—90. — C. **1925**. II. 1557.) Trén.

Corrado Lumia, *Neue Methode zur Wertbestimmung von verschiedenen Düngemitteln.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. III. 236—39. — C. **1924**. I. 2003.) Trénel.

R. Ganssen, D. J. Hissink, V. Novák, E. Ramann, G. W. Robinson und **A. A. J. von Sigmond**, *Vorbereitung der Bodenproben zur mechanischen Analyse.* Zusammenfassender Bericht über 16 verschiedene Vorbereitungen zweier Bodenproben zur mechan. Bodenanalyse. Aus der Zusammenstellung des gefundenen Rohtons (Teilchengröße unter 2 μ) ergibt sich, daß die größten Differenzen bei der Bodenprobe vorliegen, die Kalk u. Humus enthielt. Da die chem. Vorbehandlung des Bodens von großem Einfluß auf das Ergebnis der Schlämmanalyse ist, wird die Vorbereitung ohne chem. Agenzien in Erwägung gezogen. Auch die H_2O_2-Methode war nicht imstande, alls organ. Substanzen zu zersetzen. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 11—34.) TRÉNEL.

G. Wiegner, *Über den Einfluß verschiedener Vorbehandlungsmethoden auf den mit Hilfe des Schlämmapparates von Wiegner-Gessner ermittelten Dispersitätsgrad von Bodensuspensionen.* Nach Verss. mit **R. Gallay, Acg. Tschudi** und **Rob. M. Barnette**, Der Einfluß der Vorbereitung durch Schütteln, Reiben oder Kochen hängt vom Elektrolytgehalt des Bodens ab. Je kleiner dieser ist, um so stärker wirkt Kochen dispergierend gegenüber Schütteln oder Reiben. Ausfrieren wirkt vergröbernd ein, fehlen jedoch die Elektrolyte, so ist es ohne Einfluß. Zusatz von NH_3 wirkt bis zu einer optimalen Konz. aufteilend ein. Kalk- u. humushaltige Böden ergaben schlecht reproduzierbare Resultate. Die Carbonate müssen durch verd. HCl in der Kälte gel. u. durch eine Pukallkerze ausgewaschen werden. Bewährt hat sich der Schlämmapp. von WIEGNER mit photograph. Registrierung von H. GESSNER. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 87—100.) TRÉNEL.

D. J. Hissink, *Bemerkungen zur Bestimmung der Bodenacidität nach Comber.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 462—63. — C. **1925**. II. 231.) TRÉNEL.

Helbig und **Knickmann**, *Methoden der Aciditätsbestimmung, verglichen an Waldböden.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 464—70. — C. **1925**. II. 686.) TRÉNEL.

P. Emerson, *Verbesserte Laboratoriums- und Feldmethode zur Bestimmung der Bodenacidität.* Verfeinerung der Combermethode durch Benutzung von Standardfarblsgg. aus Safranin u. Caramel. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 470—75.) TRÉNEL.

R. M. Barnette, D. J. Hissink und **Jac. van der Spek**, *Bemerkungen zur Bestimmungsmethode des p_H von Böden.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 453—56. — C. **1924**. II. 535.) TRÉNEL.

T. Mieczynski, *Über eine Methode der mechanischen Bodenanalyse und der Bodendispersion.* Beschreibung eines App. für 2 g Boden, der die Best. in 10-mal kürzerer Zeit erlaubt als nach den bisher üblichen u. einer Wage zur Best. der Sedimentierungsgeschwindigkeit mit Hilfe eines Schwimmkörpers, der in die Bodensuspension taucht. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 102—14.) TRÉNEL.

R. Trnka, *Notiz zur mechanischen Bodenanalyse.* Verbesserung der Methode nach ATTERBERG; Beschreibung des Geräts. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 116—21.) TRÉNEL.

G. Krauss, *Beitrag zur mechanischen Bodenanalyse.* Beschreibung des verbesserten Kraussschen App. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 122 bis 124.) TRÉNEL.

A. N. Sokolowsky, *Über eine neue Methode der chemisch-mechanischen Bodenanalyse.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 177—79. — C. **1924**. I. 1584.) TRÉNEL.

Emil Scherf, *Reiseapparat zur Bestimmung des Hydrogenexponenten p_H in kleinen Flüssigkeitsmengen und besonders in Bodenauszügen nach der colorimetrischen Methode*

von Bjerrum. Beschreibung eines tragbaren Colorimeters. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 447—48.) TRÉNEL.

M. Trénel, *Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration im Boden im freien Feld mittels eines neuen, transportierbaren Apparats.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 451—52. — C. **1925**. I. 412.) TRÉNEL.

R. Perotti, *Über Bestimmung der Nitrifikation in Ackerböden.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. III. 207—10. — C. **1924**. II. 2081.) TRÉNEL.

S. Odén, *Bestimmungsmethoden der Teilchengröße des Bodens.* Mathemat. Ableitung u. Beschreibung der üblichen Sedimentationsapp. sowie eines selbstregistrierenden des Vf. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 52—78.) TRÉN.

A. Menozzi, *Die Bodenanalyse und ihr Wert.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. I. 261—66. — C. **1924**. II. 1506.) TRÉNEL.

A. A. J. von Sigmond, *Neuere Erfahrungen über einige physikalische Bodenbestimmungsmethoden.* Besprechung der ATTERBERGschen Methoden zur Best. der Plastizität u. der Klebkraft des Bodens. Beschreibung eines einfachen App. zur Best. der Wasserdurchlässigkeit des Bodens „in situ". (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 38—50.) TRÉNEL.

J. Spirhanzl, *Neuer Apparat zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit des Bodens.* Beschreibung des App. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 170 bis 172.) TRÉNEL.

Georg Görz, *Über die Messung des Wassergehaltes der Böden vermittels eines neuen elektrometrischen Feldmeßinstrumentes.* (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 166—67. — C. **1924**. I. 2736.) TRÉNEL.

A. Grégoire, *Über die Bestimmung des kolloidalen Tones.* Modifikationen der Methode SCHLOESING SEN.: Auswaschen der Elektrolyte mit verd. NH_4Cl-Lsg. u. Peptisation des Tons in 7%ig. NH_3-Lsg. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom **1924**. II. 126—28.) TRÉNEL.

Stanisław Hołyński, *Über biochemische Methoden zur Bestimmung der im Boden vorhandenen assimilierbaren Mengen von Kali, Phosphor und Stickstoff.* I. *Über die Methode von Neubauer und Schneider.* Die Grenzzahlen, die NEUBAUER u. SCHNEIDER angeben, wurden für die untersuchten Böden aus der Umgegend von Bydgoszcz bestätigt. Die Versuchspflanzen müssen bei 15—17° im zerstreuten Licht gezogen werden. Das Gewicht der Pflänzchen ist kleiner als das der angewendeten Samen. An assimiliertem P ist nach dem Versuch weniger vorhanden als im Samen. Auf Torf- u. Tonböden ist der Wasserbedarf der Pflänzchen größer als NEUBAUER angegeben hat. Die Methode wird als gute qualitative Probe auf den Nährstoffbedarf des Bodens angesprochen. (Mémoires Inst. national Polonais d'économie rurale à Pulawy **7**. 245—60. Sep.) TRÉNEL.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Griessbach**, Ludwigshafen a. Rh. und **Kurt Röhre**, Mannheim), *Gewinnung von Mono- oder Diammoniumphosphat* aus P_2O_5 enthaltenden Gasen, dad. gek., daß man das P_2O_5 dieser Gase mit ammonphosphathaltigen Lsgg. absorbiert u. die entsprechenden Mengen NH_3 vor, während oder nach der Absorption zugibt. — Das erforderliche NH_3 wird entweder in die zu absorbierenden, durch Verbrennen von P enthaltenen Dämpfe oder in die Absorptionstürme eingeführt. (**D. R. P. 433 742** Kl. 16 vom 24/3. 1925, ausg. 10/9. 1926.) KÜHLING.

Stockholders Syndicate, übert. von: **Henry Blumenberg, jr.**, Los Angeles. V. St. A., *Düngemittel.* Mischungen von Rohphosphat, $Ca(NO_3)_2$ u. W. werden mit SO_2 behandelt, das Erzeugnis zur Trockne verdampft u. der Rückstand mit so viel gepulvertem CaO gemischt, als erforderlich ist, um die hygroskop. M. in ein trockenes

Pulver zu verwandeln. An Stelle des $Ca(NO_3)_2$ kann KNO_3 oder $NaNO_3$ verwendet werden. (**A. P. 1 591 270** vom 12/5. 1925, ausg. 6/7. 1926.) KÜHLING.

Charles Abbot Newhall, Seattle, Washington, V. St. A., *Fungicides und insekticides Mittel*, bestehend aus bas. Cu-Salzen. — Z. B. wird $CuSO_4$ mit $Ca(OH)_2$ oder NaOH, bezw. mit Na_2CO_3 behandelt, u. der Nd. in der Mutterlauge solange auf ca. 60° erhitzt, bis er eine hell grünlich-blaue Farbe angenommen hat. Hierauf wird der Nd. sofort aus der Mutterlauge entfernt u. schnell getrocknet. Das Prod. findet als *Saatgutbeize* Verwendung. Es besitzt eine gute Haftfähigkeit an den Getreidekörnern u. schädigt die Keimfähigkeit in keiner Weise. (**A. P. 1 598 982** vom 31/10. 1923, ausg. 7/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Johann Heinrich Horst, Bingen a. Rh., *Mittel zur Bekämpfung der Peronospora*, bestehend aus einer Mischung von Cu-Kalkpulver, Kieselgur,Casein-Na_2SO_3u.Na_2SiF_6. — Z. B. werden $CuSO_4$ u. Na_2SiF_6 mit CaO bis zur alkal. Rk. behandelt, getrocknet u. fein gepulvert. Diesem Gemenge setzt man Kieselgur zu, treibt das Ganze durch ein Sieb u. gibt feingepulvertes Casein, sowie Na_2SO_3 hinzu. Es entsteht eine spezif. leichte, sehr lockere, nebelartig zerstäubbare M., die sich hauchartig über die Rebenblätter legt u. auch durch Regen nicht leicht abgewaschen wird. (**D. R. P. 427075** Kl. 451 vom 12/8. 1921, ausg. 30/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Johann Heinrich Horst, Bingen a. Rh., *Mittel zur Bekämpfung der Peronospora, des Meltaus und des Heu- und Sauerwurms.* Zu dem vorst. Ref. nach D. R. P. 427075 ist folgendes nachzutragen: Die Wrkg. des Mittels wird durch Abänderung der Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten erhöht u. eine noch größere Feinheit des Pulvers, sowie eine noch größere Haftfähigkeit durch Zusatz von $NaHCO_3$ u. Stärke erzielt. Das $NaHCO_3$ verhindert hierbei ein zu schnelles Eintrocknen des Überzuges. Z. B. wird $CuSO_4$ mit Kieselgur vermahlen, mit W. vermengt u. mit Kalkmilch innig gemischt. Das getrocknete Prod. wird erneut gemahlen, durch ein Sieb getrieben, mit $NaHCO_3$ u. mit Stärke gemischt u. nochmals gemahlen. Das so erhaltene Prod. kann durch den Regen, selbst nach 3—4 Wochen, nicht mehr abgewaschen werden. (**F. P. 602 113** vom 14/8. 1925, ausg. 12/3. 1926. D. Prior. 15/8. 1924.) SCHOTTL.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Herstellung fester, Nicotin enthaltender Produkte.* Man mischt gleiche Mengen Nicotin oder Tabaklauge u. $MgCO_3$ oder MgO, gegebenenfalls unter Zusatz von wenig W., u. formt die M. zu Tabletten oder Täfelchen bestimmter Größe. — Die Mg-Verbb. absorbieren große Mengen des Nicotins bezw. seiner Salze mit Pflanzensäuren, geben es aber beim Erwärmen vollständig in Dampfform ab. Die entwickelten Dämpfe dienen zur *Vernichtung von Insekten*, ohne die von diesen befallenen Pflanzen zu schädigen. (**E. P. 249 140** vom 11/3. 1926, ausg. 28/3. 1926. D. Prior. 14/3. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Bonrath, Rudolf Lieske**, Leverkusen, und **Alfred Thauss**, Köln-Deutz), *Verfahren zur Haftfähigmachung von Verstäubungspulvern* zur Bekämpfung von tier. oder pflanzlichen Schädlingen, dad. gek., daß man solchen Verstäubungspulvern Prodd. zusetzt, wie sie nach dem Verf. des D. R. P. 332203 aus *Cellulosealkali* u. *Halogenfettsäurealkali* erhältlich sind. — Von den in geeigneter Weise getrockneten u. fein gemahlenen Rohprodd. nach D. R. P. 332203; C. **1921**. II. 672 genügen schon geringe Mengen, um durch die auf den Pflanzen vorhandene Feuchtigkeit, wie Tau, das Verstäubungspulver derart auf den Pflanzenteilen zu fixieren, daß es durch andauernde Regengüsse nicht abgewaschen wird. Z. B. kann man *Ca-Arsenat* enthaltende As-Bestäubungsmittel schon durch 1—3% dieses Haftmittels derart festlegen, daß Witterungseinflüsse es nicht mehr von der Unterlage abwaschen können. An Stelle von Ca-Arsenat kann man auch unl. *Cu-Verbb.* verwenden u. erreicht dieselbe Wrkg. (**D. R. P. 433 556** Kl. 451 vom 4/4. 1925, ausg. 2/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Verfahren zur Haftfähigmachung von Verstäubungspulvern.* (**F. P. 608 539** vom 11/12. 1925, ausg. 28/7. 1926. D. Prior. 3/4. 1925. — vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

General Chemical Co., New York, übert. von: **Ralph B. Derr**, Flushing, New York, V. St. A., *Insekticide Mittel.* Man vermischt die üblichen, in W. unl. insekticiden Mittel, wie Bordeauxmischung, Pb-Arsenat, Zn-Arsenat, Zn-Arsenit oder S mit Seifenrinde u. Dextrin. — Durch den gemeinsamen Zusatz dieser Stoffe wird die Schwebe-, Spritz- u. Haftfähigkeit der mit W. vermischten Insekticide erhöht. (**A. P. 1 598 269** vom 14/3. 1925, ausg. 31/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Percy A. Wagner, *Eine alte Bronze aus Transvaal.* Vor einigen Jahren wurde auf Blaauwbank No. 433 neben einem alten Ofen ein ungeformter Bronzeklumpen gefunden mit 80% Cu, 7% Sn, 5% Fe, 3% Ni, 2% As u. 3% Gangart. Aus weiteren Funden konnte kürzlich H. S. GORDON beweisen, daß die Ureinwohner sich in besonderen Öfen Bronze herstellten. Das Ni scheint nur zufällig dabei in die Bronze gelangt zu sein. (Metal Ind. [London] **29**. 271.) WILKE.

Richard Franchot, *Die spezifische Leistung des Hochofens.* Vf. sucht nachzuweisen, daß die Leistung amerikan. Hochöfen schlecht ist, schlechter sogar als die der alten Lowthian Bell-Öfen vor 60 Jahren. In einer Entgegnung bestreitet T. L. JOSEPH die Ansichten des Vf. (Mining and Metall **7**. 368—74. Washington [D. C.], Ferro Chemicals, Inc.) WILKE.

Fritz Wüst, *Über den Einfluß von Oxydationsvorgängen auf den Hochofenprozeß.* Vf. betrachtet zunächst die Vorgänge bei den ältesten Fe-Gewinnungsverfahren, dem Renn- u. Frischfeuer, u. weist auf die überragende Bedeutung der Gasphase bei den metallurg. Verff. hin. Bei Erläuterung der Vorgänge im Hochofen wird nachgewiesen, daß vor den Blasformen eine oxydierende Zone vorhanden ist, die Nebenrkk. hervorruft, welche das Erzeugnis verschlechtern u. die Wirtschaftlichkeit des Verf. herabdrücken. Vf. gibt zuletzt die Mittel an, um diese schädlichen Rkk. abzuschwächen, bezw. zu verhindern. (Stahl u. Eisen **46**. 1213—21. Düsseldorf.) LÜDER.

L. P. Sidney, *Pulverisierter Brennstoff in der metallurgischen Ofenpraxis. Das Buell-System und seine Anwendungen.* Vf. bespricht die geschichtliche Entw., die Nachteile der bestehenden Systeme u. die idealen Ansprüche, die man an ein gutes Brennstoffverf. stellen soll, wie: automat. Versehen mit Brennstoff, der Brennstoff soll in bezug auf Feinheit u. Trockenheit in richtiger Beschaffenheit vorliegen, genau regulierbare Luftzuführung, Anwendungsbereich der Kohlen möglichst groß, die Größe der Verbrennungskammer soll möglichst klein sein u. die Flamme soll sie gleichmäßig u. vollständig ausfüllen. Die Buell-Anlage hat sich bisher in England in metallurg. Betrieben bewährt, sie wird beschrieben u. besonders darauf hingewiesen, daß bei ihr die lästige Staubplage fortfällt. (Metal Ind. [London] **29**. 215—20.) WILKE.

Hugo Bansen, *Einfluß der Stoffe und der Chargendauer auf Wärmebilanz und Temperaturverlauf einer Thomascharge.* Vf. betrachtet auf Grund von Messungen die therm. Verhältnisse beim Thomasprozeß, insbesondere den Temperaturverlauf beim Verblasen, die Temperaturwertigkeit der einzelnen Einsatzstoffe u. die Blasezeit. Es wird eine Stoff- u. Wärmebilanz aufgestellt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen u. Kurven zusammengestellt. (Stahl u. Eisen **46**. 1277—84. Rheinhausen.) LÜDER.

Wallace G. Imhoff, *Analysen von Hochofenschlacken.* (Vgl. S. 2108.) Geringer Fe-Gehalt in der Schlacke (0,30—0,50%) zeigt eine heiße Schlacke an, ebenso hoher S-Gehalt (2%). Beim umgekehrten Fall steigt der Fe-Gehalt auf 1,14% u. fällt der S-Gehalt auf 1,44%. Es werden dann die äußeren Kennzeichen von sauren u. bas. Schlacken u. ihre Beeinflussung durch Temp. u. Zus. besprochen u. in 15 Grundsätzen zusammengestellt. (Iron Age **118**. 547—48. 612—13.) WILKE.

Nathusius, *Der Detroit-Elektroschaukelofen und seine Anwendung zum Schmelzen von Nichteisenmetallen.* Der Ofen wird beschrieben. Seine Hauptvorteile sind wie folgt: Die neutrale Atmosphäre des Ofens verhütet Oxydationsverluste während des Schmelzens. Die schaukelnde Bewegung des Ofens führt eine gleichmäßige Beheizung des Schmelzbades herbei, rührt gut um u. entfernt Gase, Schlackeneinschlüsse usw. Die durch das Schütteln infolge des Reversierens beim Schaukeln eintretende Zerstörung der Krystalle hat eine feinkörnige Struktur u. damit erhöhte Festigkeitszahlen im Gefolge. Die Betriebskosten sind außerdem gering, sie betragen beim Schmelzen von Rotguß 11,07 $ je t (907 kg) geschmolzenen Metalles. Die Wirtschaftlichkeit des Detroitofen dürfte auch für Deutschland gegeben sein. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **30.** 389—93. Gießerei-Ztg. **23.** 509—11. Berlin.) WILKE.

A. J. Porter, jr., *Wärmebehandlung von Gesenkblöcken.* Es wird kurz die Entw. dieser Blöcke beschrieben, die durch die große Nachfrage aus den Fallhammerschmieden in letzter Zeit kräftig gefördert worden ist. Die verschiedenen Sorten u. die damit herstellbaren Fe-Stücke, falsche Behandlung der Gesenke u. a. werden zum Schluß einer Besprechung unterzogen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **10.** 447—56. Heppenstall Forge Company, Bridgeport [Conn.].) WILKE.

Atomi Osawa, *Die Beziehung zwischen Raumgitterkonstanten und Dichte von Eisen-Nickel-Legierungen.* Fe-Ni-Legierungen der verschiedensten Konzentration wurden ausgeglüht, eine andere Reihe wurde in fl. Luft abgeschreckt. Dann wurden Raumgitterkonstante, Dichte u. Härte gemessen u. die Ergebnisse in Kurven zusammengestellt. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15.** 387—98. Sendai [Japan].) L.

T. H. Wickenden und **J. S. Vanick**, *Der Einfluß des Nickels auf Grauguß.* Ni- u. *Cr*-haltige Graugußsorten zeichnen sich durch höhere Festigkeit aus. Vf. hat eine Reihe von Verss. durchgeführt, um die Wrkg. dieser Stoffe auf Härte u. Zähigkeit zu untersuchen. Eine weitere Erhöhung der Festigkeit wird noch durch Si-Zusatz erreicht. (Foundry **54.** 689—90. Cleveland [O.].) LÜDER.

James T. Mac Kensie, *Wie Phosphor den Kohlenstoffgehalt im Gußeisen beeinflußt.* Vf. hat eine Reihe von P-haltigen Gußeisen erschmolzen u. die Verss. auf Legierungen mit bis 20% P ausgedehnt. Es zeigte sich, daß mit zunehmendem P-Gehalt die Lösungsfähigkeit für C abnimmt. Schließlich wurden noch Verss. mit Si-haltigem Material ausgeführt. (Foundry **54.** 681—84. Birmingham [U. S. A.].) LÜDER.

N. L. Mochel, *Rostbeständiges Eisen.* Die Eigenschaften der wenig C enthaltenden Cr-Fe-Legierungen, von sogen. rostbeständigem Eisen, werden besprochen u. Untersuchungsergebnisse über die physikal. Eigenschaften mit sich verändernder Zus. u. sich verändernder Wärmebehandlung bekanntgegeben, insbesondere wird über die Elastizitätsgrenze u. die Schlagwerte, sowie die Wrkg. des veränderten Cr-, Si-, Cu- u. Ni-Gehaltes auf die physikal. Eigenschaften, Mikrostruktur, Korrosionswiderstand u. Bearbeitbarkeit der Legierungen berichtet. Es zeigt sich, daß jede Sorte ihren besonderen Anwendungsbereich hat u. für andere Zwecke u. U. nicht geeignet ist, u. man daher sich je nach der Verwendung eine besondere Sorte heraussuchen muß. (Trans. Amer. Soc. Steel. Treating **10.** 353—94. Westinghouse Electr. and Manufact. Co., South Philadelphia.) WILKE.

M. A. Grossmann, *Das Verhalten von Kohlenstoff in einem hochchromhaltigen, rostbeständigen Eisen.* Der C verteilt sich nach einer Wärmebehandlung nicht gleichmäßig im Fe (0,08% C, 17,5% Cr, 0,35% Mn u. 0,75% Si), sondern führt zur B. getrennter Austenitflächen im Gleichgewicht zu α-Fe-Flächen. Bei schnellem Abschrecken von hohen Tempp. bleibt das Metall weich, da der größte Teil als α-Fe erhalten bleibt; aber die Duktilität ist dabei stark vermindert worden, da der C zur B. von gut verteilten Austenitflächen geführt hat, die beim Abschrecken martensit. u. damit hart werden u. so Deformation begünstigen. Das Vorkommen zahlreicher winziger im α-Fe eingebetteter Carbidteilchen wird aus der Ungleichmäßigkeit der Gleitlinien

abgeleitet; sie sind beim Übergreifen der α-Fe-Körner in die Austenitflächen bei hohen Tempp. entstanden. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **10**. 436—46. United Alloy Steel Corp., Canton [O.].) WILKE.

H. A. Schwartz, *Die Graphitbildung bei konstanter Temperatur.* Es werden die mathemat. Ableitungen der in einer früheren Abhandlung (S. 1684) benutzten Gleichungen gegeben. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **10**. 53—66.) KANGRO.

F. T. Sisco, *Die Konstitution von Stahl und Gußeisen.* II. (I. vgl. S. 1685.) Der vorliegende Aufsatz behandelt: die Methodik der Aufnahme von Abkühlungskurven, die Konstruktion von Diagrammen u. die Deutung derselben. Als Beispiel wird das Bi-Cd-Diagramm besprochen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **10**. 109—17.) KANG.

W. H. Hatfield, *Korrosionsbeständige Stähle.* (Chem. Trade Journ. **79**. 282—83. — C. **1926**. II. 1685.) WILKE.

Birger Egeberg, *Über elektrisches Stahlschmelzen.* Vf. behandelt die Schwierigkeiten, die man bei der Herst. von hochwertigen Stählen, besonders Werkzeugstahl, im elektr. Ofen begegnet. Ein Vergleich in bezug auf die Desoxydation wird zwischen dem sauren Siemens-Martin-, Tiegel- u. bas. elektr. Ofen gezogen, wobei sich neben andern der nationale ökonom. Wert des elektr. Ofens zeigt. Einige Nachteile des Ofens u. beim elektr. Stahl, die bis jetzt kaum beachtet wurden, werden aufgezählt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **10**. 395—408. 475. Halcomb Steel Company, Syracuse [N. Y.].) WILKE.

Birger Egeberg, *Wie wird Manganstahl behandelt?* Die Herst. (das beste Prod. erhält man im elektr. Ofen) u. das Gießen wird zuerst besprochen. Beim Gießen hat der Gießer mit vielen Schwierigkeiten zu kämpfen. Das Metall zieht sich doppelt so stark zusammen wie gewöhnlicher Gußstahl, worauf beim Herstellen der Formen Rücksicht genommen werden muß. Im gegossenen Zustande ist es sehr brüchig u. neigt dementsprechend leicht zu Sprüngen, weshalb das Entfernen der Steiger schwierig ist. Durch eine anschließende Wärmebehandlung werden dann die Carbide, die die Körner umgeben u. daher die Brüchigkeit hervorrufen, in Lsg. gebracht. Zu diesem Zwecke wird in der Praxis auf rund 980° erhitzt u. in W. abgeschreckt; der Stahl hat dann austenit. Struktur, eine Festigkeit von 90 000—110 000 lb/sq. in., 20% Dehnung u. 35—40% Einschnürung, Brinellzahl rund 200. Eine Eigentümlichkeit des Stahles ist, daß er sich beim Arbeiten an der Oberfläche selbst härtet. (Iron Age **118**. 676—78. Syracuse [N. Y.], Halcomb Steel Co.) WILKE.

Saburo Umino, *Die spezifische Wärme von Kohlenstoffstählen.* Vf. bestimmte nach der Mischungsmethode den Wärmeinhalt von 12 verschiedenen Fe-C-Legierungen mit 0,09—2,84% C bei Tempp. bis zu 1250°. Um 1 g C in Fe zu lösen, sind 1760 Kalorien erforderlich. Die spezif. Wärme des Fe nimmt bis zum A_3-Punkt mit steigender Temp. zu; darüber ist sie konstant. Die mittlere spezif. Wärme des Fe_3C hat bis 150° den Wert 0,149, bis 850° den Wert 0,220. Die Ergebnisse sind in einer Reihe von Kurven dargestellt. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15**. 331—69. Sendai [Japan].) LÜDER.

Tutom Kasé, *Eine weitere Studie über die Verteilung der Härte in abgeschreckten Kohlenstoffstählen und über Härtungsrisse.* Vf. hat Blöcke aus 4 verschiedenen C-Stählen auf verschiedene Tempp. erhitzt abgeschreckt, den Querschnitt in eine Anzahl Felder eingeteilt u. im Mittelpunkt jedes Feldes die Skleroskophärte bestimmt. Auch geringe Alterungserscheinungen wurden beobachtet. Ferner wurde die B. von Härtungsrissen unter verschiedenen Bedingungen beobachtet, u. es ergab sich, daß diese auf Spannungen zurückzuführen sind, welche bei der Umwandlung von Austenit in Martensit infolge der verschiedenen spezif. Volumina beider Modifikationen entstehen. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15**. 371—86. Sendai [Japan].) LÜDER.

Otto Föppl, *Die Dämpfungsfähigkeit eines Baustahles bei Wechselbeanspruchungen.* Vf. stellte an 10 Drehschwingungsstäben aus einem Stahl die Dämpfung in Abhängigkeit

von der Verformung fest. Geht die Wechselbeanspruchung über eine krit. Spannung hinaus, die im vorliegenden Falle etwa 15% unterhalb der Schwingungsfestigkeit liegt, so ändern sich die Eigenschaften des Materials sehr erheblich. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 1291—96. Braunschweig.) LÜDER.

P. Goerens, *Über Stahlqualitäten und ihre Beziehungen zu den Herstellverfahren.* Vf. erläutert den Begriff der „Qualität" von Stahl, behandelt die im Stahl vorkommenden nichtmetall. Einschlüsse, deren Nachweis u. Bedeutung. Ferner werden die heutigen Verff. zur Gewinnung von Stahl mit ihren Vorzügen u. Mängeln, sowie die Aussichten für ihre Vervollkommnung beschrieben. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 1093—99. 1129—36. 1194—98. Essen.) LÜDER.

Rudolf Schäfer, *Werkzeugstahl.* Zusammenfassende Betrachtungen dieses Gebietes nach einem Vortrag von H. BREARLEY. (Die Wärme **49**. 669—75. 689—92. Berlin.) WILKE.

Carl Rott, *Ein Zinkdestillierofen mit stehenden Muffeln und Braunkohlegasfeuerung.* (Chem. Apparatur **13**. 214—15. — C. **1926**. I. 2234.) JUNG.

Carl Rott, *Die Vorteile des Zinkdestillierofens mit stehenden Reduktionsmuffeln gegen den mit horizontal liegenden.* Bei dem Durchbruch der Schlacken in den Muffeln beim Räumen, wie bei der Neubeschickung (Füllung), werden in senkrechter Arbeitsbewegung z. T. im selbständigen Niedergang der Masse durch eigenes Gewicht Kraft u. Zeit gespart. Da die Muffelschlacken durch einen angrenzenden Rutschkanal in die Schlackenrösche unter der Zinkhütte fallen, wird die Luft für die Menschen nicht gesundheitsschädlich verdorben. Außerdem kann die stehende Muffel in ihrer ovalen Rohrform, ohne Boden, mit Maschinenkraft hergestellt werden. (Metall **1926**. 149 bis 150. Dresden-A.) WILKE.

C. L. Mantell, *Abfallentzinnung schafft großen Absatz für Chlor.* Vf. setzt die Vorzüge der Cl-Entzinnung auseinander. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 477 bis 479.) JUNG.

Clement Blazey, *Weitere Beobachtungen über Kupfer und Kupferoxyd.* Vf. teilt einige Beobachtungen mit. Cu, das rund 0,35% O_2 enthält, hat eine geringe Duktilität, wenn es über 45% im Querschnitt reduziert wird, bedeutend weniger sogar als wenn es 0,05% O_2 enthalten würde. — Längeres Erwärmen von elektrolyt. Cu (ein Monat auf 850°) in einer oxydierenden Atmosphäre bewirkt keine Veränderung im O_2-Gehalt des Cu. — Bei Cu-Ni-Legierungen, die rund 20% Ni enthalten, bilden sich beim Erhitzen in oxydierender Atmosphäre 2 Oxydschichten, eine äußere, die leicht absplittert, u. eine innere fest anhaftende, die in H_2SO_4 unl. ist. Dabei schreitet die Oxydation nicht ins Metall fort. — Außerdem wird kurz die Wrkg. von H_2 u. Cd behandelt. (Metal Ind. [London] **29**. 261—63. Port Kembla, Australien.) WILKE.

Piero Ginori-Conti, *Die Gewinnung von Aluminium und Magnesium in Italien.* Sammelbericht über in Italien benutzte, techn. Verff. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 419—22.) GRIMME.

Arne Westgren und **Gösta Phragmén**, *Zur Chemie der metallischen Systeme.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. **36**. Erg.-Bd. 86; C. **1925**. I. 2608.) Vff. betrachten den Molekülbegriff in der Metallkunde u. weisen darauf hin, daß die chem. Kennzeichen der Legierungsphasen meist nicht in Molekülarten, sondern im Typus des Atomgitters zu suchen sind. Die Legierungen des Cu u. Ag mit Zn, Al u. Sn werden röntgenograph. untersucht u. ihre Strukturanalogien bestätigt. Es scheint, als ob das Verhältnis der Zahl der Valenzelektronen zur Atomzahl ein für die B. des Gitters bedeutsamer Faktor ist. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 279—84. Stockholm.) LÜDER.

H. Reininger, *Die Vergütung von Leichtmetall-Gußlegierungen mit Hilfe desoxydierend wirkender Schmelzzusätze.* Bei der Herst. von Leichtmetallguß treten im Gegensatz zu den gewalzten, gezogenen u. gepreßten Halbfabrikaten Schwierigkeiten auf, die auf 3 Wegen zu überwinden versucht wurden. 1. Der metallurg. Weg, 2. der mechan.-

physikal. Weg u. 3. am besten der chem. Weg. Es wird dann die Behandlung geschmolzener Al- u. Mg-Legierungen beschrieben. (Metall **1926**. 129—30. 133—34. 138. Leipzig.) WILKE.

A. G. C. Gwyer und **H. W. L. Phillips**, *Aluminium-Siliciumlegierungen. Die Konstitution und Struktur der handelsüblichen Aluminium-Siliciumlegierungen.* Die Konst. der handelsüblichen Legierungen wird besprochen u. besonders darauf hingewiesen, daß diese Legierungsserien in 2 Zuständen, stabil u. unstabil, vorkommen können. Die wertvolleren Legierungen von prakt. Standpunkte aus sind die vom nicht stabilen oder „modifizierten" Zustande. Um die Strukturen in diesen modifizierten Legierungen zu erklären, wird eine Theorie vorgebracht, in der die Rolle des modifizierenden Zusatzes als schützendes Kolloid erklärt wird. Diese Theorie ist allgemeiner Anwendung fähig, wie Vff. zeigen, sogar auch auf nicht Al enthaltende Legierungen. (Metal Ind. [London] **29**. 236—38.) WILKE.

Max Schlötter, *Elektrolytische Scheidung von Blei-Zinn-Antimonlegierungen in überchlorsaurer Lösung.* Bei der Verhüttung von Pb-Sn-Sb-haltigem Gekrätz, wie es beim Buchdruckbetrieb anfällt, resultieren etwa folgende Metallgemische:

	% Sn	% Sb	% Pb	% Cu	% As	% Ni
Zinnspeise	42	4	9	42	1	—
Antimonspeise . . .	5	31	23	32	1	3
Glasmetall	44	32	12	9	2	—

Diese Legierungen lassen sich nur sehr schwer weiter verarbeiten u. Vf. untersuchte deshalb die Aufarbeitung auf elektrolyt. Wege in überchlorsaurer Lsg. Diese Trennung des Sn u. Pb von Cu u. Sb kann aber für die Praxis nicht empfohlen werden, da der erhaltene Anodenrückstand sehr explosiv ist. (Metallbörse **16**. 2045—46.) WIL.

W. M. Guertler, *Zur Frage der direkten Erzeugung von Messing aus gemischten Erzen.* (Metall u. Erz **23**. 468—72. — C. **1926**. II. 824.) LÜDER.

R. R. Clarke, *Die Grundlagen der Messingschmelzeripraxis. Eine Beschreibung der grundlegenden Gesetze des Schmelzens und Gießens der Metalle und ihre Anwendung auf praktische Gießoperationen.* Der Artikel ist für den Praktiker geschrieben; er behandelt die physikal. u. chem. Phasen beim Schmelzen. (Metal Ind. [New York] **24**. 283—84. 318—20.) WILKE.

W. Schreiter, *Die günstigste Preßtemperatur von* $(\alpha + \beta)$*-Messing.* An Hand von Versuchsergebnissen weist Vf. nach, daß die günstigste Preßtemperatur von Messing mit 61% Cu u. von $(\alpha + \beta)$-Messing im Zustandsfeld der reinen β-Krystalle liegt. Die Umwandlungslinie $\beta \longrightarrow \alpha + \beta$ ist für die Struktur des warmgepreßten Messings maßgebend. Preßt man bei Tempp. der reinen β-Krystalle, so erhält man die normale Preßstruktur, im $(\alpha + \beta)$-Gebiet tritt Zeilenstruktur auf, die durch Ausglühen bei höherer Temp. (im β-Gebiet) zum Verschwinden gebracht wird. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 285—87. Langenberg.) LÜDER.

P. Ludwik, *Bestimmung der Reißfestigkeit aus der gleichmäßigen Dehnung.* Vf. gibt eine einfache Regel, um beim gewöhnlichen Zugversuch aus Zugfestigkeit, Brucheinschnürung u. gleichmäßiger Dehnung die Reißfestigkeit (das ist die Festigkeit bezogen auf den eingeschnürten u. nicht auf den ursprünglichen Querschnitt des Zerreißstabes) angenähert zu berechnen. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 269—72. Wien.) LÜDER.

P. Oberhoffer, *Ein spezifisches Ätzmittel für Silicium im Eisen.* Als geeignetes Ätzmittel für Si im Eisen erwies sich eine alkoh. Jodlsg. (1 : 10 einer 0,1-n. Jodlsg.), die in 5—15 Min. Ätzdauer merkwürdige, stets reproduzierbare Ätzbilder gibt. (Stahl u. Eisen **46**. 1191—92.) KANGRO.

R. S. Pratt, *Normierung der mikroskopischen Untersuchungen der Muntzmetalllegierungen.* Da im Betriebe wiederholt Unterss. dieser Legierungen vorkommen, die verschiedene Mengen α- u. β-Krystalle enthalten u. die auf Grund ihrer verschiedenen Ausbildung von verschiedenen Beobachtern unterschiedlich ausgewertet werden, hat

die Bridgeport Brass Co. in ihrem Laboratorium 5 der am häufigsten vorkommenden Gefügebilder (*A—E*) schemat. aufgezeichnet, nach denen dann die Betriebsgefügebilder bezeichnet werden. Das Verf. soll sich gut bewährt haben. (Mining and Metallurgy **7**. 374—75. Bridgeport [Conn.], Bridgeport Brass Co.) WILKE.

J. H. G. Williams, *Das Schmieden mit dem Fallhammer.* Das gesamte Verf., von der Aussuchung des Rohmaterials bis zum Endprod., wird beschrieben. Im allgemeinen ist ein direkt ölgefeuerter Ofen am geeignetsten für diese Formgebung u. wird in der Konstruktion u. Einrichtung erläutert. Die Hammergröße u. die Produktionskosten für bestimmte Schmiedesorten beschließen die Arbeit. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **10**. 409—35. Henry Souther Engineering Co., Hartford, [Conn.].) W.

Homer F. Staley, *Die Theorie der Reinigung von Eisenblech und Stahl zum Zwecke der Emaillierung.* Die Reinigung kann erfolgen durch Sandstrahlgebläse, Erhitzen, Gebrauch von Lösungsmm. u. alkal. Fll. Erhitzung u. alkal. Fll. werden meist gebraucht. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 593—97. New York, Metal and Thermit Corporation.) SALMANG.

W. Kerstan, *Über die Herstellung von säurebeständigem Email.* (Keram. Rdsch. **34**. 315—16.) SALMANG.

Paul W. C. Strausser, *Fortschritt in der Chromplattierung.* Nach einer geschichtlichen Einleitung werden die Unterss. Vf. bekannt gegeben. 98%ig. Chromsäure, $Cr_2(SO_4)_3$ u. H_2BO_3 wurden in verschiedenen Prozentgehalten angewandt u. Fe, Cu u. Ni mit Cr plattiert. Es hat sich allgemein dabei ergeben, daß ein $Cr_2(SO_4)_3$-Gehalt über 15 g/l schlechte Ndd. gibt; ein höherer H_2BO_3-Gehalt verbessert in diesem Falle nicht viel, aber seine Anwesenheit scheint sehr wesentlich zu sein. Da der Nd. leicht Gase okkludiert, ist eine Badtemp. von 45—60° zu empfehlen. Die angewandte Stromstärke betrug 300 Amp./sq. foot während 6 Stdn. bei bewegter Lsg. Das Cr war glänzend u. sehr hart u. konnte nicht mit Maschinen bearbeitet werden. Seltsamerweise wurde bei 700—800 Amp./sq. foot u. 2 Min. u. starker Badbewegung auch ein glänzender Nd. erhalten. (Metal Ind. [New York] **24**. 371—74. Detroit [Mich.].) WILKE.

H. Biegler, *Oxydische Kochsalzprobe und interkrystalline Korrosion bei Aluminium und seinen Legierungen.* Vf. schlägt vor, die Myliussche oxyd. NaCl-Probe (vgl. Ztschr. f. Metallkunde **17**. 148; C. **1925**. II. 428) auf mehrere Tage auszudehnen, um die interkrystalline Korrosion in Stärke u. Verlauf verfolgen zu können u. eine bessere Beurteilung des Al u. seiner Legierungen zu ermöglichen. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 288—89. Friedrichshafen.) LÜDER.

H. Haupt, *Das Verhalten von Eisen, Rotguß und Messing gegenüber den in Kaliabwässern enthaltenen Salzen und Salzgemischen bei gewöhnlicher Temperatur und bei den im Dampfkessel herrschenden Temperaturen und Drucken.* In der Kälte greifen Lsgg. mit weniger als 2,5 g im Liter von NaCl u. Na_2SO_4 Flußeisen nicht stärker an als dest. W. In den Mg-haltigen Lsgg. wurde es sogar weniger angegriffen. Die Kaliendlaugen greifen kaum an. Mit steigender Temp. steigt die Rostbildung. Der Angriff auf Rotguß u. Messing ist auch in der Kälte unerheblich. Ebenso verliefen Verss. in Kesseln mit 16 Atm. Druck. Fe wird unter diesen Umständen besonders von magnesiahaltigen Lsgg. ziemlich stark angegriffen. Dabei wurde allerdings das im Kesselwasser vorhandene $CaCO_3$ nicht berücksichtigt. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Anwesenheit von Mg-Verbb. im Kesselspeisewasser nicht mehr die prakt. Bedeutung hat wie früher, als man Niederdruckkessel mit schlechtem Speisewasser speiste. (Kali **20**. 261—64. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Metallforschung.) ENSZLIN.

Western Metallurgical Co., Humboldt, übert. von: **Arthur P. Knight**, Glendale, V. St. A., *Aufarbeitung von Erzen.* Das zerkleinerte Erz u. z. B. zu Kugeln geformte Mischungen von NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ o. dgl. u. hitzebeständigen Stoffen, wie CaO, Ton,

Sand o. dgl. werden dem oberen Ende eines schwach geneigten Drehrohrofens zugeführt, der von demselben Ende aus mittels aschefreier Brennstoffe geheizt wird. Die zugeführten Salze verflüchtigen sich während des Durchgangs durch den Ofen u. bilden mit den zu gewinnenden metallhaltigen Bestandteilen der Erze dampfförmige Verbb., welche einem Sammelraum zugeführt werden, in dem sie z. B. elektr. niedergeschlagen werden. (**A. P. 1 593 022** vom 17/4. 1922, ausg. 20/7. 1926.) KÜHLING.

Metal & Thermit Corp., Carteret, übert. von: **Simon J. Lubowsky**, Jersey City, V. St. A., *Reduktion von Erzen hochschmelzender Metalle.* Bei der aluminotherm. Red. von sauerstoffhaltigen Erzen des Ti, Zr, U usw. muß die Reaktionstemp. durch Zusatz sauerstoffreicher Stoffe erhöht werden. An Stelle der bisher zu diesem Zweck verwendeten Chlorate, Nitrate, Peroxyde o. dgl. werden gemäß Erfindung Sulfate, Carbonate u. Phosphate verwendet, welche sich besser bewähren als erstere. Wird Reindarstellung der hochschmelzenden Metalle beabsichtigt, so verwendet man Sulfate usw. von Metallen, welche, wie Alkali- u. Erdalkalimetalle, aluminotherm. nicht gewonnen werden können, Sulfate usw. anderer Metalle liefern Legierungen. Zwecks Herst. der letzteren kann man dem Erz auch eine angemessene Menge des Oxydes des mit Ti usw. zu legierenden Metalls zusetzen. (**A. P. 1 593 660** vom 12/4. 1924, ausg. 27/7. 1926.) KÜHLING.

Soc. Générale Métallurgique de Hoboken, Hoboken-lez-Anvers, Belgien, *Erzröstung.* Die beim Erzrösten erzeugte fühlbare Wärme der SO_2-Gase wird zum Erhitzen der den Erzen zuzuführenden Luft verwendet. (**E. P. 255 432** vom 24/6. 1926, Auszug veröff. 15/9. 1926. Prior. 16/7. 1925.) KAUSCH.

Pacific Coast Steel Co., San Francisco, übert. von: **Welton J. Crook**, Stanford University, V. St. A., *Verbesserung der Elastizität von kohlenstoffarmem Stahl.* Nicht über 0,25% C u. 0,5—1% Mn enthaltender Stahl wird 10—60 Min. auf eine zwischen 700 u. 930° liegende Temp. erhitzt, abgeschreckt, von neuem etwa die gleiche Zeit auf höchstens 700° erhitzt u. dann schnell oder langsam abgekühlt. Diese Hitzebehandlung bewirkt eine außerordentliche Erhöhung der Elastizität ohne wesentliche Beeinträchtigung der übrigen Eigenschaften des Stahls. (**A. P. 1 592 181** vom 17/1. 1925, ausg. 13/7. 1926.) KÜHLING.

American Magnesium Corp., übert. von: **Herman E. Bakken** u. **William G. Harvey**, Niagara Falls, V. St. A., *Reindarstellung von Magnesium.* Magnesiumhaltige Stoffe, wie Abfallmagnesium, Legierungen usw. werden unter sehr stark, bis auf weniger als 1 mm vermindertem Druck erhitzt, wobei das Metall in sehr reiner Form bezw. bei sehr niedrigen Drucken (ohne zu schmelzen) sublimiert. In letzterem Fall läßt sich das Verf. auch in eisernen Gefäßen ausführen. Das Metall wird in Form loser Krystalle gewonnen. Die Erzeugnisse lassen sich bei Tempp. von 300—425° C u. starkem Druck zu zusammenhängenden MM. von hoher Zugfestigkeit pressen. (**A. PP. 1 594 345** vom 8/5. 1923, **1 594 346** u. **1 594 347** vom 1/11. 1922 u. **1 594 348** vom 10/2 1925, ausg. 3/8. 1926.) KÜHLING.

Aluminium Co. of America, Pennsylvanien, übert. von: **Francis C. Frary**, Oakmont, V. St. A., *Herstellung von Aluminium und Aluminiumlegierungen.* Bei der elektrotherm. Herst. von Al oder Legierungen des Al durch Lichtbogen- bezw. Widerstandsheizung eines Gemisches von Al_2O_3, Bauxit o. dgl., Kohle u. gegebenenfalls Cu o. dgl. wird dem geschmolzenen Metall bezw. Legierung innerhalb des Ofens Al_2O_3 oder feingepulverte Kohle zugegeben, um entstandenes Aluminiumcarbid oder unreduziertes Al_2O_3 in Metall zu verwandeln. Es werden die Ausbeuten verbessert bezw. emulsionsartige Erscheinungen vermieden. (**A. P. 1 594 362** vom 10/4. 1924, ausg. 3/8. 1926.) KÜHLING.

American Magnesium Corp., Niagara Falls, übert. von: **Zay Jeffries** und **Robert S. Archer**, Cleveland, V. St. A., *Hitzebehandlung von Magnesiumlegierungen.* Die Legierungen werden 15—40 Stdn. auf 125—300°, vorzugsweise 150° erhitzt, wodurch

ihre Härte u. Festigkeit wesentlich erhöht wird. Das Verf. ist besonders auf Legierungen von Mg u. Al anwendbar, gibt die besten Ergebnisse bei Legierungen von Mg mit 12% Al, kann aber auch zur Verbesserung der Eigenschaften von 4% Al u. 4% Zn enthaltenden Magnesiumlegierungen dienen. (**A. P. 1 592 302** vom 18/7. 1922, ausg. 13/7. 1926.) Kühling.

James H. Herron Co., übert. von: **Harold G. Weidenthal**, Cleveland, V. St. A. *Legierungen*, bestehend aus Fe, 3—6% Cr, 1—2½% Si, weniger als 1% C, 0,1—0,3% U o. dgl. u. den üblichen Mengen von P, Mn u. Schwefel. (**A. P. 1 592 996** vom 3/4. 1919, ausg. 20/7. 1926.) Kühling.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Aladar Pacz**, Cleveland, V. St. A., *Aluminiumlegierungen*, enthaltend neben Al 3—15% S u. geringe Mengen von Cu u. Mn, z. B. 0,5—3% Cu u. 0,25—1% Mn. Die Legierungen zeichnen sich nach Behandlung mit Alkalimetallverbb., besonders Fluoriden der Alkalimetalle, u. Gießen durch große Zugfestigkeit u. Härte aus. (**A. P. 1 595 058** vom 19/12. 1924, ausg. 3/8. 1926.) Kühling.

Roy T. Wirth, East Cleveland, V. St. A., *Stahllegierungen*. Die Legierungen bestehen aus Fe, C, 2—30% Cr u. wenigstens 10% eines oder mehrerer der anderen Elemente der Chromgruppe, vorzugsweise W oder Mo, wobei die Gesamtmenge der Elemente der Chromgruppe mindestens 35% der Legierung ausmachen soll. Die Legierungen finden besonders zur Herst. von Werkzeugen Verwendung, sie sind sehr hart, lassen sich schwer schmieden u. werden zweckmäßig durch Gießen geformt. (**A. P. 1 593 924** vom 19/10. 1921, ausg. 27/7. 1926.) Kühling.

Irvin J. Koehnline, Bridgeport, V. St. A., *Überziehen von Eisen und Stahl*. Die zu überziehenden Gegenstände werden in ein 80—95% Sn u. 5—20% Al enthaltendes Bad getaucht. Enthält der dabei entstehende Überzug Risse, so schlägt sich unter Bedingungen, bei denen sich galvan. Ströme bilden können, auf den bloßliegenden Eisenteilen Al nieder, welches das Fe vor Zerstörung schützt, während es, wenn es bei Abwesenheit von Al verzinnt wird, unter solchen Bedingungen stark angegriffen wird. (**A. P. 1 591 983** vom 20/6. 1924, ausg. 13/7. 1926.) Kühling.

Blasius Bart, East Orange, V. St. A., *Versilbern von Gegenständen*. In Mischgefäßen werden Lsgg. eines Silbersalzes u. eines Reduktionsmittels zusammengebracht u. die Mischung so lange in ihnen gelassen, bis die Red. des Ag teilweis erfolgt aber nicht vollendet ist. Von den Mischgefäßen aus tropft die Mischung in dünnem Strahl auf die in schneller Drehung befindliche, zu versilbernde Fläche, zweckmäßig auf verschiedene Stellen derselben, wobei die Tropfgeschwindigkeit so geregelt wird, daß die Red. des Ag beim Auftropfen gerade beendet ist. (**A. P. 1 593 998** vom 10/11. 1923, ausg. 27/7. 1926.) Kühling.

IX. Organische Präparate.

W. Gluud und **W. Klempt**, *Die Verarbeitung von Rhodanlauge auf Schwefelkohlenstoff und Ammoniak*. Zu dem Ref. nach Ztschr. f. angew. Ch. auf S. 2113 ist nachzutragen: Wegen der leichten Zers. halten Vff. das Mellon auch als Düngemittel verwendbar, das keine bodenfremden Bestandteile mitbringt. — Es gelang ferner, PbS durch Überleiten von HCNS wieder in $Pb(CNS)_2$ zu verwandeln. Vff. halten es für möglich, bei passender Temp. einen kontinuierlichen Strom von CS_2 durch gleichzeitiges Überleiten von H_2S + HCNS über PbS + $Pb(CNS)_2$ zu erzielen. (Ber. Ges. f. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **2**. 54—68.) Harms.

Manuel Pérez, *Die Phthalsäure. Ihre Industrie*. Angaben über Konstitution, physikal. Eigenschaften u. Fabrikation der Phthalsäure. (Quimica e Industria **3**. 242—45.) Sp.

Luigi Tocco und **Michel Landi**, Frankreich, *Herstellung von Ammoniak und Acetylen*. Bei dem bekannten Verf. zur Gewinnung von $Ba(CN)_2$ von Margueritte

u. Sourdeval wird nicht von $BaCO_3$, sondern von BaO ausgegangen, wobei Kohle gespart u. die Ofenwände geschont werden, u. es wird das entstandene $Ba(CN)_2$ mittels eines Gemenges von H_2 u. Wasserdampf in BaO, C_2H_2 (neben Spuren anderer KW-stoffe) u. NH_3 verwandelt. Die Rk. wird in einen oder mehreren Drehrohröfen ausgeführt, der erforderliche H_2 durch Dissoziation von Dampf gewonnen. (**F. P. 607 059** vom 18/11. 1925, ausg. 25/6. 1926. It. Prior. 17/7. 1925.) Kühling.

Carbide & Carbon Chemicals Corp., New York, übert. von: **John N. Compton**, Clendenin, West-Virginia, V. St. A., *Herstellung von Äthylschwefelsäure und Diäthylsulfat aus Äthylen.* Man verwendet als Absorptionsfl. für das C_2H_4 an Stelle von reiner H_2SO_4 eine solche, in die bereits 60—80 Moll. C_2H_4 auf 100 Moll. H_2SO_4 eingeleitet wurden u. als Äthylschwefelsäure bezw. Diäthylsulfat in der Säure gebunden sind. Hierauf leitet man C_2H_4 in die Fl. u. ersetzt die verbrauchte H_2SO_4, nach Ablassen eines Teiles der fertigen *Äthylschwefelsäure*, durch neue Mengen der Säure kontinuierlich. Der Sättigungsgrad der Fl. an C_2H_4 soll zweckmäßig 50% nicht übersteigen, da andernfalls größere Mengen nur schwierig mit W. zu *A.* verseifbaren Diäthylsulfats entstehen würden. (**A. P. 1 598 560** vom 29/5. 1923, ausg. 31/8. 1926.) Schottl.

Carbide and Carbon Chemicals Corp., New York, übert. von: **Clarence J. Herrly** Niagara Falls, New York, V. St. A., *Herstellung von Aldol.* Man neutralisiert die im CH_3CHO enthaltene Säure bei Tempp. bis zu 10°, gibt zu dem neutral reagierenden Aldehyd 0,01—0,1% NaOH in verd. wss. Lsg. u. läßt das Gemisch einige Zeit bei 30—50° stehen. — Das Verf. liefert gegenüber der üblichen Arbeitsweise eine um 10—15% höhere Ausbeute an *Aldol.* Z. B. wird *CH_3CHO* bei ca. 10° mit kleinen Mengen wss. NaOH neutralisiert, hierauf in der Kälte durch Zusatz von 0,05% verd. wss. NaOH gegen Phenolphthalein schwach alkal. gemacht u. das Gemisch auf ca. 40° erwärmt. Man hält bei dieser Temp. ca. 9 Stdn., kühlt den Ansatz auf 20° ab u. neutralisiert mit verd. H_2SO_4. Der unveränderte CH_3CHO wird im Vakuum unterhalb 50° abdest. Die Ausbeute an *Aldol* $CH_3CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ beträgt mindestens 83% des angewandten CH_3CHO. Der Rest des letzteren geht in den Arbeitsgang zurück. (**A. P. 1 598 522** vom 22/5. 1924, ausg. 31/8. 1926. **Can. P. 252 364** vom 9/1. 1925, ausg. 4/8. 1925.) Schottländer.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Guy H. Buchanan**, Westfield, New Jersey, **George Barsky**, New York, und **Kenneth D. Ashley**, Elizabeth, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Calciumsalzen der Oxalsäure und Ameisensäure.* Man erhitzt ein Gemisch von Ca-Cyanamid u. $Ca(CN)_2$ oder einem anderen Cyanid mit W. unter Druck, zweckmäßig bei erhöhter Temp., mindestens 1 Stde. entfernt das entstandene NH_3, filtriert das unl. Ca-Oxalat ab u. dampft das Filtrat ein. — Wesentlich für das Verf. ist die gleichzeitige Anwendung von Cyaniden u. Salzen des Cyanamids, da die Komponenten für sich allein mit W. erwärmt nur kohlensaure Salze, dagegen kein Oxalat bezw. Formiat liefern. Z. B. werden rohes *Ca-Cyanamid* u. rohes $Ca(CN)_2$ während 2 Stdn. mit W. unter Druck auf 60—100° erhitzt, das NH_3 zum größten Teil aus der Lsg. weggekocht, der Rest durch Einleiten von Wasserdampf ausgetrieben, das *Ca-Oxalat* abfiltriert u. durch H_2SO_4 in *Oxalsäure* übergeführt u. das Filtrat entweder zur Trockne eingedampft oder der Krystallisation überlassen, worauf man das *Ca-Formiat* ebenfalls mit H_2SO_4 zerlegt u. aus der Lsg. die *HCO_2H* abdest. (**Can. P. 258 995** vom 4/8. 1925, ausg. 16/3. 1926. **F. P. 590 126** vom 9/12. 1924, ausg. 11/6. 1925. A. Prior. 18/12. 1923.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gustav von Brüning**, Frankfurt a. M., und **Otto Nicodemus**, Höchst a. M.), *Darstellung von Estern flüchtiger organischer Säuren*, 1. dad. gek., daß man die Dämpfe von mit Alkoholen gemischten Säuren bei erhöhter Temp. auf hochakt. Kohle wirken läßt. — 2. dad. gek., daß man zur Veresterung die wasserhaltigen Komponenten über hochakt. Kohle leitet. — Bei dem Verf. entfällt die bisher erforderliche Verwendung von W. abspaltenden

Mitteln, wie anorgan. Säuren, oder Katalysatoren. Die Konz. der Säuren u. Alkohole hat auf die Ausbeuten keinen Einfluß. Die Verd. durch W. kann sogar soweit gehen, daß bei höheren Säuren u. Alkoholen sogar techn. anfallende Emulsionen in W. angewendet werden können. Zur Veresterung werden Alkohol u. Säure gemeinsam oder getrennt verdampft u. in ein Kontaktgefäß geleitet, in dem sie mit der hochakt. Kohle in Berührung kommen. Das Reaktionsprod. wird am Ausgange des Kontaktgefäßes gemeinsam mit dem W. u. allenfalls unveränderten Komponenten verdichtet u. in einer Vorlage gesammelt. Den Ester trennt man aus diesem Rohprod. in üblicher Weise. Z. B. erhält man aus HCO_2H 79%ig. u. *A.* bei einer Temp. des Kontaktes von 150° *Äthylformiat* in einer Ausbeute von 90,8% der Theorie, — analog aus: CH_3CO_2H 18%ig. u. CH_3OH bei 140° *Methylacetat* in einer Ausbeute von 84,3%, — sowie aus: 50%ig. CH_3CO_2H u. *Butylalkohol* bei 170° 79,4% an *Butylacetat*. Der in W. wl. Ester kann zum größten Teil abgetrennt, der Rest durch Dest. gewonnen werden. (**D. R. P. 434 279** Kl. 12o vom 21/11. 1924, ausg. 22/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Société Chimique des Usines du Rhône, Paris, übert. von: **Paul Emile Goissedet** und **André Louis Husson**, Lyons, *Herstellung von Phosphorsäureestern mehrwertiger Alkohole.* Man behandelt Zucker oder mehrwertige Alkohole mit P_2O_5 in Ggw. von tertiären Basen u. fällt die entstandenen Phosphorsäureester aus der Lsg. mit $CaCO_3$ als Ca-Salze aus. — Z. B. wird trockene *Glucose* in Pyridin gel. u. unter Rühren mit in Pyridin suspendiertem P_2O_5 versetzt. Das Gemisch erhitzt man einige Stdn. auf 60—65°, dest. das überschüssige Pyridin ab, kühlt ab, versetzt mit W. u. sättigt die wss. Lsg. mit $CaCO_3$. Nach dem Filtrieren wird im Vakuum bei niedriger Temp. konz. u. das *Ca-Salz* der *Glucosemonophosphorsäure* durch A. gefällt. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. der *Ca-Salze* der *Lävulosemonophosphorsäure*, — der *Saccharosemonophosphorsäure*, der *Lactosemonophosphorsäure*, — der *Mannitmono-* u. der *Mannitdiphosphorsäure.* Das Verf. ermöglicht insbesondere die Herst. der bisher nicht zugänglichen Monophosphorsäureester der Lävulose u. Lactose u. liefert gute Ausbeuten. (**A. P. 1 598 370** vom 15/9. 1925, ausg. 31/8. 1926. F. Prior. 27/4. 1925. **Can. P. 259 038** vom 16/9. 1925, ausg. 16/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, übert. von: **Friedrich Kerschbaum**, Frankfurt a. M., *Blausäure.* Um die Entflammbarkeit u. Explosivität der CNH zu vermindern, wird diese mit Fll. gemischt, welche selbst nicht entflammbar u. nicht explosiv sind, z. B. C_2HCl_3 oder C_2Cl_4. (**A. P. 1 591 842** vom 23/12. 1925, ausg. 6/7. 1926. D. Prior. 27/12. 1924.) KÜHLING.

Pacific R. & H. Chemical Corp., El Monte, übert. von: **Mark Walker**, Los Angeles, V. St. A., *Haltbarmachen von Blausäure.* Mit sehr wenig H_2SO_4, 0,005%, versetzte CNH wird mit Ni, Co, vorzugsweise aber Cu oder Legierungen dieser Metalle, die als Pulver, Blech, Gaze u. dgl. zu verwenden sind, in Berührung gebracht oder in ganz oder teilweise aus diesen Metallen oder Legierungen bestehenden Gefäßen aufbewahrt. (**A. PP. 1 591 899** u. **1 591 900** vom 16/4. 1924, ausg. 6/7. 1926.) KÜHLING.

California Cyanide Co., New York, übert. von: **Robert W. Poindexter, jr.**, Los Angeles, V. St. A., *Basisches Calciumcyanid.* Ein der Formel $Ca_3(OH)_4(CN)_2$ entsprechendes Erzeugnis wird erhalten, wenn CaO u. $Ca(OH)_2$ in dem der vorstehenden Formel entsprechenden Verhältnis gemischt u. das Gemenge mit CNH behandelt wird. Das Erzeugnis ist in geschlossenen Gefäßen unbegrenzt haltbar, zers. sich aber an der Luft rasch u. vollständig. (**A. P. 1 592 127** vom 21/11. 1925, ausg. 13/7. 1926.) KÜHLING.

E. I. du Pont de Nemours, übert. von: **Charles B. Jacobs**, Wilmington, V. St. A., *Entwässern von krystallisierten Alkalicyaniden.* Die Cyanide, besonders $NaCN \cdot 2\,H_2O$ werden im Krystallwasser geschmolzen, u. die teilweise wieder erstarrte M. bei einer Temp., welche oberhalb des Umwandlungspunktes des krystallisierten in das wasserfreie Salz liegt (für $NaCN \cdot 2\,H_2O$ 33,5°) einem hohen Druck ausgesetzt, unter dessen

Einw. die Haup tmenge des W. abfließt. Das zurückbleibende Salz enthält 10—16% W. (**A. P. 1 591 630** vom 24/2. 1921, ausg. 6/7. 1926.) Kühling.

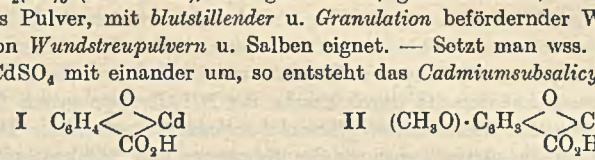
California Cyanide Co., Inc., übert. von: **Floyd J. Metzger**, New York, *Alkalimetallcyanide.* Mischungen von Alkalimetallcarbonaten oder -oxyden, vorzugsweise Mischungen von 56,5% K_2CO_3 u. 43,5% Na_2CO_3, welche durch besonders niedrigen F. ausgezeichnet sind, mit fein verteilter Kohle werden, zweckmäßig in einem von außen erhitzten Drehrohrofen 18—24 Stdn. lang im Strom von N_2 oder N_2 enthaltenden Gasen auf etwa 1000° erhitzt. Die M. enthält dann 30 u. mehr % an Alkalimetallcyanid; sie wird ausgelaugt, der Rückstand geht in den Betrieb zurück, die Lsg. wird entweder abgedampft oder mittels CO_2 auf CNH verarbeitet. (**A. P. 1 591 720** vom 15/7. 1924, ausg. 6/7. 1926.) Kühling.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Eisencarbonyl.* Man läßt CO auf Fe, gegebenenfalls unter höherem Druck, in einer Kammer zur Einw. kommen, die unmittelbar mit einem Kondensationsraum, der auf niedrigerer Temp. gehalten wird, in Verb. steht. (**F. P. 608 415** vom 28/12. 1925, ausg. 27/7. 1926. D. Prior. 9/2. 1925.) Kausch.

N. V. Handelsonderneming „Feynald“, Rotterdam, *Verfahren zur Reduktion von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen* u. von Gemengen solcher Verbb. untereinander oder mit anderen organ. Verbb., insbesondere auch techn. Gemischen, z. B. von sauren Anteilen von Teer, dad. gek., daß die Dämpfe der zu reduzierenden Verbb. bei Tempp. bis 500° in einem Strom von möglichst O_2-freiem Gas oder auch für sich allein über Kohle geleitet werden, die fein verteiltes Metall bezw. O_2-Verbb. des Metalls enthält. — Zur Herst. des Katalysators kann man Kohle mit Metallen, wie Fe, Cr oder Ni, in feingepulvertem Zustand mischen oder Kohle u. Metalloxyde mischen u. letztere reduzieren oder mit Kohle gemischte Metallsalze organ. Säuren verkohlen oder Kohle Holz oder Zucker mit Metallsalzlsgg. tränken, die Metalloxyde oder -hydroxyde aus der Salzlsg. hierauf ausscheiden, das Gemisch trocknen u. die metallhaltigen Stoffe verkohlen oder ein derartiges Gemisch durch Verkohlen von organ. Verbb., wie Naphthalin, auf fein verteiltem Metall gewinnen. Besonders eignet sich fein verteiltes, durch Red. von Fe_2O_3 gewonnenes Fe. An Stelle von Kohle kann man auch Holzkohle oder Koks verwenden. Z. B. werden Dämpfe von *p-Kresol* (techn.) durch ein in einem Luftbad liegendes Fe-Rohr, das mit Metallkohle, die durch Niederschlagen von Kohle auf feinverteiltes Fe hergestellt wurde, beschickt ist, bei 430° geleitet. Vor der Dest. des p-Kresols leitet man H_2 durch das Reaktionsrohr, so daß die Dest. dann im H_2-Strome durchgeführt wird. Die austretenden Dämpfe werden in einem gewöhnlichen Schlangenkühler kondensiert. Man erhält in einer Ausbeute von 80% der Theorie *Toluol.* Die nicht kondensierten Restgase enthalten 11,5% CO_2, 7% CO, 77,7% H_2 u. 3,5% CH_4. — Die Red. des *p-Kresols* zu *Toluol* kann auch bei Abwesenheit von H_2 unter sonst gleichen Bedingungen erfolgen. — Weitere Beispiele betreffen die Red. von *Benzaldehyd* zu *Benzol* bei 420°, — von: *Nitrobenzol* in Dampfform mit H_2 gemischt bei 350° zu *Anilin*, — sowie von: *Acetophenon* zu *Toluol* bei 420°. (**D. R. P. 434 211** Kl. 12o vom 8/12. 1923, ausg. 21/9. 1926.) Schottländer.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: **Rudolf Gebauer**, Dresden-Blasewitz), *Herstellung von Cadmiumsalzen von Phenolen und Phenolderivaten*, dad. gek., daß man Phenole oder Phenolderivv. mit Cd-Verbb. in der für die Herst. von Metallphenolaten üblichen Weise behandelt. — Die Prodd. besitzen eine ähnliche physiolog. Wrkg. wie die analogen Bi-Verbb. Sie eignen sich sowohl als *Wundstreupulver*, als auch in Form von Ölemulsionen zu *Injektionszwecken.* Z. B. läßt man eine wss. Lsg. von $CdSO_4$ zu einer wss. *Phenol-Na*-Lsg. einfließen u. wäscht den Nd. erst mit W., dann mit 96%ig. A. u. trocknet bei 50°. Das in W. unl. geruchlose, weiße *Phenol-Cd*, von der Zus. $C_6H_5O \cdot Cd \cdot OH$, hat einen dem Talcum ähnlichen Griff u. eignet sich zur Herst. von *antisept. Pudern.* — Durch Einw. einer wss. Suspension von $Cd(OH)_2$

auf eine alkoh. Lsg. von *Tribromphenol* in der Siedehitze erhält man das *Tribromphenolcadmium*, $C_6H_2(Br)_3\cdot(O\cdot Cd\cdot OH)$, fast geruchloses, gelblichweißes, an der Haut sehr fest haftendes Pulver, mit *blutstillender* u. *Granulation* befördernder Wrkg., das sich zur Herst. von *Wundstreupulvern* u. Salben eignet. — Setzt man wss. Lsgg. von *Na-Salicylat* u. $CdSO_4$ mit einander um, so entsteht das *Cadmiumsubsalicylat* (I), weißes,



in W. unl. Pulver, das in Öl suspendiert in *dermatolog. Praxis* zu Injektionen Anwendung findet. — Durch Einw. von $CdSO_4$ auf *Guajacol-Na* entsteht analog das *Guajacolcadmium*, $(C_6H_4[OCH_3]\cdot O)_2Cd$, weißes, fast geruchloses Pulver. — aus *β-Naphthol-Na* u. $CdSO_4$, das *β-Naphtholcadmium*, $C_{10}H_7O\cdot Cd\cdot OH$, hellgelblichgraues Pulver von weichem Griff, — durch Erhitzen von $Cd(OH)_2$ mit *Salicylsulfosäure* in Ggw. von W. auf 100° das *salicylsulfosaure Cd* von der Zus. $(C_6H_3[CO_2]\cdot[SO_3]\cdot O)_2Cd_3$, — aus *Cd-Acetat* u. *Resorcin-Na* das *Resorcincadmium*, $C_6H_3(O\cdot Cd\cdot OH)_2^{1,3}$, rötliches Pulver, — sowie aus *Cd-Acetat* u. *guajacolcarbonsaurem Na* das *bas. guajacolcarbonsaure Cd* (II), fast unl. in W. u. organ. Lösungsmm. (**D. R. P. 433 102** Kl. 12q vom 25/11. 1924, ausg. 20/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Stuart Roy Mac Ewen, Toronto, Ontario, Canada, *Herstellung von beständigen Lösungen von N-substituierten Derivaten des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols.* Man löst die *N-Formaldehydsulfoxylsäure* bezw. die *Formaldehyddisulfitverb.* des *Diaminodioxyarsenobenzols* zusammen mit *Glucose* u. *saurem Na-Phosphat* in W. u. gibt soviel n. NaOH hinzu, daß die Lsg. nahezu neutrale Rk. zeigt. (**Can. P. 256 710** vom 6/10. 1924, ausg. 22/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Franz Henle** und **Bartholomäus Vossen**, Höchst a. M.), *Darstellung von 6-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol-4-sulfonsäure und 6-Chlor-2-amino-1-methylbenzol-4-sulfonsäure*, 1. darin bestehend, daß man 6-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol mit rauchender H_2SO_4 sulfoniert, die 6-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol-4-sulfonsäure als Na-Salz durch NaCl abscheidet u. diese in an sich bekannter Weise zur 6-Chlor-2-amino-1-methylbenzol-4-sulfonsäure reduziert. — 2. Darin bestehend, daß man das techn. Gemenge von 6-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol u. 4-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol der Sulfonierung unterwirft. — 3. Darin bestehend, daß man das Aussalzen des 6-chlor-2-nitro-1-methylbenzol-4-sulfonsauren Na in zwei Phasen vornimmt, indem man aus schwacher NaCl-Lsg., in der die 6-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol-4-sulfonsäure noch gel. bleibt, das unveränderte 4-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol abscheidet u. dann erst den zur Abscheidung des 6-chlor-2-nitro-1-methylbenzol-4-sulfonsauren Na nötigen Rest des NaCl zugibt. — Z. B. läßt man in ein techn. Gemenge von gleichen Teilen *6-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol* u. *4-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol* bei 75—80° unter sehr gutem Rühren 20%ig. Oleum einlaufen, rührt bei gleicher Temp. 7—8 Stdn. nach u. gießt das Sulfonierungsgemisch in eine wss. NaCl-Lsg. bei einer Temp. von genau 80° ein. Nach einigem Nachrühren läßt man das unsulfonierte, ölige *4-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol* absitzen, trennt es von der sauren wss. Lsg. u. gibt zu dieser noch weitere Mengen NaCl hinzu. Nach dem Erkalten saugt man das ausgeschiedene Na-Salz der *6-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol-4-sulfonsäure* ab u. unterwirft es gegebenenfalls, zur Entfernung der in ihm noch enthaltenen 2% 4-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol, nach Zugabe von Na_2CO_3 bis zur schwach alkal. Rk., der Dest. mit Wasserdampf. Die Ausbeute an Na-Salz beträgt mehr als 70% der Theorie, bezogen auf den ursprünglichen Gehalt an 6-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol, während diejenige an 4-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol nahezu quantitativ ist. Die Red. der *6-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol-4-sulfonsäure* zur *6-Chlor-2-amino-1-methylbenzol-4-sulfonsäure* nach dem üblichen Verf. verläuft ebenfalls sehr glatt. Die beiden Säuren sind wertvolle Ausgangsstoffe zur Darst. von Azofarbstoffen,

sowie von Zwischenprodd. für andere Farbstoffklassen. So läßt sich durch Oxydation aus der *6-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol-4-sulfonsäure* die *6-Chlor-2-nitro-4-sulfobenzol-1-carbonsäure* u. aus dieser die *6-Chlor-2-amino-4-sulfobenzol-1-carbonsäure* darstellen. Die Konstitution der beiden Sulfonsäuren läßt sich eindeutig bestimmen, einerseits durch Eliminierung der NH_2-Gruppe u. Überführung in die bekannte *2-Chlor-1-methylbenzol-4-sulfonsäure*, andererseits durch Ersatz der NH_2-Gruppe gegen Cl, wobei die ebenfalls bekannte *2,6-Dichlor-1-methylbenzol-4-sulfonsäure* entsteht. Das Verf. ermöglicht außerdem die glatte Trennung des Gemenges von 6-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol u. 4-Chlor-2-nitro-1-methylbenzol, was durch fraktionierte Dest. nicht möglich ist. (**D. R. P. 434 402** Kl. 12o vom 2/9. 1924, ausg. 28/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Harry D. Gibbs**, Penns Grove, New Jersey, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung exothermer katalytischer Reaktionen, insbesondere zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Oxydation von Naphthalin.* Ein eisernes cylindr. Gehäuse, das von unten durch Brenner beheizbar ist u. auf Mauerwerk ruht, ist am Vorderende innen durch ein Kopfstück mit gekrümmter Oberfläche verschlossen u. enthält am anderen Ende einen mit einem Kondensator verbundenen Abzug. Der Kondensator ist mit einem Auslaß versehen. Durch die ganze Länge des Gehäuses befinden sich mehrere Röhren parallel übereinander gelagert. Das Mittelrohr des Gehäuses enthält am Abzug einen Einlaß für die zu oxydierende Verb. Die übrigen Röhren sind teilweise mit einem Katalysator, wie V_2O_5, gefüllt u., ebenso wie der noch freie Raum des Gehäuses, durch Stoffe von hoher Wärmeleitfähigkeit, wie Mischungen von KNO_3 u. $NaNO_3$, andere geschmolzene Salze oder auch Metalle, umgeben. Das Gehäuse mit seinem Inhalt wird nun auf 500° erhitzt, alsdann durch das Mittelrohr ein Gemisch von *Luft* u. *Naphthalin*dampf geleitet, woselbst dieses vorgewärmt wird. An der gekrümmten Oberfläche des Kopfstückes werden die Gase gleichmäßig verteilt, gehen dann in umgekehrter Richtung durch die mit dem Katalysator gefüllten Rohre, in denen die Oxydation des *Naphthalins* zu *Phthalsäureanhydrid* erfolgt, u. treten durch den Abzug in den Kondensator ein, woselbst sich das *Phthalsäureanhydrid* abscheidet, während N_2 u. unverbrauchtes O_2 durch den Auslaß entweichen u. in besonderen Vorr. aufgefangen werden. Sobald die Oxydation einsetzt, kann die Heizung abgestellt werden, da die Reaktionswärme mehr als ausreichend zur Aufrechterhaltung der Temp. von 500° ist. Bei dem Verf. werden örtliche Überhitzungen des Katalysators u. Verluste durch weitgehende Zers. des zu oxydierenden Stoffes vermieden, da das Medium von hoher Wärmeleitfähigkeit eine schnelle u. gleichmäßige Verteilung der in den einzelnen Katalysatorrohren erzeugten Wärme durch die ganze Vorr. ermöglicht. (Hierzu vgl. auch BARRETT CO., DOWNS u. STUPP, A. P. 1515299; C. **1925**. I.1130.) (**A. P. 1 599 228** vom 27/7. 1920, ausg. 7/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Harry D. Gibbs**, Penns Grove, und **Alfred W. Francis**, Carneys Point, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Campher.* Man leitet dampfförmiges Isoborneol zusammen mit Luft über die Oxyde des V, Mo oder Cr enthaltende Katalysatormassen bei Tempp. von 200—600°. — Z. B. wird *Isoborneol* in Dampfform mit Luft im Verhältnis von 1 g : 1 l Luft (gemessen bei 20° unter 760 mm Druck) gemischt u. bei 275—325° über gepulvertes, geschmolzenes oder auf Bimsstein niedergeschlagenes V-Oxyd geleitet. Das austretende Dampfgemisch wird in einen Kondensator geleitet, in dem sich *Campher*, unverändertes Isoborneol u. wenig *Camphen* ausscheiden. Das Isoborneol wird von neuem verwendet. Die Ausbeute an *Campher* beträgt 25% oder mehr des angewandten Isoborneols. (**A. P. 1 597 877** vom 23/11. 1920, ausg. 31/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Mayer**, Frankfurt a. M., und **Karl Schirmacher**, Höchst a. M.), *Verfahren zur Trennung*

von Amingemischen partiell hydrierter aromatischer Verbindungen, bei welchen die NH_2-Gruppe im aromat. Rest steht, dad. gek., daß man sie in saurer Lsg. einer Behandlung mit CH_2O unterwirft. — Die in p-Stellung nicht substituierten Basen gehen hierbei in Diarylmethanderivv. über u. können als Farbstoffzwischenprodd. Verwendung finden. Z. B. wird das durch Nitrieren u. Red. von *Hydrinden* erhältliche Gemisch von *Aminohydrinden* in wss. HCl gel., 40%ig. *CH_2O*-Lsg. zugegeben u. ca. 3 Stdn. auf 70—90° erwärmt. Man macht alkal. u. dest. mit Wasserdampf. Das reine *5-Aminohydrindenen* geht über, erstarrt krystallin. u. schm. dann bei 34—35°. Der Rückstand, ein *Diaminodihydrindenylmethan*, spröde, glasartige M., kann durch Umfällen weiter gereinigt werden. — Analog erhält man beim Behandeln eines Gemisches von *5-* u. *6-ar-Tetrahydronaphthylamin* mit 40%ig. *CH_2O*-Lsg. reines *6-ar-Tetrahydronaphthylamin*, Kp. 148°, erstarrt in der Vorlage, u. ein *Diarylmethanderiv.*, das sich durch Lösen in HCl u. Ausfällen mit Alkalien reinigen läßt. (**D. R. P. 434 403** Kl. 12o vom 6/3. 1925, ausg. 28/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Schirmacher** und **Werner Langbein**, Höchst a. M.), *Darstellung von halogenierten Naphthsultonen*, darin bestehend, daß man 1-Oxynaphthalin-8,4- bezw. -8,6-disulfosäure in Ggw. von W. mit Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln, zweckmäßig in der Wärme, behandelt. — Die in glatter Rk. u. ohne B. von Naphthochinonderivv. in guter Ausbeute entstehenden halogenierten Sultone sind wertvolle Zwischenprodd. für die Herst. von Farbstoffen. Durch Alkalien werden sie zu den als Azokomponenten wichtigen *Halogenoxynaphthalinsulfosäuren* aufgespalten. Z. B. wird das in W. gel. Na-Salz der *1-Oxynaphthalin-4,8-disulfosäure* mit konz. HCl versetzt u. bei ca. 30° Cl_2 bis zur Sättigung eingeleitet. Unter weiterem Einleiten von Cl_2 wird die Temp. auf 80° gesteigert u. $^1/_2$ Stde. bei gleicher Temp. gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Nd. abfiltriert, mit W. gewaschen, getrocknet u. das *4-Chlor-1,8-naphthsulton* aus Eg. umgel. Es schm. bei 176—178°. Ausbeute über 90%. — Ersetzt man das Cl_2 durch Br, so entsteht in gleicher Ausbeute das *4-Brom-1,8-naphthsulton*, aus Eg. Krystalle, F. 196—198°. — Durch Einw. von konz. HCl u. $NaClO_3$ erst bei 30, dann während 1 Stde. bei 80° auf die wss. Lsg. des Na-Salzes der *1-Oxynaphthalin-6,8-disulfosäure* erhält man das *4-chlor-1,8-naphthsulton-6-sulfosaure Na*, krystallin., in W. ll. Pulver, dessen wss. Lsg. durch KOH oder Alkalicarbonat gelb gefärbt wird, beim Ansäuern aber wieder farblos wird. (**D. R. P. 433 527** Kl. 12q vom 5/8. 1924, ausg. 1/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Joseph Haller**, Wiesdorf), *Darstellung von Mercaptanen der Naphthalinreihe*, darin bestehend, daß man die Diazoverbb. von Aminonaphthalinsulfosäuren mit Schwefelalkalien oder Xanthogenaten zu Dinaphthyldisulfiddisulfosäuren umsetzt u. die Sulfogruppen unter gleichzeitiger oder nachfolgender Red. zum Mercaptan abspaltet. — Das ohne Explosionen glatt verlaufende Verf. liefert in guter Ausbeute die entsprechenden Naphthylmercaptane. Z. B. wird die *2-Aminonaphthalin-1-sulfosäure* in schwefelsaurer Lsg. diazotiert, die mit W. angeteigte *Diazoverb.* langsam in eine wss. Lsg. von S, Na_2S u. Na_2CO_3 eingetragen, wobei die Temp. auf 35—40° steigt, hierauf auf 60—70° erwärmt, u. wenn alles gel. ist, mit verd. H_2SO_4 kongosauer gemacht. Nach dem Filtrieren vom ausgeschiedenen S wird mit H_2SO_4, 66° Bé., versetzt u. am Rückflußkühler unter allmählicher Zugabe von Zn-Staub mehrere Stdn. zum Sieden erhitzt, bis eine Probe des gelben Öles in verd. NaOH ll. ist. Nach dem Erkalten erstarrt das *β-Naphthylmercaptan* zu einem festen Krystallkuchen. — Analog erhält man aus der *1-Aminonaphthalin-2-sulfosäure* über die *Diazoverb.* das *α-Naphthylmercaptan*. (**D. R. P. 433 103** Kl. 12q vom 24/2. 1925, ausg. 20/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

British Dyestuffs Corp., Ltd., Manchester, **William Henry Perkin**, Oxford, und **Hugh Mills Bunbury**, Blackley, Manchester, *Herstellung von N-Monoaroyl-*

derivaten von Diaminoanthrachinonen. Man behandelt Diaminoanthrachinone mit Benzoesäureanhydrid oder dessen Kernsubstitutionsprodd. in Ggw. von Lösungsmm., wie Nitrobenzol. — Z. B. wird *1,5-Diaminoanthrachinon* in Nitrobenzol $^1/_2$ Stde. auf 175—180° erhitzt, hierauf in Nitrobenzol gel. *Benzoesäureanhydrid,* zweckmäßig in einem 15,8% der theoret. erforderlichen Menge betragenden Überschuß, zugegeben, das Ganze bei 175° während 15—20 Minn. gerührt, auf 120° abgekühlt u. filtriert. Der Rückstand besteht aus dem *N-Dibenzoylderiv.,* das zum Diaminoanthrachinon verseift u. in einem neuen Arbeitsgang verwendet werden kann. Das Filtrat wird $1^1/_2$—2 Stdn. stehen gelassen. Bei 25—30° krystallisiert das *1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon* aus, das abfiltriert, mit A. gewaschen u. getrocknet wird. Aus 100 Teilen 1,5-Diaminoanthrachinon gewinnt man ca. 98 Teile N-Monobenzoyl- u. 31 Teile N-Dibenzoylderivv. — Analog erhält man aus dem *1,8-Diaminoanthrachinon* das *1-Amino-8-benzoylaminoanthrachinon* u. aus *1,4-Diaminoanthrachinon* das *1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon.* — Ersetzt man das Benzoesäureanhydrid bei obiger Arbeitsweise durch *p-Methoxybenzoesäureanhydrid,* so entsteht neben dem *N-Di-p-methoxybenzoylderiv.* das *1-Amino-5, p-methoxybenzoylaminoanthrachinon,* aus Nitrobenzol Krystalle, F. 232—233°. Das Verf. ermöglicht die glatte B. der N-Monoaroylderivv. unmittelbar aus dem Diaminoanthrachinon, während diese Verbb. bisher nur auf Umwegen aus den Monoaminoanthrachinonen gewonnen werden konnten. (**E. P. 255 630** vom 8/7. 1925, ausg. 19/8. 1926.) Schottländer.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: **Theodor Brugsch**, Berlin, und **Hans Horsters**, Nowawes b. Potsdam), *Herstellung in Wasser leicht löslicher Derivate von Carbonsäuren der Chinolin- und Pyridinreihe,* dad. gek., daß man die Säuren mit cholsaurem Alkali behandelt. — Die als *Arzneimittel* Verwendung findenden Additionsverbb. enthalten in gleicher Richtung wirkende Stoffe kombiniert. So haben z. B. *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure* sowie *Cholsäure* eine *galletreibende* Wrkg. Man trägt z. B. in eine $^1/_{10}$-n. Lsg. von *cholsaurem Na* unter Schütteln bei 50° allmählich *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure* ein. Die Säure löst sich bis zu 3,5 Teilen, ohne beim Erkalten wieder auszufallen. Erhitzt man eine wss. Lsg. von *cholsaurem Na* mit überschüssiger Säure, filtriert u. dampft ein, so schm. der in W. ll., glasartige, hellbraune Rückstand gegen 120° unter CO_2-Entw. — Analog erhält man aus einer auf 70° erwärmten $^1/_{10}$-n. Lsg. von *cholsaurem K* u. *Pyridin-4-carbonsäure* (Isonicotinsäure) eine beständige Lsg. (**D. R. P. 433 646** Kl. 12p vom 15/9. 1923, ausg. 9/9. 1926.) Schottländer.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Herstellung von Estern des Cholesterins mit ungesättigten Säuren.* Zu dem Ref. nach Schwz. P. 107 736: C. **1925.** II. 617, ist folgendes nachzutragen: Das Cholesterin läßt sich außer mit Phenylpropiolsäure auch mit anderen ungesätt. Säuren verestern. Diese Ester finden ebenfalls therapeut. Verwendung. Z. B. wird *Cholesterin* mit *Crotonsäurechlorid* im Ölbade unter Rückfluß auf 160° bis zur Beendigung der HCl-Entw. erhitzt. Der *Crotonsäurecholesterinester,* aus sd. A. wachsartiges, krystallin. Pulver, beginnt bei 90° zu erweichen u. ist bis zu 149° noch nicht geschmolzen. Beim Abkühlen zeigt er stark schillernde Farben. — Erhitzt man *Tetrolsäure* mit $SOCl_2$ bis zur Beendigung der H_2-Entw. im Wasserbade u., nach Zugabe von wasserfreiem *Cholesterin,* weiter auf 160° im Ölbade bis zur Beendigung der HCl-Entw., so erhält man den *Tetrolsäurecholesterinester,* aus A. Krystalle, bei 115° erweichend, bei 120° zu einer trüben, bei 124° zu einer klaren Fl. schm., die beim Abkühlen stark schillernde Färbungen aufweist. — Beim Erhitzen von *Cholesterin* mit *α-Benzylidenpropionsäurechlorid,* $Kp._{11}$ 126—130°, in Ggw. von Xylol unter Rückfluß bis zur Beendigung der HCl-Entw. gewinnt man den *α-Benzylidenpropionsäurecholesterinester,* aus Essigester-A. Nadeln, die bei 103° erweichen, bei 106° zu einer trüben u. bei 175° zu einer klaren Lsg. schmelzen. — Die therapeut. Wrkg. der Cholesterinester kann durch Lösen in einem

Gemisch aus *Phenylacetylen* u. *Campher* gesteigert werden. Derartige Lsgg. lassen sich injizieren oder äußerlich ohne Reizwrkgg. verwenden. Z. B. werden 10 Teile eines der erwähnten *Cholesterinester* in eine Mischung von 50 Teilen *Phenylacetylen* u. 50 Teilen *Campher* eingetragen, wobei eine klare, bewegliche Fl. entsteht, die unmittelbar gebrauchsfertig ist. (**E. P. 243 510** vom 7/11. 1924, ausg. 24/12. 1925.) Schottländer.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Maximilian Toch, *Farben und Lacke — Gestern, heute und morgen.* Die Entw. der *Öl-Pigmentfarben* u. *Lack*herst. werden kurz besprochen. (Ind. and Engin. Chem. **18.** 948—49. New York, N. Y.) Brauns.

Hans Hadert, *Verschiedene Lederlacke.* Vorschriften für Lederlacke aus Harzen. (Ledertechn. Rdsch. **18.** 169—70. Leipzig.) Loewe.

C. Th. Frömming, *Über die drei Hauptgruppen von Lacken und deren Verwendungsarten.* (*Unter besonderer Berücksichtigung der Spiritus- und Zaponlacke.*) (Farbe u. Lack **1926.** 417. 431. 443—44.) Brauns.

C. P. v. Hoek, *Phantasienamen für Lösungs-, Verdünnungs- und Weichmachungsmittel der Celluloselackindustrie.* Vf. gibt folgende Erklärungen von Phantasienamen: Acetonersatz — rohes Methyläthylketon, Adinol — Triäthylcitrat, Adronol — Cyclohexanol, Adronolacetat — Cyclohexanylacetat, Agfa-Fixateur — Benzylsalicylat, Alexipon — Äthylacetylsalicylat, Anozol — Diäthylphthalat, Ansol — A. + Äthylacetat, Avantine — Isopropylalkohol, Bensuccin — Benzylsuccinat, Benzosol — Guajylbenzoat, Calcitone — Methylacetat + Aceton, Celludol — p-Toluolsulfamid, Depanol — entcamphertes Terpentinöl, Diaphanöl — Methylcyclohexanylacetat, Diäthylin — Glycerylacetat, Diatol — Diäthylcarbonat, Duotal — Guajylacetat, Elaol — n-Butylphthalat, Enodrin — Glykolchlorhydrin, Escon — Äthylacetylsalicylat, Esterol — Benzylsuccinat, Etiline — Perchloräthylen, Eufin — Diäthylcarbonat, Eufixin — Isoamylbenzoylglykolat, Exalgin — Methylacetanilid, Ferrisol — Guajylcinnamat, Fermin — Dimethylphthalat, Glycoester — Glykolmonoacetat, Grundlage — Dimethylphthalat, Heptalin — Methylcyclohexanol, Hexalin — Cyclohexanol, Hexeton — Methylisopropylcyclohexanon, Hydralin — Hydrocyclohexanol, Hydramil — Amylnitrit, Hydrolin — Methylcyclohexanol, Hydrolinöl — Hydrolin + A., Hydroterpin — hydriertes Kienöl, Isopral — Trichlorisopropylalkohol, Itrosyl — Äthylnitrit, Katharine — CCl_4, Ketol — Mischung acetonartiger Ketone, Krystallöl — Benzin, Lösungsmittel 8951 — Isopropylalkohol, Lösungsmittel E 13 — Methyl- u. Äthylacetat, Mannol — Äthylacetanilid, Methylacetone — Aceton + Methylacetat, Methyladronal — Methylcyclohexanol, Methylhexalin — Methylcyclohexanol, Néantine — Diäthylphthalat, Ozonine — ozonisiertes Terpentinöl, Palatinol A — Diäthylphthalat, Palatinol C — n-Butylphthalat, Palatinol JC — Isobutylphthalat, Palatinol M — Dimethylphthalat, Paracetat — Isopropylacetat, Pentaline — Pentchloräthan, Peramylalkohol — Isopropylalkohol + Butylalkohol + Cyclohexanol, Permetol — Methylcyclohexanol + Tetrachloräthan, Perudin — Benzoylbenzoat, Peruscabine — Benzylbenzoat, Petrohol — Isopropylalkohol, Phönixine — CCl_4, Pinradol — märk. Kiefernwurzelöl, Plastol — p-Toluolsulfamid, Plastomoll — p-Toluolsulfamid, Pumiline — Tannenholzöl, Pyrantron — Cyclohexanon + Cyclohexanol, Rheumacylal — Glykolsalicylat, Rixoline — Petroleum + Campheröl, Salacetol — Äthylacetylsalicylat, Salantol — Äthylacetylsalicylat, Sangajol — Borneo-Petroleumbenzin, Sextate — Cyclohexanylacetat, Sextol — Cyclohexanol, Sextone — Cyclohexanon, Solactol — Äthyllactat, Solvarol — Diäthylphthalat, Solvarom — Dimethylphthalat, Solveol — Diäthylphthalat, Spasmine — Benzylsuccinat, Spasmodine — Benzylbenzoat, Spasmyl — Benzylvalerianat + Campher, Spiritogen — Methylalkohol, Styracol — Guajylcinnamat, Suresnol — Diäthylphthalat, Synthin —

synthet. Benzin, Synthol — synthet. Benzin, Tamasol J — Isobutylacetat, Terapin — Benzin, Tetracol — CCl_4, Tetraform-CCl_4, Theoline — amerikan. Holzterpentinöl, Tricarbin — Glycerintricarbonat, Triéline — Trichloräthylen, Xylidine — Nitroxylol. (Farben-Ztg. **31**. 2885—86. Hilversum, Holland.) Brauns.

Fr. Stern, *Beiträge zur Mikrographie der Öl- und Lackfilme.* Vf. prüft die Möglichkeiten, mit Hilfe der Mikrographie, die Struktur u. damit das Verh. u. die Eigenschaften von Farben- u. Farbenbindemitteln zu charakterisieren. Die Struktur der u. Mk. strukturlos erscheinenden Öle u. Lacke läßt sich erst beim Anätzen erkennen. Es wurden im durchfallenden Licht *reversible* u. *irreversible Emulsionsmittel, Lein-* u. *Holzöle, fette Lacke* u. *Celluloselacke* auf ihr Verh. gegen W. geprüft; an Hand von Abb. werden die Strukturen diskutiert u. gefunden, daß sich Schlüsse auf Qualität der Öl- u. Lackfilme ziehen lassen, die mit den Erfahrungen der Praxis übereinstimmen. (Kolloid-Ztschr. **39**. 330—34. Charlottenburg.) Wurster.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: **Hans Deutsch, Wolfram Haehnel** und **Willy O. Herrmann**), München, *Herstellung von Kunstharzen.* Zu dem Ref. nach F. P. 569 517; C. **1924**. II. 1137, ist nachzutragen, daß man durch Erhitzen eines Gemisches von CH_3CHO u. *Mesityloxyd* mit verd. NaOH unter Rückfluß, Dest., Erhitzen auf 150°, Vermahlen des harzigen Rückstandes mit 3%ig. CH_3CO_2H, Absaugen des Harzpulvers, Waschen u. Erhitzen auf 200° ebenfalls ein elast., in A. ll., helles u. leicht schm. *Harz* erhalten kann, das sich leicht in Blättchenform auswalzen läßt. — Als Lösungsm. beim Erhitzen des *Acetaldehydharzes* auf 150° läßt sich auch *Benzophenon* verwenden. (**D. R. P. 433 853** Kl. 22h vom 10/8. 1922, ausg. 13/9. 1926. **Zus. zu D. R. P. 422 538; C. 1926. I. 2253.**) Schottländer.

Naugatuck Chemical Company, übert. von: **Morris Goodwin Shepard**, New York, und **Harold Stanard Adams**, Naugatuck, Connecticut, V. St. A., *Herstellung von Kondensationsprodukten aus aliphatischen Aminen und Formaldehyd.* Man unterwirft die Additionsprodd. von Alkylhalogeniden an Hexamethylentetramin der Hydrolyse zu CH_2O u. Alkylaminhalogenhydraten, kondensiert diese zu Trialkyltrimethylentriaminhalogenhydraten u. zerlegt diese mit Alkalihydroxyd zu den freien Basen. — Z. B. wird eine wss. $C_6H_{12}N_4$-Lsg. oder die äquivalente Menge CH_2O u. wss. NH_3, 13° Bé, mit C_2H_5Cl versetzt u. in einem durch Dampf beheizten Autoklaven ca. $^1/_2$ Stde. unter Rühren erhitzt. Das entstandene *Triäthyltrimethylentriaminchlorhydrat* wird alsdann ohne Abscheidung mit einer 50%ig. NaOH-Lsg. allmählich versetzt u. ca. $1^1/_2$ Stdn. bis zur Beendigung der NH_3- u. $C_2H_5.NH_2$-Entw. erhitzt. Man läßt absitzen, trennt die Alkalilauge ab u. erhält so ein W. enthaltendes Öl, das freie *Triäthyltrimethylentriamin.* Unterwirft man dieses der Dest. mit Wasserdampf u. kocht das W. aus dem Dest. fort, so entsteht ein dunkelbernsteinfarbiges, brüchiges, in W. l. *Harz,* vermutlich ein Polymerisationsprod. der Base, das wie diese selbst als *Vulkanisationsbeschleuniger* für *Kautschuk* Verwendung finden kann. — Analog erhält man beim Erhitzen von $C_6H_{12}N_4$-Lsg. mit C_2H_5J oder C_2H_5Br während 14 Stdn. unter Druck auf 95—100° u. Einw. von 50%ig. wss. NaOH auf das Reaktionsprod. unter Entw. von CH_2O u. NH_3 das *Triäthyltrimethylentriamin* als dickes, hellbraunes Öl. — Ersetzt man das C_2H_5-Halogenid durch CH_3J, so erhält man in gleicher Weise neben CH_2O, NH_3 u. $CH_3.NH_2$ das *Trimethyltrimethylentriamin,* nicht flüchtiges Öl, das nach einigen Monaten beim Stehenlassen eine weiße krystallin. M., vermutlich ein *Polymeres,* ausscheidet. — Durch Einw. von *n.-Butyljodid* auf wss. $C_6H_{12}N_4$-Lsg. bei 95° unter Druck u. Behandeln des Reaktionsprod. mit wss. NaOH entsteht neben NH_3 u. CH_2O das *Tributyltrimethylentriamin,* ein nichtflüchtiges, braunes, viscoses, schwach nach NH_3 riechendes Öl. Die Prodd. besitzen den Vorteil, keine *Übervulkanisation* des *Kautschuks* zu verursachen. (**A. P. 1 471 213** vom 27/11. 1922, ausg. 16/10. 1923. **E. P. 207 499** vom 31/7. 1923,

ausg. 23/1. 1924. A. Prior. 27/11. 1922. **F. P. 569 573** vom 7/8. 1923, ausg. 14/4. 1924. A. Prior. 27/11. 1922.) Schottländer.

Canadian Consolidated Rubber Co., Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Morris Goodwin Shepard**, New York, und **Harold Stanard Adams**, Naugatuck, Connecticut, V. St. A., *Kondensationsprodukte aus aliphatischen Aminen und Formaldehyd.* (**Can. P. 242 445** vom 22/1. 1923, ausg. 26/8. 1924. — Vorst. Ref.) Scho.

W. H. Boorne, London, und **C. C. L. G. Budde**, Roker, Sunderland, *Herstellung eines Kondensationsproduktes aus Kolophonium und Formaldehyd.* Man behandelt die Komponenten in Ggw. eines Katalysators unter Erwärmen. — Ist der Katalysator ein Metalloxyd oder -hydroxyd, so wird das Reaktionsprod. teilweise oder ganz in ein Resinat umgewandelt. Z. B. wird gepulvertes *Kolophonium* mit $Ca(OH)_2$ u. 40%ig. CH_2O-Lsg. bis nahezu auf 100° erwärmt, wobei plötzliche Rk. eintritt u. ein gelbes schmelzbares Pulver entsteht. Bei weiterem Erhitzen auf 120° tritt Gasentw. ein u. man erhält ein Prod., das bei nochmaligem Erhitzen zwar erweicht, aber nicht mehr schm. Die pulverförmigen Prodd. lassen sich mit Sägemehl, Baumwolle, Papier, Asbest, Sand gemischt zur Herst. von *Bauplatten* oder anderen geformten Gegenständen verwenden. Sie lassen sich auch mit *synthet. Phenolharzen* zusammen verarbeiten. (**E. P. 247 620** vom 11/10. 1924, ausg. 18/9. 1926.) Schottl.

August Regal, Brünn, Tschechoslowakei, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Zu dem Ref. nach A. P. 1 584 472; C. **1926**. II. 656, ist folgendes nachzutragen: Die als Katalysatoren zur Anwendung gelangenden *Indophenole* lassen sich auch derart herstellen, daß man an Stelle von p-aminosubstituierten aromat. Aminen oder Phenolen die entsprechenden *p-Nitrososubstitutionsprodd.*, wie *p-Nitrosophenol* oder *p-Nitrosodimethylanilin*, zu dem *Phenol* u. CH_2O zusetzt, wodurch die Mitanwendung eines Oxydationsmittels entfällt. — Ferner lassen sich auch *Indamine* mit dem gleichen Erfolge als Katalysatoren benutzen. Z. B. erhitzt man *Phenol* mit 2‰ *p-Phenylendiamin* u. 2‰ *Anilin* 1 Stde. auf 100° u. läßt dann geringe Mengen einer 0,08%ig. $KMnO_4$-Lsg. zufließen. Die ursprünglich rotbraun gefärbte Lsg. wird hierbei dunkelblau. Man kühlt sie ab, mischt sie mit 40%ig. CH_2O-Lsg. oder *polymerem* CH_2O u. erhitzt unter Rückfluß bis zur B. des *Anfangskondensationsprod.*, das in der üblichen Weise weiter verarbeitet wird. (**E. P. 254 888** vom 29/7. 1925, ausg. 5/8. 1926.) Schottländer.

Albert Herbert Brown, Hayes, Middlesex, und **Siluminite Insulator Co. Ltd.**, London, *Herstellung von flüssigen und festen, harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden oder Ketonen.* Man vermischt ohne äußere Wärmezufuhr Phenole u. Aldehyde oder Ketone u. gegebenenfalls einen Katalysator, gibt h. Ricinusöl, Leinöl, Standöl oder ähnliche mit W. nicht mischbare Fll. in einer 3,2% des Vol. der anderen Bestandteile nicht übersteigenden Menge hinzu, verrührt das Gemisch kurze Zeit, läßt es stehen u. trennt die obere ölige Schicht von der unteren wss. Schicht. — Durch Erhitzen der öligen Schicht kann man die Kondensationsprodd. in fester, harzartiger Form verschiedener Härtegrade gewinnen. — Z. B. werden 40%ig. CH_2O-Lsg., *Handelsphenol* u. wenig wss. NH_3, D. 0,880, gründlich miteinander verrührt. Hierauf gibt man auf 90° erwärmtes Ricinusöl, Leinöl oder Standöl hinzu, rührt kurze Zeit weiter u. läßt das Gemisch ca. 1 Stde. stehen, wobei sich das gesamte W. am Boden des Gefäßes ausscheidet. Man trennt die ölige, das *fl. Kondensationsprod.* enthaltende Schicht ab. Sollte sie zu dickfl. oder hart sein, so verd. man sie durch Zugabe von etwa 5% fl. *Carbolsäure.* Das fl. Prod. ist, selbst der Luft ausgesetzt, unbegrenzt haltbar. Erst durch Erhitzen wird es fest u. läßt sich vollständig härten. Beim Unterbrechen des Erhitzens schreitet die Härtung nicht weiter fort, sondern das Prod. bewahrt den Härtegrad, den es gerade besitzt. Das Phenol läßt sich durch andere Phenole, der CH_2O durch $C_6H_{12}N_4$, andere *Aldehyde* oder auch *Ketone* ersetzen. Außer der Gewinnbarkeit ohne Zusatz von Lösungsmm., wie A.,

dauernd fl. bleibender Kondensationsprodd. ermöglicht die Arbeitsweise die völlige Entfernung des W. aus dem Anfangskondensationsprod. (**E. P. 255 516** vom 17/4. 1925, ausg. 15/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, (Schweiz), *Verfahren zur Rückverwandlung von unlöslichen Kondensationsprodukten aus Harnstoff und Formaldehyd in lösliche Form*, dad. gek., daß man diese Prodd. mit überschüssigem CH_2O, zweckmäßig unter erhöhtem Druck u. bei Tempp. oberhalb 110°, erhitzt. — Die erhaltenen Lsgg. lassen sich wieder auf feste, bezw. gallertartige Kondensationsprodd. aus Harnstoff aufarbeiten. Hierzu wird der überschüssige CH_2O entweder abdest. oder zweckmäßiger mit der entsprechenden Menge Harnstoff (auf 2 Moll. CH_2O z. B. ca. 1 Mol. Harnstoff) bei Ggw. oder ohne Kondensationsmittel saurer, bas. oder neutraler Rk. unter Erwärmen kondensiert. Es ist so möglich, die bei der Verarbeitung der festen Kondensationsprodd. in erheblicher Menge entstehenden Abfallprodd., wie Spähne oder Splitter, restlos wieder nutzbar zu machen. Enthalten die aufzuschließenden Prodd. inerte Füllmittel, so können diese nach eingetretener Lsg. abfiltriert werden. Bei Verwendung mit nennenswerten Mengen Säure gehärteter Ausgangsprodd. empfiehlt es sich, den zur Lsg. verwendeten CH_2O mit Basen abzustumpfen. Z. B. werden Splitter oder Späne des festen, gehärteten *Kondensationsprodd.* mit 36,5%ig. *CH_2O* 2—3 Stdn. unter Druck auf 120° erhitzt. Die erhaltene dicke Lsg. wird mit W. verd. u. mit *Harnstoff* 16 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Die zum Sirup konz. *M.* kann wie frisches Kondensationsprod. weiterverarbeitet werden. (**F. P. 609 109** vom 11/1. 1926, ausg. 9/8. 1926. Schwz. Prior. 17/1. 1925. **Schwz. P. 114 705** vom 17/1. 1925, ausg. 16/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Harnstoff oder dessen Derivaten und Formaldehyd*, dad. gek., daß man die Kondensation unter erhöhtem Druck, zweckmäßig bei Tempp. über 100° bewirkt. — Die Kondensation kann sowohl in Ggw., als auch ohne Kondensationsmittel bas., saurer oder neutraler Rk. durchgeführt werden. Je nach der Dauer des Erhitzens u. der Höhe der angewandten Temp. erhält man in W. l., in W. unl. oder gallertartige Kondensationsprodd., die als *Lacke* u. *Imprägniermittel* zur Herst. von gehärteten *plast. MM.* sowie als *Isoliermittel* Verwendung finden können. An Stelle von Harnstoff kann man auch *Thioharnstoff* oder *substituierte Harnstoffe*, an Stelle von CH_2O auch dessen *Polymere* verwenden. Z. B. erhitzt man *Harnstoff* mit einer neutralisierten 36,5%ig. *CH_2O*-Lsg. während $3^1/_2$ Stdn. unter 0,8 Atm. Druck auf 98°. Das klare *Kondensationsprod.* trübt sich auf Zusatz von W. u. wird durch A. in Flocken gefällt. — Unter Verwendung des gleichen Ansatzes erhält man beim Erhitzen unter 2—3 Atm. Druck während 1—2 Stdn. auf 115° ein in W. völlig l. *Kondensationsprod.*, das sich in üblicher Weise verarbeiten läßt, — bei 3—4 std. Erhitzen unter Druck auf 110° einen in W. unl. Sirup, — beim Erhitzen auf 120° unter sonst gleichen Bedingungen eine klare, *kautschukartige M.* — Klare, feste, in W. unl. *Gallerten* entstehen auch beim Erhitzen von *Harnstoff* mit *CH_2O*-Lsg. unter Zusatz von $C_6H_{12}N_4$ auf 110° unter Druck, — bezw. unter Zusatz von Eg. während 1 Stde. unter Druck auf 107°. (**F. P. 609 108** vom 11/1. 1926, ausg. 9/8. 1926, Schwz. Prior. 17/1. 1925. **Schwz. P. 114 289** vom 17/1. 1925, ausg. 16/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

L. S. & N. Corporation, New York, übert. von: **Gustavus A. New**, New York, *Überzugsflüssigkeit für Metalle*, enthaltend Kaurikopal, chines. Holzöl, MnO_2 u. Fe_2O_3. (**A. P. 1 598 688** vom 15/4. 1922, ausg. 7/9. 1926.) KAUSCH.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

St. Drahansky, *Vergleichsversuch Carboraffin: Supra Norit 3 × im Schichtverfahren.* (Vgl. S. 662.) Das Verhältnis wurde bestimmt zu 84,5 kg *Carboraffin* = 100 kg *Supra-Norit 3 ×*. Es entfärbte somit nach den beiden Versuchsreihen mit Supra-

Norit 3 × u. 2 × jenes wesentlich besser als dieses. Die anfängliche Entfärbungsintensität von Supra-Norit 3 × ist ungefähr gleich der des Carboraffins, doch bleibt die Entfärbungskapazität ziemlich hinter der des Carboraffins zurück. (Dtsch. Zuckerind. **51.** 948—49. 970—71. Stuttgart.) RÜHLE.

E. Deisenhammer, *Vergleichsversuche mit Entfärbungskohlen in der Praxis.* Vf. gibt Anleitung für die Anstellung von Vergleichsverss. mit Entfärbungskohlen u. hebt alle Umstände hervor, die die Versuchsergebnisse beeinflussen können u. deren Nichtbeachtung zu einer unrichtigen Beurteilung führen muß. (Zentralblatt f. Zuckerind. **34.** 969—70. Ratibor.) RÜHLE.

Franz Paulik, *Dünnsaftfiltration über Holzwolle nach dem Auskochen.* Technische Ausführungen hierüber; die Vorteile des Verf. werden beleuchtet. (Listy Cukrovarnické **44.** 599; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **51.** 23—24.) RÜHLE.

J. Kucharenko und **B. Sawinow,** *Einfluß des Kalkes auf die Schnelligkeit der Krystallisation der Saccharose.* Es wurde die Schnelligkeit der Krystallisation der *Saccharose* bei 30° in Ggw. von 0,5, 1 u. 2% CaO vom Gewicht der Mutterlsg. bestimmt. Dabei zeigte sich, daß Ggw. von CaO bei 30° die Schnelligkeit der Krystallisation der Saccharose hemmt; diese hemmende Wrkg. wächst mit der Steigerung des CaO-Gehaltes der Mutterlsg. Vf. berechnet aus den Ergebnissen den relativen Effekt der hemmenden Kalkwrkg., der durch das Verhältnis $100\ v_1/v$ der Schnelligkeit der Krystallisation in Ggw. des Kalkes ($100\ v_1$) zu der der reinen Saccharose (v) ausgedrückt wird. In Ggw. von 0,5% CaO nimmt dieses Verhältnis mit der Steigerung der Übersättigung der Mutterlsg. ab, in Ggw. von 1 u. 2% CaO dagegen zu. (Zapiski **3.** 73. 1925/26; Zentralblatt f. Zuckerind. **34.** 945.) RÜHLE.

H. Claassen, *Die Verwendung der Melasse.* Statist. Angaben über Erzeugung u. Verbrauch. (Dtsch. Zuckerind. **51.** 954—55.) RÜHLE.

J. Kwantes, *Rübenzuckerherstellung.* Zusammenfassende Darst. an Hand von Abbildungen. (Chemistry and Ind. **45.** 638—45.) RÜHLE.

J. J. Willaman, *Inversion von Zuckerlösungen.* Vf. bespricht die Inversion konz. Rohrzuckerlsgg. durch Invertase. Er gibt ein Schaubild, das die % Inversion abnehmen läßt zu jeder Zeit während des Vers. bei bekannter Polarisation zu Beginn u. im Verlaufe des Vers. Mit steigender Temp. steigt auch die Schnelligkeit der Inversion; es wird eine Temp. von 55—60° empfohlen. Bei Verss. mit einer 70%ig. Rohrzuckerlsg. erfolgte Inversion durch 3 Unzen Invertase bei 26,6° nach 38 Tagen bis auf 80%, bei 60° auf 80% in wenig mehr als 2 Tagen; vollständige Inversion wurde bei 60° nach 10 Tagen erreicht. (Sugar **28.** 409—10. Minnesota, Univ.) RÜ.

F. W. Zerban, *Bericht für die Versammlung der amerikanischen Agriculturchemiker über polarimetrische Methoden.* (Dtsch. Zuckerind. **51.** 921—22. 945—47; Sugar **28.** 363—65. 414—15. — C. **1926.** II. 950.) RÜHLE.

F. Tödt, *Eine einfache Meßmethode der Wasserstoffionenkonzentration.* (Dtsch. Zuckerind. **51.** 947—48. — C. **1926.** II. 1597.) RÜHLE.

C. I. Kruisheer, *Bestimmung der Saccharose und des Invertzuckers in Stärkesirup und Zuckersirup.* Der Gehalt an Saccharose + Invertzucker ergibt sich am sichersten aus Fructose nach schwacher Inversion (F_2) × 1,90, bestimmt nach dem Verf. von KOLTHOFF (Pharm. Weekblad **60.** 394; C. **1923.** IV. 27). Bestimmt man ferner die scheinbare Fructose F_3 nach starker Inversion, so ist der Gehalt an wasserfreiem Stärkesirup: $Z = R_3 - F_2 - F_3$, berechnet als Glucose. Die Formel ist für kleine Saccharosegehalte gültig, für größere: $Z = 1{,}01(R_3 - 1{,}21F_2 - F_3)$. Fehlergröße höchstens ±1—2%, viel erheblicher nach den bisherigen Formeln. (Chem. Weekblad **23.** 430—37. Alkmaar, Keuringsdienst v. Waren.) GROSZFELD.

V. Marino, *Spezifische Makroreaktion der Stärken.* (*Wirkung von Joddämpfen auf verschiedene Stärken.*) Läßt man Dämpfe von elementarem J, das sich in der Mitte einer Petrischale befindet, im Sonnenlicht oder im Thermostaten (beides nur zur Be-

förderung der Verdampfung) auf im Kreise darum in gewissem Abstand voneinander gelagerte lockere Häufchen von Mehlen verschiedener Cerealien einwirken, so nehmen diese nach einiger Zeit besondere, je nach Natur des Mehles verschiedene Färbungen, an, hauptsächlich Sepia, Gelb, Violett, Braun u. Schokoladenfarbe. Jede der 4 ersten Farben läßt sich genau einem Typus der Körnchen nach der morpholog. Einteilung der Stärkearten von DI VESTEA zuweisen. Wendet man statt der trockenen Mehle Stärkekleister oder auch nur mit W. befeuchtete Mehle an, so entsteht in allen Fällen die bekannte Blaufärbung, in die auch die spezif. Färbungen bei nachträglicher Befeuchtung mit W. übergehen. Befeuchtung mit absol. A., Chlf. oder Xylol beeinträchtigt dagegen die spezif. Färbungen weder vorher noch nachher. (Annali d'Igiene **36**. 581—84. Roma, Direzione generale della sanità publ.) SPIEGEL.

J. R. Stubbs, *Die Stärke süßer Kartoffeln in Maismehl und in Pfeilwurzmehl.* Vf. bespricht die Prüfung u. Mk. der Stärke der süßen Kartoffeln (Ipomoea batatas) u. deren Nachweis in Mais- u. in Marantastärke. Von 139 Proben Maismehl erwiesen sich 133 als reine Maisstärke u. von 235 Proben Pfeilwurz 231 als nur aus Marantastärke bestehend. (Analyst **51**. 400—02.) RÜHLE.

Charles B. Davis, New York, *Behandlung von Zucker bezw. Zuckerlösungen.* Man wäscht Rohzucker mit W. aus, verd. die Waschwässer auf etwa 10° Bé, filtriert u. entfärbt sie, vereinigt sie mit dem gewaschenen Zucker, so daß ein Sirup von 30° Bé erhalten wird, den man dann nochmals filtriert u. entfärbt. (**A. P. 1 592 598** vom 26/2. 1923, ausg. 13/7. 1926.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Neisser und **J. Tillmans**, *Über die Verwendung von Mikrobin.* In Reinkulturverss. mit B. coli, Hefe u. Schimmelpilz ist Mikrobin dem Benzoat in der abtötenden wachstumshemmenden u. gärungshemmenden Wrkg. überlegen. Die Wrkg. wird bei beiden durch Zusatz an sich unwirksamer Mengen Citronensäure verstärkt. Nach Verss. an Mäusen berechnet sich für den 60 kg-Menschen die tolerierte Menge Mikrobin auf 120 g, Kumulation war nicht feststellbar. Es ist mindestens so ungiftig wie das Benzoat u. wahrscheinlich von geringerer Reizwrkg. (Konserven-Ind. **13**. 319—21. 328—30. 338 bis 340. 361—62. Frankfurt a. M., Univ.) GROSZFELD.

Neisser und **J. Tillmans**, *Die Konservierung der japanischen Shoyuwürze.* Ein Zusatz von 0,3‰ Benzoat u. Microbin (vgl. vorst. Ref.) genügt, um die Ausbildung der Kahmhefen für viele Monate völlig zu verhindern, nicht aber die B. von Säure u. A., wozu wahrscheinlich größere Konzz. nötig sind. (Konserven-Ind. **13**. 373—74. Frankfurt a. M., Univ.) GROSZFELD.

G. W. Monier-Williams, *Bombieren von Büchsenfrüchten durch chemische Einwirkung.* Einige Büchsen konservierten Beerenobstes waren bombiert („blown"). Die Obstmasse war steril. Die Büchsen waren inwendig lackiert; an einigen Stellen war der Lack gewichen, u. hier hatte Lsg. von Sn u. Fe stattgefunden. Der Inhalt von 5 Büchsen enthielt je (mg) Sn 16—66, Fe 80—175; das Gas dieser Büchsen bestand aus 69,6—75,6 Vol.-% H. (Analyst **51**. 402—03.) RÜHLE.

Jakob Weber, *Bäckereihefe und ihre Herstellung.* Zusammenfassende Besprechung bei Gelegenheit eines Vortrages. (Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 874—77. Dormagen.) R.

D. Chorol, *Ein System der Tomatenverarbeitung in Rußland.* Vf. beschreibt den Vorgang auf seinen Plantagen in Südrußland; täglich werden, wenn die Ernte den Höhepunkt erreicht, 500—700 Zentner völlig reifer Tomaten verarbeitet. Nach dem Waschen werden die besten zur Gewinnung von Samen ausgelesen; die kleinsten werden nach Art der Salzgurken eingelegt. Die übrigen werden zerkleinert, aufgekocht u. h. filtriert (4—6 Stdn.); der Saft beträgt etwa 60% der ganzen M., er wird zu einem grellgelben, sehr aromat. u. haltbaren guten Essig verarbeitet. Der

Filtrierrückstand kommt noch w. in die Passiermaschine; die Schalen u. Samen (etwa 8% der Gesamtmasse) werden mit Mais u. Gerstenmehl vermischt u. dienen als Viehfutter. Das Mark (etwa 32%) wird nochmals gekocht, in k. W. gekühlt u. in Dosen verschiedener Größe verpackt. (Konserven-Ind. **13**. 392.) RÜHLE.

Fred W. Tanner, *Die Gärung der Gurken.* Zusammenfassende Besprechung. (Canning Age **1926**; Konserven-Ind. **13**. Nr. 16. 17; Dtsch. Essigind. **30**. 322—25. Illinois.) RÜHLE.

J. W. Black, *Frisch gemahlener Kaffee und bombierte Büchsen* (*blown tins*). Frisch gebrannter u. gemahlener Kaffee entläßt allmählich Gas, das sowohl CO als auch CO_2 enthält; der größere Teil des Gases ist in 6—7 Stdn. bei dem üblichen Grade des Mahlens entwichen. Vf. führt diese Entw. nicht auf die Einw. von Luft auf den frisch gemahlenen Kaffee zurück, sondern auf die B. von Gas im Kaffee beim Rösten, das von der ganzen Bohne unter Druck zurückgehalten wird. Die Menge des entwickelten Gases ist weit größer als man denkt; sie schwankt je nach dem Grade des Mahlens, dem mehr oder weniger scharfen Rösten, der Zeit usw. Der Kaffee hält sich besser im eignen Gase als in Luft, besonders unter trop. Bedingungen. 200 g Kaffee hatten entwickelt ccm Gas: nach 1 Stde. 52, 5 Stdn. 90, 24 Stdn. 109, 48 Stdn. 132. (Analyst **51**. 403—04. London.) RÜHLE.

D. E. Haley, *Einfluß der Düngemittel auf die Brandeigenschaften von Zigarren-Tabakblättern.* Vf. bespricht den ungünstigen Einfluß von übermäßigen N-Düngungen auf den Geschmack u. auf die Brandeigenschaften von Zigarren. Besonders der Nicotingehalt wird durch N erhöht. Phosphate erzeugen überreifen Tabak, der schlecht trocknet. Kali wirkt günstig, doch muß KCl wie K_2SO_4 vorsichtig angewendet werden, damit weder Cl noch S im Blatt sich anreichern. (Amer. Fertilizer **65**. 44—46.) TRÉN.

O. Patzau, *Moderne Milchwirtschaft.* Zusammenfassende Darst. bei Gelegenheit eines Vortrages. (Österr. Chem.-Ztg. **29**. 153—56.) RÜHLE.

Maurice Beau, *Läßt sich die Herstellung von Käse im Großbetriebe gleichmäßig gestalten?* Nachdem sich die Pasteurisierung der Käsereimilch als zwecklos, wenn nicht gar als schädlich erwiesen hat, kommt heute nur noch die Impfung mit Kleinwesenreinkulturen zur Überwucherung der störenden Keime als Hilfsmittel in Frage. (Ind. Laitière **51**. 104—07.) GROSZFELD.

W. Ekhard, *Über die Wirkung eines Zusatzes von Kartoffelflocken zur Silage.* Ein Zusatz von 5% Kartoffelflocken erwies sich als sehr vorteilhaft; er begünstigte die Milchsäuregärung sehr auf Kosten der Essig- u. Buttersäuregärung u. bewirkte eine starke Minderung der Gärverluste. Am auffallendsten ist die außergewöhnliche Gewichtszunahme der mit Kartoffelflocken enthaltender Silage gefütterten Versuchstiere. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **49**. 256—57.) RÜHLE.

A. Chaston Chapman, *Der Nachweis und die Bestimmung von Glycerin in Tabak.* 10 g Tabak werden mit einigen Grammen anhydr. Na_2SO_4 im Soxhletschen App. mit Aceton ausgezogen. Man vertreibt dann das Aceton, löst den Rückstand in etwa 20 ccm w. A. u. gibt allmählich W. zu, bis sämtliches Harz ausgefällt ist; meist sind dazu 150 ccm W. nötig. Man schüttelt dann zur Lsg. des Harzes mit PAe. (Kp. 50 bis 60°), trennt die wss. Lsg. ab u. engt sie ein, indem man das Destillat sammelt. Beträgt die Fl. noch etwa 30 ccm, so unterbricht man die Dest., kühlt ab u. filtriert in eine gewogene CO_2-Flasche; man gibt dazu das auf 5—10 ccm eingeengte Destillat, engt dann endgültig bei 80° im Luftstrom zum Sirup ein, bis der Rückstand deutlich nach Nicotin riecht u. wägt. In $^1/_4$—$^1/_3$ dieses Auszugs bestimmt Vf. das *Glycerin* nach dem Jodidverf. von ZEISSL u. FANTO; der dazu verwendete, etwas abgeänderte App. wird an Hand einer Abbildung besprochen. — Zur qualitativen Prüfung auf Glycerin zieht man 300 g Tabak mit sd. Aceton aus, dest. dieses ab, löst den Rückstand in A., fällt die Harze mit W. (s. o.) u. löst sie in PAe. Die wss. Lsg. engt man ein, zuletzt in einer kleinen Würtzschen Flasche bei 40 mm Druck; dann destilliert

man den Rückstand aus einem kleinen Brühlschen App. bei 120—130° u. 5 mm Druck. Das Destillat löst man in W., schüttelt mit Ä. das meiste Nicotin aus, u. fällt den Rest davon mit Kieselwolframsäure aus; man filtriert vom Nd. ab, neutralisiert das Filtrat mit Soda, engt ein u. destilliert aufs neue bei 2—3 mm Druck. Das Destillat ist eine viscose Fl. von süßem Geschmack, die wie folgt auf V. von Glycerin geprüft wird: 1. Acroleinprobe (Erhitzen mit $KHSO_4$). 2. Darst. von Dihydroxyaceton: Man erwärmt 0,1 g des Destillates mit 10 ccm frischen Bromwassers im Wasserbade 20 Min., kocht den Überschuß an Br weg, u. erhitzt $^1/_2$ ccm der Lsg. 2 Min. mit 2 ccm H_2SO_4, die 0,1 ccm einer 5%ig. alkoh. Lsg. eines Phenols enthält; ist dieses β-Naphthol, so entsteht eine emeraldgrüne Färbung, die Lsg. zeigt Fluorescenz. Resorcin: helles rot. Thymol: purpurrot. 3. α-Naphthylurethanprobe. 0,5 ccm des Destillats erwärmt man vorsichtig mit dem Fünffachen seines Gewichts am α-Naphthylisocyanat im trockenen Rohre, bis eine heftige Rk. eintritt; die erkaltete feste M. hat F. bei 278—280°. — Das vom Vf. angegebene quantitative Verf. arbeitet sehr zufriedenstellend. (Analyst **51**. 382—86. London, E. C. 3.) Rühle.

John Houston, *Das Miscometer: Ein Apparat zur Bereitung von Mischproben.* Der App., der an Hand einer Skizze nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben wird, war anfänglich für *Milch*proben bestimmt, eignet sich aber auch zur Bereitung einer Mischprobe aus zwei oder mehr miteinander mischbaren Fll. Gleichzeitig läßt der App. eine bestimmte Menge der Mischprobe (für Milch z. B. 11 ccm) abmessen u. den Überschuß wieder auf einfache Weise entnehmen. (Analyst **51**. 453—55. Belfast.) Rühle.

Ernst Gäumann, *Über die quantitative Bestimmung von Reisspelzen in Reisfuttermehlen.* Krit. Durchprüfung der vorgeschlagenen Verff. mit dem Vorschlage bei geschultem Personal u. genügender Zeit das Ezendamsche Verf. zu verwenden, anderenfalls das für den prakt. Gebrauch vollkommen ausreichende Schlämmverf., bei Schiedsanalysen das arithmet. Mittel beider, weil bei zu feiner Vermahlung im ersten Falle zu viel, im zweiten Falle zu wenig Spelzen gefunden werden. (Landw. Jahrb. d. Schweiz **40**. 517—49. Oerlikon-Zürich, Landwirtsch. Versuchsanst.) Groszfeld.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

—. *Maschinen zum Gebrauche in der Palmölindustrie.* Zusammenfassende Betrachtung der Fortschritte, die in den letzten 10 Jahren in der Einführung von Maschinenarbeit zum Knacken der Nüsse u. Auspressen des Öles gemacht worden sind, u. sich in einer Verbesserung des gewonnenen Öles nach Art u. Menge auswirken. (Bull. Imperial Inst. Lond. **24**. 223—42.) Rühle.

Romolo Venturi, *Die Soja als erstklassiges Material zur Herstellung wichtiger therapeutischer und technischer Produkte.* Die geerntete Sojapflanze besteht aus rund 26% Stengeln, 40% Blättern u. 35% Früchten. Die *Samen* enthalten in % 9,50 W., 18,35 Fett, 35,55 N-haltige Substanzen, 32,05 N-freie Extraktstoffe u. 5,00 Asche. Die N-haltigen Substanzen zerfallen in 29,14 Sojacasein u. 6,41 l. Protein. Das *Sojaöl* hat $D._{15}$ 0,924, VZ. 190,6, Jodzahl 121,0, Hehner Zahl 95,5, E. 12°, F. der Fettsäuren 28°, die Asche ist relativ reich an P_2O_5 u. K_2O. — Das *Sojaheu* enthielt in % 12,31 W., 10,32 Protein, 3,92 Fett, 22,15 Zucker, 33,37 N-freie Stoffe, 17,93 Rohfaser u. 12,31 Asche. Diese Asche ist sehr CaO-reich. — Von den Prodd. des Sojabaus lassen sich mit Vorteil gewinnen das Sojacasein, das Öl, Mehl zur Herst. von Diabetikerbrot, sowie ein hochwertiges Viehfutter. (Boll. Chim. Farm. **65**. 481—85.) Grimme.

H. Pfahler, *Beitrag zur Kenntnis der Polymerisation fetter Öle.* Zur Entscheidung, ob in durch Erhitzen verdickten Lein- bzgl. Sojaölen einfache oder polymere Fettsäuremoleküle vorliegen, versucht Vf. deren Trennung durch Dest. im Vakuum. Aus aus *Sojadicköl* (SZ. 28,7, Jodzahl 61,6) *isolierten Fettsäuren* (SZ. 194, Jodzahl 62,7) wurden bei 180—200° (1,3 mm Hg) 35,1% wasserklares, weiß erstarrendes Destillat

neben 64% braunem, viscosem Ölrückstand erhalten. Aus Destillat konnte eine *ungesätt.* zweibas. weiß krystallisierende *Säure* $C_{11}H_{18}O_4$ vom F. 129—130° isoliert werden, Menge 3,2% des Destillates, ferner 11,7% gesätt. Säuren, u. 17,5% Ölsäure. Der Dest.-Rückstand besaß Mol.-Gew. 468, VZ. 166, Jodzahl 66,2 u. war l. in Ä. u. PAe., deren Lsgg. bei weiterer Verdünnung stark trübe wurden. Rückstand enthält die gesamte im Rohöl vorhanden gewesene Linolen- sowie $^1/_3$ der Ölsäure, beide in nicht destillierbarer Form. — *Leinölstandöl* (SZ. 14,0, Jodzahl 76,2) wurde verseift, Unverseifbares entfernt, die Gesamtfettsäuren (SZ. 203,3, Jodzahl 88,7) destillierten zwischen 190 u. 250° (1,5—2 mm): 46,5% Destillat, 52,9% Rückstand. Aus dem Destillat konnte in geringer Menge Isoölsäure, ferner in der Hauptsache Öl- u. Linolsäure nachgewiesen werden. Der Rückstand (Mol.-Gew. 408, SZ. 178,4, Jodzahl 88) enthielt die gesamte Linolen- u. einen Teil der Linolsäure. Im Leinölstandöl wurden an nicht polymerisierten Fettsäuren gefunden: 12% Linol-, 22,5% Ölsäure (2,5% Isoölsäure), 8% gesätt. u. 0,75% einer zweibas. ungesätt. Säure. Dies steht in gewissem Gegensatz zu SCHMIDINGER (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **30.** 293; C. **1924.** I. 1208), der in holländ. Leinöl nur 4% Ölsäure fand. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **33.** 173—76.) HELLER.

A. Eibner, *Zur Gruppenteilung der fetten trocknenden Öle nach Verwendungseigenschaften.* (Vgl. S. 299.) In gleicher Weise wie die Abietineensamenöle wurden gemeinschaftlich mit **Schönemann** das *Perillaöl* (I), mit **Schmidinger** das *holländ. Leinöl* (II), mit **Wick** das *Walnußöl* (III), mit **Pfahler** das *Sojaöl* (IV), mit **Wibelitz** das *Mohnöl* (V) u. mit **Barensfeld** das *Sonnenblumenöl* (VI) analysiert:

	I.	II.	Kiefer-samen	Fichten-samen	III.	IV.	V.	VI.
α-Linolensäure . .	19,94*)	20,1	6,67	5,2	6,1	1,9	—	—
β-Linolensäure . .	2,83	2,7	17,28	15,7	9,7	—	—	—
α-Linolsäure . . .	9,77	17,0	30,82	29,5	30,1	29,2	29,5	12,0
β-Linolsäure . . .	43,22	41,8	23,9	23,6	17,2	30,8	29,0	34,3
Ölsäure	4,02	4,5	9,0	11,4	28,8	30,8	28,3	39,0

*) im frischen Zustand etwa 27%.

Die α-Linolensäure ist das höchste Trockenprinzip u. die Ursache des Vergilbens, Ölsäure das schwächste, nach ihr kommt die β-Linolensäure. Daraus ergibt sich der maltechn. Wert der einzelnen Öle. Von *Fischölen* wurde in Gemeinschaft mit **Semmelbauer** (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **31.** 189. 201; C. **1924.** II. 2376. 2805) Sardinentran untersucht; sie scheiden aber als Leinölersatz aus. Die *Holzöle* unterscheiden sich streng von den lein- u. mohnölartigen Ölen, sie bestehen aus fast reinem Monoelaeostearinsäureglycerid. (Farbe u. Lack **1926.** 463—64. 472 bis 473. München, Techn. Hochsch.) BRAUNS.

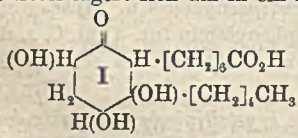
F. Taradoire, *Schnelloxydation der trocknenden Öle und Antioxygene.* Mit trocknendem Öl, Terpentinöl, Trockenmittel u. Antioxygen durchtränkte Baumwolle wurde an der Luft oxydiert u. die Zeit der Entzündung notiert. Kresol, Thymol, α- u. β-Naphthylamin, Pyridin u. Chinolin hemmen die Oxydation, so daß die Entzündung mehrere Stdn. später als ohne Antiogene erfolgt. *p-Nitrosodiphenylamin* u. *Diphenylnitrosamin* verhindern die Entzündung völlig, wie es auch Diphenylamin tut. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **182.** 61; C. **1926.** I. 1899.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **183.** 507 bis 508.) BIKERMAN.

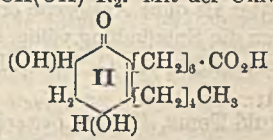
Harold Toms, *Weitere Bemerkungen über die krystallinischen Bromide des Leinöls und anderer trocknenden Öle.* Die frühere Arbeit hierüber (Analyst **49.** 77; C. **1924.** I. 2550) ist fortgesetzt worden; es wird über die Ergebnisse berichtet unter Berücksichtigung des inzwischen darüber entstandenen Schrifttums. Es zeigte sich, daß das krystallin. Bromid des Leinöls von F. 156° (korr.) durch längeres Kochen mit Äthyl-

acetat nicht zers. wird, u. daß dieses Lösungsm. kein so wirksam krystallisierendes Mittel ist wie das Tetralin-Acetongemisch. Verss., dieses Bromid zu hydrolysieren, führten zur B. der Hexabromstearinsäure; Tetrabromstearinsäure wurde nicht aufgefunden, es ist dabei aber zu berücksichtigen, daß das verwendete hydrolysierende Mittel, 48%ig. HBr, Tetrabromstearinsäure in eine in Ä., Bzn. u. PAe. unl. M. umwandelt. Die Bromierungsprodd. von Perilla-, Candlenuß- u. Parakautschuksamenöl erwiesen sich als wesensgleich mit dem aus Leinöl gewonnenen Bromid. Die Hexabromstearinsäuren aus diesen Ölen werden also anscheinend auch wesensgleich sein. (Analyst **51**. 387—91.) RÜHLE.

G. W. Ellis, *Ein Beitrag zur Chemie trocknender Öle.* II. (I. vgl. S. 125.) Eine dritte Versuchsreihe bestätigt für *Linoxyn* die Formel $C_{57}H_{96}O_{20}$. Linoxyn scheint 70—80% des getrockneten Leinöls auszumachen, in reiner Form konnte es nur in 61% Ausbeute erhalten werden. Es ist sehr empfindlich gegen saure Hydrolyse, die schon durch die in den Lösungsmm. enthaltene Feuchtigkeit erfolgt. Einige der in dieser Versuchsreihe erhaltenen Oxydationsprodd. des Leinöls mit bedeutend geringerem C-Gehalt, als es die Linoxynformel verlangt, ließen sich zu Linoxyn oder zu hydrolyt. Spaltprodd. desselben weiteroxydieren, andere stimmten in ihrer Zus. mit den berechneten Werten für Linoxyn + 1 bezw. 2 bezw. 3 Moll. H_2O überein. Linoxyn enthält Oxygruppen u. wahrscheinlich liegt ein großer Teil des Mol. in der Struktur eines Cyclohexanonrings vor. — In der 4. Versuchsreihe wird die B. von wasserlöslichen Säuren u. von flüchtigen Prodd. bei der Oxydation des Leinöls geprüft. Etwa 15% des verwendeten Öls gingen in flüchtige Prodd. über, die aber wohl nur zum kleinen Teil vom Oxydationsprozeß herrühren u. dann auch nur von Rkk., die gegenüber der Linoxynbildung sekundärer Natur sind. Bei 0° u. im Dunkeln oxydiert sich Leinöl nicht merklich in trockenem O_2 bei 2 at Druck. — Linoxyn ist in trockenem O_2 verhältnismäßig stabil, aber in der durch direktes Sonnenlicht verursachten Wärme absorbiert es das Gas mit der Zeit, wobei es sich zu einem dicken gelben Öl unter CO_2-Entwicklung zersetzt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **44**. T. 463—68. 469—72. 486. 1925.) BEHRLE.

G. W. Ellis, *Ein Beitrag zur Chemie trocknender Öle.* III. *Über die Gegenwart von Oxy- und Ketogruppen in Linoxyn und in den damit verwandten Oxysäuren.* (II. vgl. vorst. Ref.) Acetylierung u. Benzoylierung nach verschiedenen Methoden machen wahrscheinlich, daß mindestens fünf Oxygruppen in *Linoxyn* mit einem Mol.-Gew. von 1100,7 vorhanden sind, was durch die Anwendung von Grignards Reagens in Amyläther bestätigt wird. Hier berechnet sich aus der Menge entbundenen Methans ein Gehalt von 6—7 OH-Gruppen. Die Methode von STRACHE in der Ausführung nach W. SMITH (Chem. News **93**. 83 [1906]) lieferte den Beweis für das Vorhandensein von ca. sechs Ketogruppen, die qualitativ folgendermaßen nachweisbar sind: gibt man zu der kolloiden Lsg. von Linoxyn in Äthylbenzoat, die an sich unbegrenzt stabil ist, eine geringe Menge von Phenylhydrazin, so tritt sofort klare Lsg. ein. Andere Basen, wie Anilin oder Pyridin, wirken nicht so. — Es folgen dann Erörterungen einer neuen Theorie der *Autoxydation* von ungesätt. Verbb., die Vf. auf folgende Formulierung bringt: $R_1 \cdot CH : CH \cdot R_2 + O_2 = R_1 \cdot C(OH) : C(OH) \cdot R_2$. Der primär entstehende Stoff lagert sich um in ein Ketol $R_1 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot R_2$. Mit der Umwandlung





in eine isomere Form hängt wahrscheinlich die langsame Einw. von Lösungsmm. auf Linoxyn zusammen. Auch folgender Vers. des Vf. spricht für die Annahme ungesätt. Komplexe, d. h. für die Enolstruktur: Linoxyn löst sich fast momentan in geschmolzenen Dioxybenzolen u. in geschmolzenem Pyrogallol, wobei keine Farbveränderung eintritt,

obwohl Linoxyn beim Erwärmen schon unter 100° sich dunkel zu färben beginnt. Aus den genannten Lsgg. kann Linoxyn durch viel PAe. unverändert wiedergewonnen werden. Linoxyn kann als *α,α'-Bis-[oxylinolyl]-β-oxylinolenylglycerin* aufgefaßt werden. Die Linolensäure des Komplexes reagiert als Ketoenol, gibt Veranlassung zur B. einer Säure u. zur Addition von 2—3 Molekülen W., wie das Experiment zeigte. Demgemäß interpretiert Vf. die Formel der *Oxylinolsäure* als die eines Cyclohexantriolons (I) oder unter H_2O-Abspaltung als die eines Cyclohexendiolons (II). In mehreren Fällen gelang ihm die Isolierung eines blaßgelben Öls aus verseiftem Linoxyn, dessen Äquivalentgewicht u. OH-Gehalt für die Cyclohexendiolonformel sprechen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. 193—99.) BEHRLE.

Martin Hill Ittner, *Fortschritte in der Seifenindustrie während der letzten 50 Jahre.* (Ind. and Engin. Chem. **18**. 908—10. Jersey City, N. J.) BRAUNS.

E. L. Lederer, *Über Teigseifen.* Die Herst. dieser hochgefüllten Seifen mit nur 6—12% Fettsäuregehalt wird kurz erläutert u. ein erprobter Ansatz mitgeteilt. (Seifensieder-Ztg. **53**. 517—18. Hamburg.) HELLER.

Archibald Rayner, *Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung des Trimethylenglykols und Gärung der Glycerinlaugen.* Vf. weist nach, daß das im Rohglycerin vorkommende *Trimethylenglykol* durch Gärung der Glycerinlaugen entsteht u. bespricht die günstigsten Bedingungen für diese unerwünschte Gärung sowie die Schutzmaßnahmen dagegen; weiterhin wird die Trennung von Glycerin durch Dest. beschrieben. Reines *Trimethylenglykol* besitzt $d_{20} = 1{,}0554$ u. Kp. 210—211°. Die Methode von COCKS u. SALWAY (Journ. Soc. Chem. Ind. **41**. T 17; C. **1922**. II. 956) wird zu seiner Best. empfohlen. In geringen Mengen ist gegen seine Anwesenheit in Glycerin, das zur Nitrierung bestimmt ist, nichts einzuwenden. In der Technik kann es in vielen Fällen an Stelle des Glycerins verwendet werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 265—66. 287—88. Manchester.) RAECKE.

H. Pomeranz, *Saure Seifen in der Textiltechnik.* Hierzu gehören vor allem die teilweise neutralisierten Prodd. der Sulfonierung fetter Öle, die in W. l. sind u., obwohl von den gewöhnlichen sauren Seifen ganz verschieden, doch als Seifen zu gelten haben. Sie sind wichtig zur Reinigung alkaliempfindlicher Färbungen u. Drucke, beispielsweise solcher aus Tanninfarben. (Seifensieder-Ztg. **53**. 634—35.) HELLER.

H. Pomeranz, *Die Seife in der Appretur baumwollener Gewebe.* Sie hat den Zweck, die Appretur geschmeidig zu machen u. nach dem Trocknen das Brüchigwerden zu verhindern. Nur das fettsaure Alkali bzgl. die Alkalisalze sulfonierter Öle dienen diesem Zweck. K-Seifen bewähren sich anscheinend gut. Welche Seife am besten verwendbar ist, läßt sich nur von Fall zu Fall, je nach den Anforderungen hinsichtlich Griff, Duft, Farbe entscheiden. (Seifensieder-Ztg. **53**. 502—03.) HELLER.

P. K. Porter und **W. A. Gruse**, *Messen der Konsistenz von Fettemulsion (cup grease) mittels des Plastometers.* Unter *Fettemulsionen* wird hier die Emulsion von Öl, Seife u. sehr wenig W. verstanden. Als Seife wird verwendet die Ca-Seife, die bei der Verseifung tierischer Fette, wie Talg, Pferdefett, rohes tierisches Öl u. ähnliches, erhalten wird. Das verwendete *Plastometer* war eine veränderte Form des Plastometers von BINGHAM u. GREEN zum Messen der Konsistenz von Farben (Proc. Am. Soc. Testing Materials **19**. II. 645 [1919]); **20**. II. 487 [1920]). Die theoret. Grundlagen des Plastometers, seine Handhabung u. die Ergebnisse werden besprochen. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 953—55. Pittsburgh [Pa.].) RÜHLE.

M. Dittmer, *Nachtrag zur Methode der quantitativen Bestimmung von Boraten in Seifen und Waschpulvern.* (Vgl. JUNGKUNZ, Seifensieder-Ztg. **51**. 349; C. **1924**. II. 1414.) Die für die Best. der Borate erforderlichen Berechnungen werden abgeleitet u. erklärt. Wichtig ist, daß beim Ansäuern mit HCl aus 1 Mol. Perborat 1 Mol. H_3BO_3, aus 1 Mol. Borax aber 4 Mole H_3BO_3 entstehen. (Seifensieder-Ztg. **53**. 633. Berlin, Labor. Dr. C. STIEPEL.) HELLER.

Hermann Bollmann, Deutschland, *Bleichen von fetten Ölen, Mineralölen u. dgl. mittels Bleicherden.* Die Bleicherde wird während der ganzen Dauer der Operation nach u. nach in solchem Verhältnis mit dem Öl vermischt, daß die frische Bleicherde stets unmittelbar mit ungebleichtem Öl in Berührung kommt. Zu diesem Zwecke wird die Bleicherde durch eine Transportschnecke in ein Gefäß gefördert u. hier mittels eines Luftstromes mit dem durch Düsen in das Gefäß eingeführten Öl in dem gewünschten Verhältnis gemischt. (**F. P. 607 151** vom 28/11. 1925, ausg. 28/6. 1926. D. Prior. 6/1. 1925.) OELKER.

Herbert W. Low und **Sena C. Williams**, Oakland, Calif., *Herstellung pasteurisierter Speisefette.* In einen kontinuierlichen w. Strom eines Gemisches von Fetten u. Milch leitet man gespannten Dampf ein, wodurch eine Emulgierung erfolgt, u. zwar ohne Koagulierung der Eiweißstoffe. Die Mischung wird hierauf abgekühlt u. in bekannter Weise gekirnt. (**A. P. 1 591 714** vom 2/7. 1923, ausg. 6/7. 1926.) OEL.

Savonnerie Parfumerie Maubert, Frankreich (Nord), *Seife*, welche in Form einer Schale ausgebildet ist, so daß sie zum Erzeugen von Rasierschaum verwendet werden kann. (**F. P. 607 565** vom 8/12. 1925, ausg. 5/7. 1926.) OELKER.

Alfred Stern, Wien, *Reinigung verschmutzter Seifen- und Sodalösungen.* Die vom Waschprozeß kommende Lsg. wird mit einer solchen Menge Alkalicarbonat versetzt, daß sie zur Wiederherstellung des ursprünglichen Alkaligehaltes genügt, worauf die ausgeschiedenen Schmutzteile durch Filtration, vorzugsweise über Spodium, entfernt werden. (**Oe. P. 103 708** vom 5/2. 1925, ausg. 10/7. 1926.) OELKER.

Herbert Carls, Rostock i. M., *Haarwaschmittel*, 1. bestehend aus Mischungen von $NaHCO_3$ mit Seifen u. teilweise krystallwasserfreiem Na_2HPO_4. — 2. bestehend aus 5 Teilen $NaHCO_3$, 3 Teilen Seifenpulver u. 2 Teilen $Na_2HPO_4 + 5H_2O$. — 3. dad. gek., daß der Mischung noch ein weiteres geeignetes W. entziehendes Mittel, wie entwässertes Na_2SO_4, zugesetzt wird. — Das teilweise getrocknete Na_2HPO_4 schützt das $NaHCO_3$ vor dem Übergang in Na_2CO_3, so daß ein völlig beständiges u. beständig wirkendes Präparat erhalten wird. Der Zusatz von Na_2HPO_4 verhindert ferner, daß die Haare zu trocken werden, u. bewirkt, daß sie eine natürliche Glätte behalten, obgleich die Waschwrkg. eine vollständige ist. (**D. R. P. 434 634** Kl. 30h vom 26/6. 1925, ausg. 29/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Marie Elfriede Harnisch, Fulda, *Herstellung von farbig gemusterten Kerzen.* Man trägt auf die Kerzenoberfläche eine oder mehrere gefärbte Schichten auf u. entfernt diese Schichten nach dem Trocknen an gewissen Stellen der Kerzenoberfläche. (**A. P. 1 596 017** vom 10/3. 1925, ausg. 17/8. 1926. D. Prior. 10/2. 1925.) OELKER.

Joseph Le Verne Teach, Chicago, *Reinigungsmittel* für die Hände, bestehend aus einer weißen cremeartigen Emulsion von sirupähnlicher Konsistenz, bestehend aus 100 Teilen Kerosin, 13 Teilen Ölsäure, 50 Teilen W. u. $3^1/_2$ Teilen von wss. NH_3 (26%). (**A. P. 1 598 664** vom 5/7. 1924, ausg. 7/9. 1926.) KAUSCH.

Gaston François Tramier und **Julien Léon Lussier**, Frankreich, *Trocknes Reinigungsmittel, das keinen Staub entwickelt und desinfiziert*, bestehend aus einem Gemisch von feinem Sand, Holzmehl, Öl, Harz, Paraffin, Preußisch Rot u. Fichtenextrakt. (**F. P. 608 912** vom 4/1. 1926, ausg. 5/8. 1926.) KAUSCH.

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

David Wesson, *Der Baumwollsamen und seine Produkte.* Fortschritte in der Gew. u. Verarbeitung von Baumwollsamenprodd. u. an den dazu benötigten App. werden beschrieben. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 938—40. New York, N. Y.) BRAUNS.

W. B. Nanson, *Bleichen von Baumwolle mit Seife.* Vf. schildert die Vorbereitung u. die bisherigen Verff. des Bleichens von Baumwolle im Garn, in der Kette u. im

Stück, die Herst. der Natriumhypochloritlsg., u. beschreibt dann sein neues Verf., das darin besteht, daß zu der schwach alkal. Hypochloritlsg. *Ricinus-* oder *Türkischrotöl* gegeben wird, wodurch die Faser mehr geschont wird, die Bleichung schneller erfolgt, außerdem Arbeit, Dampf, Material u. an App. gespart wird. Nachteile sind der Mehrverbrauch an Cl u. die höheren Kosten. Für Bleichen im Stück ist das Verf. nicht geeignet. (Cotton **90**. 1084—87.) BRAUNS.

Chas. E. Mullin, *Proteinverbindungen.* II. (I. vgl. S. 2129.) Vf. bespricht die Literatur über den isoelektr. Punkt der verschiedenen Proteine. Er gibt eine Aufstellung der isoelektr. Punkte von den verschiedenen Albuminen, Globulinen, Prolaminen u. bespricht weiter die Beziehungen des isoelektr. Punktes zur B. von Verbb. der Proteine, die Keto- u. Enolformen derselben, die [H'] als Kontrollfaktor bei der B. derselben u. die Acidität von Säuren bei Ggw. von Proteinen. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 571—77.) BRAUNS.

Chas. E. Mullin, *Proteinverbindungen.* III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Literaturauszüge über Verbb. der Proteine mit Salzen unter B. von Base-Protein-Säureverbb. der Zus. $R\cdot(NH_2Cl)COONa$, über Halogen- u. S-Verbb. der Proteine u. anderer Verbb. wie mit Gerbstoffen u. ähnlichen. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 607—15. Camden, N. J.) BRAUNS.

Walter M. Scott, *Die Rolle der Chemie in der Seidenfabrikation.* Vf. schildert, wie im Laufe der Zeit die Chemie immer mehr in der Seidenindustrie bei der Unters. des Rohmaterials, beim Spinnen, bei der Entleimung u. besonders beim Färben an Bedeutung gewonnen hat. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 924—26. Amer. Dyestuff **15**. 621—24. South Manchester, Conn.) BRAUNS.

John D. Rue, *50 Jahre Fortschritte in der Zellstoffindustrie.* (Ind. and Engin. **18**. 917—19. Madison, Wis.) BRAUNS.

A. Bahls, *Das Blasverfahren in der Celluloidwarenherstellung.* Die Herst. von Fernsprechtrichtern u. Spielsachen aus Celluloid nach dem Blasverf. wird besprochen. (Kunststoffe **16**. 165—66. 198—99. Eilenburg.) BRAUNS.

E. Berl und **Johann Bitter**, *Beiträge zur Kenntnis der Viscose.* Nach einer theoret. Betrachtung über die Vorgänge bei der Xanthogenatbildung einwertiger Alkohole untersuchen Vff. dieselbe an *Glykol, Glykolmono-, -dimethyläther*, an *Glycerin, Glycerinmono-* u. *-dimethyläther*, u. zwar aus den Alkoholaten, bei Ggw. von 1 Mol. W. u. bei Ggw. von W. u. Kohle. Dabei zeigt sich, daß Xanthogenatbildung an einer OH-Gruppe erfolgt, in der das H-Atom durch Alkali ersetzt sein muß. Die Ggw. von mehreren OH-Gruppen im Mol. scheint auf die Xanthogenatbildung hemmend zu wirken. Um festzustellen, ob bei der Xanthogenatbildung der Cellulose 2 Moll. Alkali mit 2 OH-Gruppen der Cellulose reagieren, werden Alkylcellulosen verschiedenen Meth- u. Äthoxylgehaltes auf ihre Fähigkeit zur Xanthogenatbildung untersucht. Dabei zeigt sich, daß Monoalkylcellulose vollkommen, $1^1/_4$- u. $1^1/_2$-Alkylcellulosen nur teilweise u. Dialkylcellulosen überhaupt nicht xanthogeniert werden, woraus hervorgeht, daß dazu 2 freie OH-Gruppen nötig sind. Die Einw. des Alkalis glauben Vff. so erklären zu können, daß neben Alkoholatbildung auch die Struktur der Cellulose so verändert wird, daß die innere Oberfläche vergrößert u. dadurch die Lockerung für den späteren Zerfall verursacht wird. In der Annahme, daß die Reifung auf hydrolyt. Vorgängen beruht, versuchen Vff. die [OH'] durch Messung der Leitfähigkeit u. nach KÖLICHEN (Ztschr. f. physik. Ch. **33**. 130; C. **1900**. I. 1060) zu bestimmen. Dies war jedoch infolge Auftretens von Nebenrkk. erfolglos. Verss. über die bei der Xanthogenatbildung benötigten Mengen CS_2 ergaben, daß diese nicht nach stöchiometr. Verhältnissen erfolgt, daß wohl Xanthogenatgruppen gebildet werden, daß das Wesentliche der Rk. aber ein Zerfall der Cellulose in mehr oder weniger disperser Verteilung ist. Deshalb wurde die durch Glasfilter filtrierte Viscose ultramkr. untersucht. Es zeigte sich, daß die frische Viscose die Cellulose

in kolloid-disperser Verteilung gel. enthält. Die infolge der hohen Zähigkeit der Lsg. bedingte langsame Brownsche Bewegung nimmt während des Reifens mehr u. mehr ab. Die Abnahme der Teilchenzahl läßt auf Zunahme der M. des einzelnen Teilchens schließen, die so groß wird, daß die Koagulation eintritt. Auf Grund ihrer Unterss. u. anderer Arbeiten kommen Vff. zu folgender Auffassung: Die Alkalicellulose adsorbiert infolge ihrer Oberflächenvergrößerung den CS_2, dadurch wird die Xanthogenatbildung gefördert. Dieser parallel läuft eine Zerteilung der Cellulose zu einem hohen Dispersitätsgrade u. in diesem Zustand geht das Rk.-Prod. kolloiddispers in Lsg. Durch die Ggw. von W. beginnt die Hydrolyse in freie Cellulose-Xanthogensäure, die ihrerseits zerfällt. Die kolloiddispers abgespaltenen Celluloseteilchen aggregieren sich infolge ihres Assoziationsvermögens zu allmählich größer werdenden Teilchen, bis Gelbildung erfolgt. (Cellulosechemie **7**. 137—45. Beilage zu Papierfabr. **24**. Darmstadt, Techn. Hochsch.) Brauns.

E. Berl und **A. Lange**, *Beiträge zur Kenntnis der Viscose.* (Vgl. vorst. Ref.) Zum Beweis dafür, daß beim Reifungsvorgang der Viscose keine Polymerisation der Cellulose, sondern ein Zusammenkitten kleiner Micellverbände zu größeren stattfindet, untersuchen Vff. Linters- u. Zellstoffviscose nach bestimmten Zeiten in der Weise, daß sie die Viscose mit NaCl- u. mit saurer $NaHSO_4$-Lsg. fällen, durch Dialyse auswaschen, die getrockneten Prodd. möglichst gleichmäßig nitrieren, nach dem Trocknen den N-Gehalt bestimmen u. ihre 1-, 2- u. 3%ig. Acetonlsgg. viscosimetr. bestimmen. Aus den erhaltenen Kurven ergibt sich, daß die innere Reibung der Lintersviscose infolge des höheren Micell-Mol.-Gew. der Linterscellulose höher liegt als die der Zellstoffviscose. Ein anfänglicher Abfall der Kurve bei beiden Viscosen erfolgt durch einen geringen Abbau der Cellulose durch das Alkali. Durch die Vergrößerung der Micellverbände während des Reifens erfolgt ein Steigen der Viscositätskurve. Die innere Reibung der aus verschieden gefällten Viscosen erhaltenen Nitrocellulosen nimmt bei jungen Viscosen rasch ab, um bei weiterer Reifung konstant zu bleiben. Die Kurven aus Lintersviscose liegen erheblich höher als bei Zellstoffviscose. Zwischen der sauren u. neutralen Fällung ist kein großer Unterschied. (Cellulosechemie **7**. 145—47. Beilage zu Papierfabr. **24**. Darmstadt, Techn. Hochschule.) Brauns.

G. C. Given, *Kunstleder.* Besprechung der Entw. der Kunstlederfabrikation. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 957—58. Parlin, N. J.) Brauns.

H. Kohnstamm & Co., Inc., New York, übert. von: **Robert A. Phair**, Allendale, New Jersey, V. St. A., *Reinigen von pflanzlicher Rohfaser.* Zur Entfernung der Fette, Wachse usw. kocht man Rohbaumwolle mit Ätzalkalilsgg. unter Zusatz von *Magnesiumoleat*, hierauf wird in der üblichen Weise gebleicht. (**A. P. 1 598 305** vom 16/7. 1921, ausg. 31/8. 1926.) Franz.

Walter Simon, Stettin, *Herstellung einer farbigen Bestreuung für Dachpappe* unter Benutzung granulierter Schlacke, 1. dad. gek., daß die in bekannter Weise durch Granulierung oder durch Steinbrecher zerkleinerte Schlacke mit Teer- oder Ölfarben innigst gemischt u. das Gemisch getrocknet wird. — 2. dad. gek., daß als Farbzusatz ein Gemisch aus Silicaten, bas. Farbstoffe mit hochsiedenden Teerölen, Bzl. u. Harz dient. — Die Schlacke wird von dem Farbstoff völlig durchdrungen, was für die Widerstandsfähigkeit des Dachbelages von großer Bedeutung ist. (**D. R. P. 434 188** Kl. 80b vom 18/2. 1925, ausg. 21/9. 1926.) Kühling.

M. P. Lanfry, Houilles, Seine-et Oise, Frankreich, und **J. E. Brandenberger**, Bezons b. Paris, *Kunstseide.* Um hohle Fäden aus Viscose zu erzeugen, zu der man Na_2CO_3 gegeben hat, verwendet man ein Prod., in dem das Ätzalkali zur Viscose weniger als 1 : 1,2 u. das Verhältnis der H_2SO_4 zu dem Na_2SO_4 in dem Fällbad durch ein der

Patentschrift beigefügtes Diagramm gegeben ist. (**E. P. 255 527** vom 22/4. 1925, ausg. 15/9. 1926.) KAUSCH.

Courtaulds Ltd., London, **Louis Clément** und **Cléry Rivière**, Pantin, Frankreich, *Herstellung von Fäden, Bändern, Filmen u. dgl. aus Celluloseesterlösungen.* (**D. R. P. 434 224** Kl. 29b vom 22/10. 1924, ausg. 22/9. 1926. E. Prior. 5/1. 1924. — C. **1925.** I. 1472 (E. P. 224404).) KAUSCH.

Eastman Kodak Company, übert. von: **William R. Webb** und **Carl J. Malm**, Rochester, New York, V. St. A., *Herstellung von Celluloseacetat.* Man behandelt Cellulose mit einem aus Eg. u. Essigsäureanhydrid bestehenden Acetylierungsgemisch unter Verwendung von P u. Cl als Katalysator; man vermischt 100 Teile Cellulose, gereinigte Baumwolle, mit einem Gemisch von 500 Teilen Eg. u. 600 Teilen Essigsäureanhydrid u. rührt in dieses Gemisch 1—10 Teile roten P, hierauf leitet man bei etwa 60° gasförmiges Cl_2 durch das Reaktionsgemisch unter Rühren, bis kein Cl mehr absorbiert wird; man kann die Baumwolle auch erst nach dem Einleiten des Cl in das Acidylierungsgemisch eintragen. (**A. P. 1 591 590** vom 7/10. 1925, ausg. 6/7. 1926.) FRANZ.

Commercial Solvents Corporation, übert. von: **Bruce K. Brown** und **Charles Bogin**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Celluloseacetatmassen.* Man vermischt Celluloseacetatlsgg. mit dem Salz eines mehrwertigen Metalles des sauren Phthalsäureesters, z. B. dem durch Umsetzen von $ZnCl_2$ mit dem Na-Salz des sauren Phthalsäurebutylesters erhältlichen Zn-Salz; an Stelle des Zn-Salzes kann man auch das Ferrisalz, Pb-Salz usw. verwenden, die erhaltenen Mischungen kann man auf Lacke, Filme usw. verarbeiten. (**A. P. 1 591 652** vom 14/10. 1925, ausg. 6/7. 1926.) FR.

Eastman Kodak Company, übert. von: **William R. Webb**, Rochester, New York, V. St. A., *Verringern der Viscosität der Nitrocellulose.* Man behandelt Nitrocellulose, Filmabfälle usw. mit einem Gemisch von etwa 40 Teilen W., 50 Teilen A. u. 10 Teilen einer starken Mineralsäure, HCl, bis die gewünschte Viscosität erzielt ist, hierauf wird mit w. W. gewaschen. (**A. P. 1 598 949** vom 11/2. 1925, ausg. 7/9. 1926.) FRANZ.

Eastman Kodak Company, übert. von: **Victor E. Kimmel**, Rochester, New York, V. St. A., *Verringern der Viscosität der Nitrocellulose.* Man behandelt Nitrocellulose mit Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalihypochloriten, am besten mit einer gesätt. Lsg. von $Ca(ClO)_2$. (**A. P. 1 598 972** vom 25/2. 1925, ausg. 7/9. 1926.) FR.

Leon Lilienfeld, Wien, *Cellulosederivate.* Man behandelt irgendein Cellulosederiv., das die Gruppe CSS enthält, mit Ausnahme der Cellulosexanthogenfettsäure, mit Aminen, wie Anilin, Toluidine, Xylidine, Aminophenole, Benzylamin usw. Als Ausgangsstoffe benutzt man Cellulosexanthogensäure oder -xanthogenate, oder die Verbb., die man hieraus durch Behandeln mit oxydierend wirkenden Mitteln, wie Jod, Kupfersalze, Kaliumferricyanid, erhalten kann, oder man verwendet die Verbb., die man durch Einw. von Chlorkohlensäureester auf Cellulosexanthogensäure herstellen kann. Man neutralisiert z. B. eine Lsg. von Viscose mit Essigsäure u. läßt dann Anilin, Toluidin usw. darauf einwirken, oder man fällt Viscose mit Kochsalz, trennt von der Fl. u. behandelt mit einer wss. Lsg. von Anilin, oder man versetzt eine Viscoselsg. mit einer Lsg. von J in KJ u. läßt auf das ausgeschiedene feste Prod. eine wss. Lsg. von Anilin einwirken, oder man behandelt die mit Essigsäure neutralisierte Viscoselsg. mit Kaliumferricyanid u. läßt auf das ausgeschiedene feste Prod. eine wss. Lsg. von Anilin einwirken oder man behandelt die mit Essigsäure neutralisierte Viscoselsg. mit einem Dialkylsulfat oder einem Alkyljodid oder -bromid u. darauf mit Anilin. Die erhaltenen Cellulosederivv., die in verd. Alkalien u. in einigen Fällen auch in organ. Lösungsmm., wie wss. Pyridin, l. sind, sollen zur Herst. von *Filmen, Kunstfäden, Überzugsmassen* usw. verwendet werden. (**E. P. 248 246** vom 9/7. 1925, ausg. 7/4. 1926. Prior. vom 30/5. 1925. **Zus. zu E. P. 231 801; C. 1925. II. 2190.**) FRANZ.

Leon Lilienfeld, Wien, *Herstellung von Gegenständen aus Cellulosederivaten.* Die durch Einw. von Anilin, Toluidine usw. auf die Prodd. aus Viscose u. Monohalogenfettsäuren erhältlichen Alkyl-, Aryl- oder Aralkylsubstitutionsprodd. der Cellulosethiourethane werden durch starke Säuren koaguliert bezw. gefällt, man verwendet z. B. 25—65%ig. H_2SO_4, 40—70%ig. H_3PO_4, 20—35%ig. HCl; das Verf. dient zur Herst. von plast. MM., *Filmen, Kunstfäden, Lacken, Anstrichmassen, Kunstharzen, Klebstoffen, Appreturmitteln, Verdickungsmitteln für Druckfarben, wasserdichten Geweben usw.* (**E. P. 248 994** vom 9/7. 1924, ausg. 24/8. 1926. Prior. 30/5. 1924. **Zus. zu E. P. 231 806; C. 1925. II. 2331.**) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Charles E. Burke** und **Richard L. Kramer**, Wilmington, *Herstellung von Nitroestern.* Man läßt eine Mischung von H_2SO_4 u. HNO_3 auf einen Milchsäureester von monohydr. Alkoholen einwirken, welche mehr als drei C-Atome enthalten, wie Butyl-, Amyl-, Hexyl- u. Cyclohexylalkohole. Die neuen Verbb., welche folgende Formel besitzen: $CH_3 \cdot CH \cdot (ONO_2) \cdot COOR$, in der R das Alkoholradikal bedeutet, soll als Gelatinierungsmittel für Nitrocellulose dienen. (**A. P. 1 598 474** vom 18/9. 1924, ausg. 31/8. 1926.) OELKER.

Joseph Eugène Boyet und **André Gueudré**, Oise, Frankreich, *Herstellung von Kunsthorn.* Tier. Fasern, wie Nerven, Sehnen oder dergl. werden getrocknet u. hierauf durch Pressen zwischen Walzen in Fasern übergeführt, diese werden zum Quellen mit Lsgg. von Ätzalkalien oder Schwefelalkalien, anorgan. oder organ. Säuren, behandelt, nach dem Entfernen des Quellmittels durch Waschen mit W. bei 18—24° werden die Fasern in einer Form unter einem hohen Druck zu einer homogenen M. gepreßt; die so erhaltene M. wird mit einer Metallsalzlsg., z. B. $AlCl_3$-Lsg., behandelt, wodurch sie ihre Faserstruktur wieder erhält, die M. wird dann durch Behandeln mit Formaldehydlsg. unl. gemacht u. schließlich unter Druck geformt. (**F. P. 609 272** vom 11/4. 1925, ausg. 11/8. 1926.) FRANZ.

Gustave Peeters und **Jules Erens**, Belgien, *Überzug über künstlichen oder natürlichen Schiefer* zwecks Herst. von Schreibtafeln bestehend aus ZnO, Leinöl, Gummi oder Kolophonium, Na_2SiO_3 u. CH_2O-Lsg. (**F. P. 609 046** vom 8/1. 1926, ausg. 6/8. 1926.) KAUSCH.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

David Brownlie, *Tieftemperaturverkokung. Betrachtungen über die Herstellungsverfahren von ohne Rauchentwicklung verbrennenden Brennstoffen, mit Einschluß der vor oder während der Verkokung angewandten Chargenbrikettierung.* Neben Arbeiten von CRAMPTON, NAEF, PARR erwähnt Vf. die von FR. FISCHER u. weist auf die Verff. von DOBBELSTEIN, RAFFLOER, MEGUIN hin, ferner auf den Carbocoalprozeß u. den von DEFKESKAMP hergestellten Carburit. (Chem. News **132**. 296—99.) FRIED.

S. W. Parr, *Die Zusammensetzung der Kohle, unter besonderer Berücksichtigung des Verkokungsproblems.* Vf. bespricht die heute zur Ermittlung der Kohle angewandten Methoden; mit Hilfe mkr. Unterss. von Kohledünnschliffen wird ihre Struktur festgestellt; Lösungsmm., besonders Phenol, ermöglichen die Trennung in lösliche harzige oder bituminöse Bestandteile u. in unlösliche lignit. Überbleibsel. Das Verh. der Kohle selbst oder das der mit Hilfe von Lösungsmm. getrennten Bestandteile der Kohle gegen O_2, unter Einhaltung verschiedener Tempp. läßt erkennen, daß der lignit. Anteil der reaktionsfähigere ist, der der Oxydationswirkung stärker unterliegt u. durch CO_2-Abspaltung das Schmelzen oder Sintern des bituminösen Anteils beeinflußt. Diese Beeinflussung der Bitumina findet schon unterhalb ihrer Erweichungstemp. bei 250—350° statt, unter der Oxydationswirkung wird die Fähigkeit der Kohle zur Koksbildung beeinträchtigt, so daß frische Kohle zusammenhängenden Koks, oxydierte dagegen ein zerfallendes Prod. liefert. Vf. erläutert ein Tieftemperaturverf.,

in welchem die Bitumina erhalten bleiben u. die Lignitzers. zweckmäßig gelenkt werden kann. (Ind. and Engin. Chem. **18.** 640—48. Urbana [Ill.], Univ. of Illinois.) FRIEDM.

Eric Sinkinson und **Homer G. Turner**, *Adsorption von Kohlensäure durch Kohle.* Trotz der zahlreichen Arbeiten über Selbstentzündung von Kohlen ist die Ursache der anfänglichen Temperatursteigerung noch unbekannt. Vf. glaubt auf Grund der von ihm untersuchten Adsorption von Kohlensäure durch jüngere u. ältere Kohlenarten der von der Kohlensäureadsorption ausgelösten Temperatursteigerung eine bedeutsame Rolle bei der Selbstentzündung der Kohlen zuschreiben zu dürfen. (Ind. and Engin. Chem. **18.** 602—04. Bethlehem [Pa.], Lehigh Univ.) FRIEDMANN.

Karl d'Huart, *Versuche zur Bestimmung der Trocknungsdauer von Steinkohlen.* In einem modernen Trockner, der mit hoher Temp. arbeitet u. dessen Konstruktion eine gute Wärmeausnutzung ermöglicht, erfolgt die Trocknung von Steinkohle, selbst bei sehr hohen Wassergehalten in wenigen Minuten. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **30.** 359—61. Berlin.) FRIEDMANN.

C. H. S. Tupholme, *Entwässerung und Destillation von Kohlenteeren.* Vf. führt aus, daß die Entwässerung des Teeres mit seiner Dest. verbunden wird, indem man bis auf 220° geht. Der größte Teil der hierfür aufgewandten Wärmemengen geht verloren; nur etwa ein Drittel steht zur Erwärmung neuer Teermengen zur Verfügung. Wegen ihrer günstigen Wärmeausnützung werden in England die „Hird"-Entwässerungsanlagen geschätzt, deren Arbeitsweise beschrieben wird, unter Hinweis auf den weiteren Vorzug solcher Anlagen, das lästige Schäumen des Teeres zu vermeiden. Ferner wird die „Wikner"-Teerblase aufgeführt, die günstige Resultate liefert. (Chem. Metallurg. Engineering **33.** 421—22. London.) FRIEDMANN.

W. H. Fulweiler, *Fünfzig Jahre Gasindustrie.* Die Entw. der Gasindustrie, die Herst. des Gases, von Wassergas, neue Vergasungsprozesse, die Wichtigkeit der Kohlenunters. u. die Verbesserungen in den analyt. Methoden werden besprochen. (Ind. and Engin. Chem. **18.** 945—48. Philadelphia [Pa.].) BRAUNS.

W. Gluud, **K. Keller** und **G. Schneider**, *Über die Gewinnung von Alkohol aus dem Äthylen des Kokereigases.* Berichtigung zur 3. Mitteilung. Die Bemerkung der 3. Mitt. (Ber. Ges. f. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **1923.** 224; C. **1924.** I. 1765), daß zur Erzeugung von 1 kg A. 12 kg konz. H_2SO_4 als Vorwaschsäure nötig sind, wird dahingehend berichtigt, daß nur 5,081 kg erforderlich sind. (Ber. Ges. f. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **1925.** 506.) HARMS.

W. Gluud und **G. Schneider**, *Über die Gewinnung von Alkohol aus dem Äthylen des Kokereigases.* 4. u. 5. Mitt. (3. vgl. Ber. Ges. f. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **1923.** 224; C. **1924.** I. 1765.) 4. *Der Katalysator X zur Beschleunigung der Reaktion zwischen Äthylen und Schwefelsäure und seine Wiedergewinnung.* Der Katalysator *X* ist Silbersulfat. Als Gefäßmaterial kommen also nur Steingut bezw. säurefest emailliertes Metall in Frage. Ferner muß das Rohgas von Ag fällenden Bestandteilen, speziell Acetylen, befreit sein (z. B. durch Tiefkühlung). Die Wiedergewinnung geschieht durch direkte Elektrolyse der Katalysatorsäure mit Bleiplatten. Die Äthylschwefelsäure wurde unter den angewendeten Verhältnissen (2 V, $<$ 0,1 A.) nicht angegriffen.

5. *Weitere Versuche zur Reinigung des Gases, sowie Bestimmung des Gehaltes von Verunreinigern und Äthylen in Leucht- und Koksofengas.* Als geeignetes Mittel zur Vorreinigung erwies sich die Behandlung mit Waschöl. Die konz. H_2SO_4 konnte aus so gewaschenem Gase bis 35% ihres Gewichtes an schweren KW-stoffen absorbieren, während die Aufnahmefähigkeit sonst ca. 30% beträgt. Wenn die Waschölbehandlung unter Druck vorgenommen wird, sinkt die Aufnahmefähigkeit der konz. H_2SO_4 auf ca. 16%. Die Differenzen gegenüber früheren Angaben betr. Aufnahmevermögen werden aus Differenzen der Strömungsgeschwindigkeit sowie der Zus. des Waschöls erklärt. Auch unter 100 at zeigt das Waschöl kein nennenswertes Lösungs-

vermögen für C_2H_4. Bedeutende Unterschiede ergaben sich im Verhältnis von Verunreinigern zu C_2H_4: Dortmunder Leuchtgas: 20:10, Kokereigas 10:14. Verss. wurden angestellt durch Reinigung des benzol- u. feuchtigkeitshaltigen Gases mit konz. H_2SO_4 (94,5%) (Verunreiniger/cbm: 20,6 g; Äthylen/cbm: 9,8 g). Der A. war genügend rein. Weiter durch Vorwaschen mit Benzolwaschöl, KOH u. $CaCl_2$, u. konz. H_2SO_4 (22,2 bezw. 11,4 g). Hier dürfte das Waschöl Naphthalin u. a. m. abgegeben haben. Durch Waschöl geleitetes Gas gab, mit Luft über Tonscherben bei 780° geleitet, jedenfalls erhebliche Mengen Phthalsäure. Wurde das Waschen mit Waschöl unter 100 at Druck vorgenommen, so waren die Ausbeuten 8,6 bezw. 9,3 g; aus Kokereigas, das vorher von NH_3 u. Bzl. gereinigt werden mußte: 9,7 bezw. 13,9 g. (Ber. Ges. f. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **1925**. 507—08. 508—13.) HARMS.

W. Gluud und **G. Schneider**, *Berechnungs- und Verfahrensgrundlagen sowie die Wirtschaftlichkeit der Verarbeitung des im Kokereigas enthaltenen Äthylens auf Alkohol.* Die Berechnung bezieht sich auf die Verarbeitung von 120 000 cbm Rohgas am Tage. Es ergibt sich bei einem Anlagekapital von 200 000 M. eine Belastung von ca. 20,1 Pfg. pro kg. 90%ig. A., bei 100 000 M. von ca. 17,3 Pfg. Die Unkostenberechnung ist vorsichtig aufgestellt u. basiert auf Laboratoriumsvorverss. für die Hauptwäsche unter der Annahme einer ca. 80%ig. Absättigung der Säure. Das Verf. von TROPSCH u. DITTRICH (Ni-haltige Ag_2SO_4-Schwefelsäure) (Brennstoffchemie **6**. 171; C. **1925**. II. 1404) bot keine Vorteile. (Ber. Ges. f. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **2**. 5—22.) HARMS.

W. Gluud und **G. Schneider**, *Die Entfernung von Kohlenoxyd aus Kokereigas.* Die Verff. der Beseitigung von CO nach $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, durch Absorption in ammoniakal. CuCl- oder Cuproformiatlsg. waren zur Entfernung von CO aus komprimiertem Kokereigas nicht geeignet. Genauer nachgeprüft wurde das Berthelotsche Verff. $NaOH + CO = HCOONa$ (LIEBIGS Ann. **97**. 125 [1856], vgl. auch D. R. P. 212 844; C. **1909**. II. 1095). In dem Verf. der Fa. KÖPP & Co. (vgl. D. R. PP. 209 417, 212 641) wurde die günstigste Ausführung gefunden: CO ließ sich mit verd. NaOH bezw. Na_2CO_3-Lsg. bis zur Grenze gasanalyt. Nachweisbarkeit auswaschen. Das Alkali ging vollständig in Formiat über, doch dauerte die Absorption der letzten Reste recht lange, wenn das Gas im Gegenstrom mit h. NaOH berieselt wurde. Wesentlich günstiger war das zeitliche Ergebnis, wenn das Gas die Fl. durchstrich (bei 230° u. 60 at). Unter diesen Bedingungen fiel es auf, daß der CO_2-Gehalt des gewaschenen Gases, wenn die Lsg. mit CO gesätt. war, größer wurde. Ein Sondervers. zeigte, daß Na-Formiat u. NaOH bei obigen Bedingungen zum Teil nach:

$$3\,HCOONa + NaOH = 2\,Na_2CO_3 + CH_3OH$$

reagieren. Doch dürfte die Umsetzung bei Behandlung von Na-Formiatlsg. mit Leuchtgas bei 230° u. 60 at nach:

$$2\,HCOONa = Na_2CO_3 + CO + H_2$$

und:

$$Na_2CO_3 + 2\,CO + H_2O = 2\,HCOONa + CO_2$$

erfolgen, also in Ggw. von h. HCOONa: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. Geschmolzenes K-Formiat entwickelte beim Durchleiten von CO_2-freiem, ca. 80%ig. feuchtem CO bis 280° erhebliche Mengen von CO_2. Bei höherem Erhitzen sank der CO_2-Gehalt auf 0,0%, während der H_2-Gehalt von 6,0% bei 280° auf 16,1% bei 350° anstieg. — Zu den Verss. wurde ein Pumpautoklav (vgl. FISCHER, Gesammelte Abhandl. zur Kenntnis der Kohle, Bd. IV, S. 25, Modell IVb) benutzt. (Ber. Ges. f. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **2**. 30—50.) HARMS.

W. Gluud und **G. Schneider**, *Entfernung von Kohlenoxyd aus Leuchtgas mittels ammoniakalischer Kupferchlorürlösung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Lsg. bestand aus 213 g NH_4Cl, 172 g CuCl u. 360 ccm konz. NH_3-Lsg. (19,4%) nach WOLLERS. Das untersuchte Gas enthielt 2,4% CO_2, 2,0% C_mH_n, 1,6% O_2 u. 9,8% CO. Versuchstemp.

15°. Nach Hempelschen Erfahrungen (Aufnahme des 6-fachen Vol.) wäre die Lsg. (2,7 l) bereits nach 165 l Gasdurchgang erschöpft gewesen. De facto reichte sie aber, bei einer Stdn.-Geschwindigkeit von 800 l u. einem Druck von 60 at für ca. 400 l Gas aus, das nach dem Durchgang noch ca. 0,6% CO enthielt. Außer 0,6% O_2 waren auch die anderen (s. o.) Gase gel. worden. Die gebrauchte Absorptionsfl. hatte metall. Cu abgesetzt. Gemessen an h. 20%ig. NaOH wirkt die CuCl-Lsg. ca. 7-mal ungünstiger. (Erstere 280 l CO, letztere 30—40 l CO in 2,7 l Absorptionsfl.) (Ber. Ges. f. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **2**. 51—53.) HARMS.

Franz Fischer und **Paul Dilthey**, *Über die direkte Gewinnung von reinem Schwefel aus schwefelhaltigen Gasen mit Hilfe von Kupfersalzlösungen.* Unter Anwendung der von RASCHIG gefundenen Reaktion:

$$CuS + CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + S \qquad Cu_2S + 2\,CuCl_2 = 2\,Cu_2Cl_2 + S$$

fanden Vff. einen Weg, um den H_2S in Gasen durch eine Lsg. von $CuCl_2$ in konz. NaCl-Lsg. unter Abscheidung von gelbem krustenartigen S zu oxydieren. Die Reinheit des so erzeugten S wuchs proportional der Konz. der Lsg. an $CuCl_2$ u. der Temp.-Erhöhung. Eine $CuCl_2$-Konz. von etwa 10% u. Temp. von 70—80° schien am günstigsten. Die Rückverwandlung des entstandenen Cu_2Cl_2 ließ sich durch Einblasen von Luft erzielen. Vielleicht läßt sich ein Verf. ausarbeiten, in dieser Weise die S-Abscheidung aus H_2S-haltigen Gasen in zwei Phasen durchzuführen. (Brennstoffchemie **7**. 300. Mülheim, Ruhr.) BÖRNSTEIN.

Alfred Faber, *Vorkommen, Beschaffenheit und Verwertung von Braunkohle in Italien.* Statist. Angaben über Ort u. Mächtigkeit der VV., Beschaffenheit der Kohle, geplante, in Ausführung begriffene u. bereits errichtete Verwertungsanlagen. (Braunkohle **25**. 357—60. Leipzig.) BIELENBERG.

Voigt, *Über den Stand des Elektrofilterbaues in Braunkohlen-Brikettfabriken.* (Braunkohle **25**. 435—64. Welzow, N.-Z.) BIELENBERG.

E. Palkowsky und **K. d'Huart**, *Der Feuergas-Gleichstrom-Trommeltrockner in der Braunkohlenindustrie.* (Braunkohle **25**. 349—57. 373—81. Berlin.) BIELENBERG.

N. Weiderpass und **P. Kogerman**, *Über die Anwendbarkeit der Brennschieferölphenolate zur Holzkonservierung.* Verss., welche Vff. anstellen, um für die Baltischen Staaten, wo eine größere Steinkohlenindustrie fehlt, ein billiges *Imprägnierungsmittel* für Holz zu finden, ergaben, daß das aus estnischem *Brennschiefer* (Kohtlasche Ölfabrik) dest. Rohöl als 0,5%ig. Lsg. (Emulsion) antisept. Wrkg. ausübt, u. die aus ihm ausgeschiedenen Phenole schon als 0,125%ig. Lsg. verderbend auf Pilzarten wirken. Diese Wrkg. des Brennschieferöls ist ein wenig geringer als die von Steinkohlenteer u. Basilit, welche schon als 0,25%ig. Lsg. als Imprägnierungsmittel brauchbar sind. Mkr. u. mikrochem. Unters. von mit Phenolat imprägniertem Holz ergab, daß dieses unverändert geblieben war. Druckverss. (Brechbarkeit) zeigten, daß mit der Konz. (2, 3,5 u. 10%) des verwendeten Phenolates die Widerstandsfähigkeit des Holzes steigt. (Sitzungsber. d. Naturforscher-Ges. bei d. Univ. Tartu **33**. 12 Seiten. Sep. Tartu-Dorpat, Univ.) ULMANN.

Frank C. Vilbrandt, *Ölschiefer in Nord-Karolina.* Der Ölgehalt dieser Schiefer ist im allgemeinen niedriger als der, der sonst in U. S. A. anzutreffen ist (ca. 30 Gallonen per l t); das Diep River Feld würde auf der Basis der Retortenverss. 27 Milliarden Gallonen Schieferöl u. 47500 t Ammoniumsulfat liefern. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 793—95. Chapel Hill [N. C.], Univ.) FRIEDMANN.

L. Mrazec, *Vorlesungen über die Lagerstätten des Erdöls.* Vf. definiert die natürlichen Bitumina, beschreibt ihre Verbreitung u. geht auf ihre Entstehung ein, wobei er zwischen juvenilen u. vadosen KW-stoffen unterscheidet. Erstere sind eruptiv u. treten im allgemeinen in kleineren Quantitäten auf u. bilden hauptsächlich einen Teil der Bestandteile der Entgasung des Magmas. Die eigentlichen Ölgebiete sind auf die Gebiete der Geosynklinalen u. auf die diese umgebenden Kontinentalflächen

beschränkt, was zu dem Schluß führt, daß die Ölgebiete in keiner Weise an die Gegenden eruptiver Tätigkeit gebunden sind u. daß die Annahme einer anorg. Entstehung dieser KW-stoffe unhaltbar ist. Es gibt keine genet. Beziehung zwischen den Bestandteilen der Entgasung der Eruptivgesteine u. dem Erdöl in den Lagerstätten oder den Kohlenwasserstoffen, welche man im allgemeinen in den Sedimenten antrifft. Letztere, die weitaus überwiegende Mehrzahl der KW-stoffvorkommen darstellend, sind organ. Ursprungs u. werden als Vadose KW-stoffe bezeichnet. Vf. beweist den organ. Ursprung mit Hilfe der Theorien von POTONIÉ (Entstehung der Steinkohle 1907) u. von F. FISCHER u. SCHRADER, er gibt ein Schema der Umwandlung (Bitumination) der organ. Substanzen wieder u. weist auf gewisse Beziehungen hin, die nach WHITE zwischen der Entstehung des Erdöls u. der der Kohlen bestehen, u. die zu einer neuerlichen Bewegung zugunsten einer einheitlichen organ. Entstehung der Kohlen, des Erdöles u. der Erdgase Anlaß gaben.

Gegenüber der bisherigen Klassifikation der natürlichen Bitumina von HÖFER in Gase, Fll., feste Körper, schlägt Vf. vor, eine reinliche Unterscheidung festzusetzen, zwischen den 1. „freien Bitumina", d. i. den Bitumina, welche die Hohlräume der Gesteine u. Mineralien, in denen sie sich befinden, frei ausfüllen, 2. den „nicht freien Bitumina", das sind jene, welche in Sedimenten oder anderen Prodd. im Moment ihrer Entstehung gemengt u. gebunden sind. Zu 1. gehören die Erdgase, Erdöl, Erdteer, Paraffine, Ozokerite, Asphalte, Erdpeche oder Asphaltite. Zu 2. gehören die bituminösen Schiefer u. die Sapropelkohlen. — Von den verschiedenen Klassifikationen, die auf chem. Erwägungen beruhen, wird die von ENGLER erwähnt. Vf. bekämpft die Anschauung, nach welcher die das Erdöl begleitenden Wasser Infiltrationswasser seien, die sich auf dem Wege durch salzführende Schichten mit Salz beladen hätten; dagegen spricht der hohe Gehalt dieser Wasser an Br u. J, welche in Niederländisch-Indien 100 bis 135 g Jod auf den cbm H_2O enthalten. Nicht daß das Meer freies J enthielte, stammt das J der fossilen Erdöllagerstättenwasser von der Zersetzung organ. Substanz u. beweist, daß einst Leben in diesen Wassern herrschte. — Die Ergebnisse chem. Unterss. sprechen zugunsten der Hypothese, daß die Fettstoffe als die hauptsächlichsten Ausgangsstoffe bei der B. der Mehrzahl der KW-stoffe, welche das Erdöl zusammensetzen, bilden, ferner ist es wahrscheinlich, das ionisierte alkal. Lsgg. eine Verseifung der Fette begünstigt haben. Bei der Zers. dieser Alkali oder Erdalkalisalze entsteht ein Teil, wenn nicht der größte Teil, der KW-stoffe des Erdöls. Der Vorgang der Bituminasition der organ. Substanz kann durch Bakterientätigkeit eingeleitet werden, welche die Eiweißstoffe zerstört. Mit der Annahme dieser Tätigkeit glaubt man die Ggw. der großen Stickstoffmengen erklären zu können, die man im Gas des Erdöls findet. (Petroleum **22**. 839—50. 901—09. Bukarest.) FRIEDMANN.

S. Kowalewski, *Krasnowodsk, Usboi, Nefte-Dag.* Geolog. Beschreibung des trans-kasp. Erdölbezirkes. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 736—56.) BIKERMAN.

Frank A. Howard, *Fünfzig Jahre in der Petroleumindustrie.* Die Zus. des Rohpetroleums, die Reinigungsreagentien, das Kracken u. die Gewinnung von Motorbrennstoffen werden besprochen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 936—38. New York, N. Y.) BRAUNS.

E. H. Leslie und **E. H. Potthoff**, *Cracken von Mineralölen.* Vf. erläutert einen von ihm ausgebildeten Crackapp., der die individuellen, variablen Faktoren wie Temp., Druck, Zeit, Natur der zu crackenden Öle, Wirksamkeit der Entfernung des gebildeten Gasolins aus oder der Belassung in dem Reaktionsraum zu studieren erlaubt. — Das Cracken verläuft bei 700° F. langsam, dagegen bei 800° F. sehr rasch; die Reaktionsgeschwindigkeit wird mit einer Temp.-Steigerung um 22° F. verdoppelt. Die Gasolinbildung ist eine gradlinige Funktion der Zeit mit zwei Ausnahmen, die erörtert werden. — Der Crackprozeß verläuft sowohl als Abbau, wie als Aufbaurk.; der angewandte Druck hat keinen Einfluß auf die Gasolinausbeute. — Die Menge ungesätt. Anteile im Gasolin

nimmt mit der Zeit der Erhitzung ab. Der Druck hat keinen Einfluß auf die Siedekurve des im Crackprozeß gebildeten Gasolins.

Von den untersuchten Ölen konnte ein schweres Heizöl am weitesten, ein Gasöl beinahe ebensoweit aufgespalten werden, während für ein Gasöl, daß aus einer früheren Spaltung herrührte, die Spaltgeschwindigkeit nur 0,40—0,47 im Vergleich zu den beiden anderen Materialien betrug. — Das Entfernen des im Crackprozeß gebildeten Gasolins hat weder einen Einfluß auf die Ausbeute, noch auf die Siedekurve des Gasolins. Vf. nimmt an, daß für je 1 g im Crackprozeß erzeugtes Gasolin nicht mehr als 500 W.-E. benötigt werden. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 776—85. Boston [Mass.], Univ.) Fried.

M. R. Mandelbaum und **P. S. Nisson**, *Die Lebensdauer von Fullererde, Behandlung der Crackdestillate.* Es wurde in Laboratoriumsverss. festgestellt, daß Fullererde, die zur Behandlung von Crackgasolin in der Dampfphase gedient hat, selbst nach fünfmaligem Brennen sich noch dazu eignet, weiter für Gasolin in der Dampfphase verwandt zu werden. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 564—66. Newark [N. J.], Gray Ind. Lab.) Friedmann.

E. Belani, *Der Dampfmesser im Raffineriebetriebe.* Ee wird darauf verwiesen, daß sich in allen modernen Betrieben der Dampfmesser bald als unentbehrlich zur Erweiterung der Betriebskontrolle erweisen wird. (Petroleum **22**. 853—57. Villach.) F.

S. P. Marley, C. J. Livingston und **W. A. Gruse**, *Kohleablagerung und Qualität des Gasolins.* Die in einem speziell für diese Zwecke gebauten Verbrennungsmotor angestellten Verss. ergaben, daß die verschiedenen Sorten Gasolin, soweit sie den handelsüblichen Bedingungen genügten, sich bezüglich der Koksablagerungen im Verbrennungsraum sehr wenig unterschieden; dagegen scheinen bei den Schmierölen enge Beziehungen zwischen ihrer Flüchtigkeit u. der Neigung Kohle abzuscheiden zu bestehen. (Oil Gas Journ. **25**. Nr. 4. 162—163. Mellon Institute of Ind. Research.) F.

B. Tütünnikow, *Über die Entstehung und Konstitution der Naphthensäuren.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 300; C. **1925**. II. 1114.) Eine Hypothesenreihe nimmt an, daß die Naphthensäuren gleichzeitig mit den KW-stoffen des Erdöls u. aus denselben Ursubstanzen entstanden sind. Nach der organ. Entstehungstheorie würden dann als Ausgangssubstanzen der Naphthensäuren ungesätt. Säuren aus Fetten in Betracht kommen. Dann sollten die gesätt. Säuren der Fette die Naphthensäuren im Erdöl begleiten. Um ihre Abwesenheit zu erklären, kochte Vf. während 21—24 Stdn. *Laurinsäure, Stearinsäure* u. 3 Proben *Naphthensäuren* mit 20% Kieselgur; zwei von den letzteren haben weniger CO_2 verloren, als die Laurin- u. Stearinsäure. — Zwecks Nachweises der B. von Naphthensäuren aus denen der Ölsäurereihe wurden käufliches Lebertranöl u. Olivenöl mit 20% Entfärbungspulver „Silicia" destilliert. Dabei erhielt man aber nur ein hauptsächlich aus ungesätt. KW-stoffen u. anscheinend Ketonen usw. bestehendes neutrales Öl u. ungesätt. aliphat. Säuren, deren Oxydation mittels $KMnO_4$ zu Oxysäuren führt, die F. bei ca. 36° u. benzinlösliche Cu-Salze haben. Aus dem Lebertran wurden daneben Disäuren erhalten, aber keine Naphthensäuren. — Eine andere Hypothesenreihe hält die Naphthensäuren für sekundäre Umwandlungsprodd. der KW-stoffe. Bei der Luftoxydation der Erdöle entstehen aber keine oder nur wenig Naphthensäuren. Vf. vermutete, daß die Ursache davon eine zu energ. Oxydation sei. In der Tat bekommt man bei der Luftoxydation der *Mn-Naphthenate* bei 110—120° während 20 Tage spezif. schwere Säuren von eigentümlichem Geruch, die keine fruchtriechende Äthylester u. keine benzinlösliche Cu-Salze liefern u. eine große Ähnlichkeit mit den aus Vaselinöl durch energ. Oxydation erhaltenen Säuren aufweisen. Bei $KMnO_4$-Oxydation dieser Säuren bilden sich Disäuren mit SZ. 243, VZ. 296, kryoskop. Mol.-Gew. 348. Ähnliche Disäuren, die offenbar durch oxydative Kondensation ($-CH_3 + CH_3- + O = -CH_2 \cdot CH_2- + H_2O$) der Naphthensäuren entstanden sind, wurden auch aus Naphthensäuren durch $KMnO_4$ erhalten (u. daneben Eg. u. Buttersäure). — Eine weitere Oxydation wurde mittels CrO_2Cl_2 durchgeführt, wobei die

CS_2-Lsg. des Chromylchlorids tropfenweise zu einer CS_2-Lsg. der Säuren zugesetzt wurde. Bei Verwendung konzentrierterer (über 5%) Lsgg. erstarrte die Reaktionslsg. zu einer Gallerte, die neben einer aus CS_2 u. CrO_2Cl_2 gebildeten Substanz aus Chromverb. von Säuren bestand, die Vf. für Ketosäuren hält, weil ihre Oxydation Naphthensäuren von geringerem Mol.-Gew. liefert. Die SZ. der Ketosäuren war nur unbedeutend geringer, als die der ursprünglichen Naphthensäuren. Sie waren schwerer als W., ll. in A., Ä., Bzl., unl. in PAe.; die Äthylester rochen nicht fruchtartig, die Cu-Salze waren in Bzn. nicht l. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 797—806. Charkow.) BIKERMAN.

R. Manschke, *Bitumina für Straßenbauzwecke.* Vf. gibt eine Übersicht über die Eigenschaft der für den Straßenbau verfügbaren Bitumina, nämlich der Asphaltgesteine, Naturasphalte, Rückstandsbitumina u. der mittels Durchblasen von Luft behandelten Bitumina. (Petroleum **22**. 812—14. Kiel.) FRIEDMANN.

D. Holde, *Zur Interpretation der Acetylzahl und zur Frage der Umesterung von Glyceriden durch Essigsäureanhydrid.* (I. vorl. Mitt.) In einer von **B. von Andreatta** ausgeführten Diss. über die unverseifbaren, mit verschieden starken Laugen wiederholt gereinigten Anteile von Rositzer *Braunkohlengeneratorteer* zeigte sich, daß nach dem Phthalsäureanhydridverf. von K. STEPHAN höhere aliphat. Alkohole nicht nachweisbar waren. Dagegen halten die mit Laugen gewaschenen Teeröle immer noch kleine Mengen höherer Phenole zurück, deren Ggw. die Anwesenheit von Alkoholen auf Grund der Acetylzahlen (vgl. MARCUSSON, Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 35; C. **1924**. I. 1723) vortäuschen konnte. — In Gemeinschaft mit **F. Maune** wurden bei acetonunl., festen, unverseifbaren Anteilen von Montanwachsdestillat Acetylzahlen von nur 0,5—0,8, bei den von den festen Anteilen abfiltrierten, fl. Anteilen z. B. nur Acetylzahlen von 6,3—7,0 nach zwei verschiedenen Methoden der Acetylzahlbest. gefunden. Die festen, unverseifbaren Anteile gaben, ihrer Phenolfreiheit entsprechend, einen farblosen, die fl. einen gelb gefärbten, alkal. Auszug beim Kochen mit 2-n. wss. NaOH; ersterer gab keine, letztere deutliche Diazork. — Da *Montanwachs* selbst keine Diazork. gab, ist anzunehmen, daß sich bei der trockenen Dest. desselben die kleinen Mengen Phenole, evtl. aus den aus der Kohle stammenden Verunreinigungen, gebildet haben. Auch bei den festen, unverseifbaren Anteilen von Braunkohlengeneratorteer konnte bei Anwendung besonders sorgfältiger Maßnahmen keine nennenswerte Acetylzahl festgestellt werden. — Die Annahme, daß die erheblichere Acetylzahl des Montanwachses selbst, soweit sie nicht etwa durch freie Alkohole oder Oxysäuren veranlaßt wird, durch eine Umesterung mit Essigsäureanhydrid (wie beim Tristearin von WILLSTÄTTER u. MADINAVEITIA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2827; C. **1912**. II. 1848) zu erklären ist, wurde durch Verss. mit **W. Bleyberg** bei *Tristearin* verschiedener Herkunft widerlegt. Bei Tristearin von KAHLBAUM u. von MERCK gefundene, erhebliche Acetylzahlen waren auf einen beträchtlichen Gehalt an Mono- bezw. Diglyceriden zurückzuführen. Die aus Tristearin von KAHLBAUM u. von MERCK mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekochten, von diesen u. von Essigsäure befreiten Rk.-Prodd. erwiesen sich als absolut neutral, so daß eine Umesterung in diesem Falle ausgeschlossen ist. — Die Folgerung, die WILLSTÄTTER u. MADINAVEITIA aus der vermeintlichen Umesterung auf die Unzuverlässigkeit der Acetylzahlbest. von LEWKOWITSCH ziehen, erscheint mithin nicht zutreffend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1730—33. Berlin, Techn. Hochsch.) BUSCH.

Benjamin T. Brooks, *Destillation von Schmierölen unter hohem Vakuum.* Die nach dem Steinschneideschen Verf. erhaltenen Prodd. bedürfen keiner späteren Säureraffination. Vf. bespricht die Eigenschaften der Destillate. (Ind. and Engin. Chem. **18** 789—93.) FRIEDMANN.

L. F. Hawley, *50 Jahre Holzdestillation.* Die Entw. der Hartholzdest. u. die von harzreichen Hölzern wird geschildert. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 929—30. Madison, Wis.) BRAUNS.

T. A. Boyd, *Der Einfluß von schlechtem Gasolin auf Motoren.* Die aus ungenügend raffiniertem Crackbenzin sich bei längerer Aufbewahrung in der Wärme bildenden, vorerst in Lsg. bleibenden Harzkörper hinterlassen im Vergaser oder in den Ventilen lackartige später verkokende Ablagerungen. Bzgl. des S-Gehaltes, der 0,1% nicht übersteigen soll, wird darauf hingewiesen, daß der Schwefel erst nach der Verbrennung die Korrosion begünstigt, wenn er mit Kondensationswasser in Berührung kommt. (Oil Gas **25**. Nr. 5. 148. 162. Generals Motors Research Corp.) FRIEDMANN.

Alan R. Albright, *Verhinderung des Klopfens mit Hilfe von kolloiden Metalllösungen.* Im Anschluß an die Arbeit von G. L. CLARK u. W. C. THEE (S. 850) berichtet Vf. über Verss. mit kolloiden Metallsgg. als Antiklopfmittel. Von allen untersuchten Metallen scheint *Cu* das geeignetste zu sein. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 985—86. Brooklin, N. Y.) BRAUNS.

N. Tschernoshukow, *Über die Methode der Paraffinbestimmung in Erdölprodukten.* Man gießt in einen graduierten Zylinder 10 g Untersuchungsmaterial ein, schüttelt es bis zur Auflsg. mit 10—15 Teilen bis 80° auskochendem PAe., setzt 15—20 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) hinzu, schüttelt 5 Minuten lang u. läßt 1 Stde. sich absetzen. Ist die Benzinschicht farblos, wenn auch trübe, so wird ihr Vol. abgelesen; 50 oder 100 ccm davon werden auf 10—15 ccm eingeengt, dann sofort mit 30—40 ccm Ä. u. danach mit 30—40 ccm A. versetzt, wobei die Temp. auf —20° gehalten wird. Der Paraffinnd. muß möglichst schnell abgenutscht werden. Ist die Benzinschicht trübe, so kann sie entweder mit 2,5%ig. NaOH neutralisiert oder mit Floridin vermengt u. mit PAe. extrahiert werden. Eine Korrektion für die Löslichkeit des Paraffins in A.-Ä. anzubringen, ist — entgegen HOLDE — nicht nötig. Das A.-Ä.-Gemisch kann eventuell durch Butanon ersetzt werden. Der nach diesem Verf. gefundene Paraffingehalt schwankt um ca. 10% je nachdem, war die Probe vorher überdestilliert oder nicht. Im allgemeinen sind die Ergebnisse etwas höher, als nach der Methode von HOLDE. Fällt man die Paraffinlsg. zuerst bei 0°, dann das Filtrat bei —21°, so wird das Paraffin in harte u. weiche Fraktion zerlegt, deren Mengen auf diese Weise festgestellt werden können. (Neftjanoe Chozjajstwo **9**. 77—80. 1925.) BIKERMAN.

E. H. Riesenfeld, *Die Kennzeichnung von Benzinen durch ihre Siedezahl.* Die Ermittlung der Kennzahl (vgl. WA. OSTWALD, Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 98; C. **1926**. I. 2065.) zusammen mit der Siedeanalyse ist unmöglich, die Berechnung zeitraubend. Vf. schlägt vor, die Kennzahl durch die „Siedezahl" zu ersetzen. Sie gibt die Volumprozente an, welche im Mittel bis 130° übergehen. Die Ermittlung aus der Engleranalyse ist einfacher als die der Kennzahl. Vf. teilt 2 Tabellen über die Beziehungen zwischen Siedezahl u. Kennzahl mit; annähernd gilt die Formel: $K = 6550/S$. Die Siedezahlen liegen bei Leichtbenzin über 55, Mittelbenzin zwischen 50 u. 55, bei Schwerbenzinen unter 50. Für die Berechnung der Siedezahl Sm einer Mischung aus den Bzn. 1 u. 2 gilt (V = Vol.-%): $Sm = (V_1 S_1 + V_2 S_2)/100$; für die Berechnung des Mischungsverhältnisses für eine bestimmte Siedezahl: $V_1 = (100Sm - 100S_2)/(S_1 - S_2)$, $V_2 = 100 - V_1$. (Auto-Technik **15**. 7—8.) JUNG.

M. Strunnikow, *Über die Niederschläge in Transformatorölen.* Unters. über die Prüfungsmethoden des Transformatoröls. Der beim Durchleiten von Luft oder O_2 sich absetzende Nd., dessen Menge ein Maß der Uneignung des Öls ist, kann nach dem Vol. nicht bestimmt u. muß gewogen werden. Der O_2 kann durch Luft ersetzt werden, obwohl die M. des Nd. bei der Verwendung der Luft zu gleichen Zeiten geringer ist (um ca. 10%) als bei Verwendung von O_2. Die Oxydation mit Na_2O_2 liefert auch übereinstimmende Resultate. Das Transformatoröl enthält höchstens 0,007% Asche. (Neftjanoe Chozjajstwo **9**. 81—83. 1925. St. Petersburg, Polytechn. Inst.) BKM.

D. Holde, *Bemerkungen zur Bestimmung des Hartasphalts in dunklen Mineralölen.* Die aus der Praxis heraus vorgeschlagene Methode, den durch Normalbenzin aus dunklen Mineralölen, besonders Zylinderölen ausgefällten Hartasphalt nach dem jedesmaligen

Auskochen mit absol. Akohol immer wieder in wenig Bzl. zu lösen u. nach dem Abdampfen des Benzols erneut solange mit Alkohol zu extrahieren, bis der aus Bzl. umgelöste Asphalt nach dem Auskochen mit Alkohol an diesen kein Ceresin mehr abgibt, wurde mit der bisher üblichen Methode (HOLDE, Kohlenwasserstoffe u. Fette, 6. Aufl. 1924, S. 106) verglichen. Es wurden nicht nur kleinere, sondern auch besser reproduzierbare Werte als bei der bisherigen Ausführungsform der Asphaltbestimmung erhalten. (Petroleum **22**. 799—800. Berlin, Techn. Hochschule.) FRIEDMANN.

A. R. Fortsch und **W. G. Whitman**, *Spezifische Wärme der Öle.* Die spezif. Wärme von 15 Mineralölen wurde in dem Temp.-Intervall von 50—430° F bestimmt; die Resultate lassen sich auf die Formel bringen:

$$C = \frac{(t + 670)\,(2{,}10 - \text{sp. gr.})}{2030}$$

C = spezif. Wärme, t = Temp. in F°, sp. gr. = spezif. Gew. des Öles bei 60° F. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 795—800. Whiting, Standard Oil Co.) FRIEDMANN.

United Products Co., Inc., übert. von: **George Curtis Humphrey**, Los Angeles, Calif., *Brennstoff.* Sägemehl wird in einer erhitzten Form der Pressung unterworfen, wodurch gewisse organ. Bestandteile in Freiheit gesetzt werden u. als Bindemittel für die Sägemehlteilchen wirken. (**Can. P. 259 438** vom 15/10. 1924, ausg. 30/3. 1926.) OELKER.

Emile Baptiste Gustave Bascou, Paris, *Vorbehandlung eines Bindemittels für feste Brennstoffe* aus einem Gemisch von dehydriertem Pech u. rohem Petroleumteerpech, dad. gek., daß die geschmolzene Mischung zwecks Körnchenbildung in feinen Strahlen in k. W. gegossen wird. — Die unter Verwendung dieses Bindemittels hergestellten Briketts sind gegen Feuchtigkeit sehr widerstandsfähig u. halten im Feuer gut zusammen. (**D. R. P. 433 734** Kl. 10b vom 26/3. 1924, ausg. 10/9. 1926. F. Prior. 10/4. 1923.) OELKER.

Stettiner Chamotte-Fabrik Akt.-Ges. vorm. Didier, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zum ununterbrochenen Betrieb von Öfen zur Erzeugung von Gas und Koks*, dad. gek., daß ein Teil der gesamten in den Entgasungsraum einzuführenden Kohlenmenge bis dicht über den Erweichungspunkt der Kohle vorbeheizt u. der andere Teil der Kohlenmenge als Frischkohle eingeführt wird. — Ein Hängenbleiben der Kohle in dem oberen Raum des Entgasungsraumes wird vermieden. (**D. R. P. 434 086** Kl. 10a vom 27/3. 1924, ausg. 18/9. 1926.) OELKER.

Zeche Mathias Stinnes und **Anton Weindel**, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Zerlegung von Steinkohlenurteer ohne Destillation in seine Bestandteile*, dad. gek., daß man den rohen Urteer mit Bzn. bei gewöhnlicher Temp. u. unter Rühren zusammenbringt, die nach einiger Zeit unl. abgeschiedenen Asphaltstoffe entfernt, die Lsg. der fl. Urteerbestandteile in Bzn. von diesem durch Dest. befreit u. gegebenenfalls den fl. Rückstand noch weiter durch Behandeln mit schwächerem als 60%ig. A. in der Wärme in Neutralöle u. Phenole zerlegt. — Das Verf. vermeidet die Anwendung der teueren NaOH u. ist, da alle Lösungsmm., wie Bzn. u. A., restlos wiedergewonnen werden, sehr wirtschaftlich. Die Aufarbeitung des von den Asphaltstoffen befreiten *Urteers*, leicht bewegliche Fl., $D.^{25}$ 0,99, erfolgt in der im D. R. P. 433 268; C. **1926**. II. 2028, beschriebenen Weise. Will man die *Phenole* nach der Trennung von den *Neutralölen* zu *therapeut. Zwecken* verwenden, so dest. man sie vorteilhaft noch einmal. (**D. R. P. 433 455** Kl. 12q vom 5/9. 1923, ausg. 4/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Zeche Mathias Stinnes, Essen-Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung hochwirksamer Phenole aus Steinkohlenurteer.* Man dest. den Urteer, fängt die Fraktion Kp. 220—300° besonders auf u. trennt in dieser die Phenole von den Neutralölen, z. B. nach dem Verf. des A. P. 1 528 313; C. **1925**. I. 2745 durch Verrühren mit schwächerem als 60%ig. A. in der Wärme. — Diese Phenole haben gegenüber gewöhnlichen Steinkohlenteer-

phenolen, *Lysol* u. $HgCl_2$ eine wesentlich stärkere Desinfektionswrkg. Während z. B. eine 0,1%ig. $HgCl_2$-Lsg. nach einer Einw. von 4 Minn. das Wachstum von Colibakterien nicht verhindert u. eine 1%ig. Lysollsg. nach 1 Min. keinen Einfluß auf das Wachstum von *Coli-* oder *Paratyphus*bakterien hat, töten 0,25%ig., 0,5%ig. u. 1,0%ig. Lsgg. der *Urteerphenole* diese Bakterien in erheblich kürzerer Zeit als 1 Min. ab. Für gewisse Zwecke kann die Fraktion der hochsd. Phenole des Urteers noch weiter zerlegt werden. Die in W. swl. Urteerphenole werden entweder in Form von Seifenemulsionen oder in organ. Lösungsmm. gel. verwendet. Man kann sie auch in Verb. mit anderen bekannten Desinfektionsmitteln benutzen. (**E. P. 219 699** vom 25/7. 1924. Auszug veröff. 17/9. 1924. D. Prior. 27/7. 1923. **F. P. 583 523** vom 9/7. 1924, ausg. 16/1. 1925. D. Prior. 27/7. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Heinrich Preller, Berlin-Friedenau, *Verfahren zur Trennung und Gewinnung von Erdöl aus Ölsanden, Bitumen aus Ölkreide, Ölschiefer, Kohlen usw.* Das Verf. nach Pat. 400122 wird dahin abgeändert, daß das ölführende Rohgut zunächst im Gegenstrom mit W. in der Wärme zwecks Abscheidung der gröberen Ölteile u. Sedimentierung der gröberen Mineralteile gewaschen u. daß gleichzeitig die während dieses Vorwaschprozesses in größeren Mengen fein suspendierten Ton- oder sonstigen Gesteinsteilchen, die noch von Öl umschlossen sind, durch die regulierbare Wasserströmung zwecks Nachwaschung in Gefäße von wesentlich größeren Querschnitt überführt werden, wo bei dem dort sehr langsamen Abstieg der Fl. auch die feineren Ölteilchen Gelegenheit finden, aufzusteigen. — Ölverluste werden fast völlig vermieden. (**D. R. P. 433 978** Kl. 1a vom 30/8 1922, ausg. 15/9. 1926. **Zus. zu D. R. P. 400122; C. 1926. I. 3447.**) OE.

George Kolsky, Jersey City, N. J., V. St. A., *Umwandlung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffölen in niedrig siedende gesättigte Öle.* Man erhitzt die hochsiedenden Öle in Ggw. von einem Ammoniumsalz, z. B. NH_4Cl, u. fein verteilten Metallen auf eine zwischen 300—800° F. liegende Temp. (**A. P. 1 598 973** vom 27/11. 1925, ausg. 7/9. 1926.) OELKER.

Union Oil Company of California, Los Angeles, V. St. A., *Entfärben von Erdöldestillaten.* (**D. R. P. 433 754** Kl. 23b vom 23/12. 1923, ausg. 11/9. 1926. A. Prior. 4/4. 1923. — C. **1924.** II. 1761.) OELKER.

Ingenuin Hechenbleikner und **Thomas C. Oliver**, Charlotte, North Carolina, *Behandlung von Petroleum-Raffinationsschlamm.* Zwecks Abscheidung der KW-stoffe u. der sauren Bestandteile aus dem nach der Behandlung des Petroleums mit H_2SO_4 erhaltenen Schlamm unterwirft man letzteren nach Verdünnung mit W. in einem Autoklaven einer Hitzebehandlung bei einer Temp. von etwa 360° F. u. einem Druck von etwa 6 at. (**A. P. 1 599 360** vom 16/3. 1923, ausg. 7/9. 1926.) OELKER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Christian Wegner**, Uerdingen a. Rh.), *Reinigung von Crackbenzinen* u. ähnlichen durch Zers. höher sd. Öle erhaltenen KW-stoffen, bestehend in einer Behandlung mit wasserhaltigem $FeCl_3$. — Man erhält nach der Dest. der so gereinigten Öle wasserhelle, geruchlos bleibende u. nicht verharzende Benzine. (**D. R. P. 433 855** Kl. 23b vom 17/12. 1924, ausg. 13/9. 1926.) OELKER.

De Laval Separator Co., New York, übert. von: **Sidney W. Moss**, Morristown, N. J., V. St. A., *Herstellung gereinigter Asphaltrückstände aus Rohpetroleum.* Man erhitzt das Rohpetroleum in zwei Stufen auf Destillationstemp. u. unterwirft es zwischen der ersten u. zweiten Stufe einer Behandlung in der Zentrifuge, wodurch der größte Teil der unl. Verunreinigungen beseitigt wird. Alsdann dest. man in der zweiten Stufe so weit ab, bis ein asphaltartiger Rückstand verbleibt. Letzterer enthält weniger als 2% Verunreinigungen. (**A. P. 1 599 369** vom 29/9. 1922, ausg. 7/9. 1926.) OELKER.

Karl Bubla, Pilsen, Tschechoslowakei, *Imprägnieren von Holz.* Das Holz wird zunächst unter vermindertem Druck ½ Stde. im Imprägnierkessel belassen, alsdann

eine verd. wss. Lsg. von $HgCl_2$ oder eines anderen Imprägniermittels zugesetzt, ca. $^1/_2$ Stde. unter Druck auf das Holz zur Einw. gebracht, hierauf die Lsg. abgelassen, der Kessel erneut evakuiert, nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stde. eine konz. Lsg. des Imprägniermittels eingeführt, u. das Holz ca. $^1/_2$ Stde. unter einem Druck von 3—7 at mit dieser Lsg. behandelt. — Das Verf. ermöglicht außer einer Ersparnis an Chemikalien eine wesentliche Abkürzung der Imprägnierung. (**A. P. 1 597 010** vom 15/6. 1925, ausg. 24/8. 1926. Tschechoslowak. Prior. 20/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Citizens of the United States of America, übert. von: **Ernest Bateman** und **Ernest Everett Hubert**, Madison, Wisconsin, V. St. A., *Mittel gegen das Vermodern und Schimmeln von rohem und verarbeitetem Holz*, bestehend aus einer wss. Alkaliphenolatlsg. — Man imprägniert das Holz z. B. mit einer wss. Lsg. von Kresol-Na. An der Luft wird das an der Oberfläche des Holzes befindliche Kresol-Na durch die CO_2 zers., wobei das Kresol allmählich verdampft u. Na_2CO_3 zurückbleibt. Die so behandelten Hölzer können z. B. ohne Gesundheitsschädigungen zu Nahrungsmittelbehältern verarbeitet werden, während die schädlichen Bakterien u. Schimmelpilze ausreichend abgetötet sind. (**A. P. 1 598 699** vom 23/5. 1924, ausg. 7/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Texas Gulf Sulphur Co., Bay City, Texas, übert. von: **William Hoffmann Kobbé**, New York, V. St. A., *Imprägnieren und Härten von weichen Hölzern.* Man taucht das bzgl. Weichholz unter die Oberfläche von geschmolzenem *S* bei Tempp. von 140—150° u. läßt es in dem Bade während 5—6 Stdn. bis es vollkommen trocken ist, worauf man es noch weitere 4—5 Stdn. bei 120—125° in dem Bade hält. — Das Holz wird hierdurch gleichzeitig gehärtet u. konserviert. Man kann die Imprägnierung, je nach der anzuwendenden Holzart, in offenen Gefäßen oder unter Anwendung von Vakuum oder Druck oder unter beiden Maßnahmen durchführen. (**A. P. 1 599 135** vom 24/11. 1925, ausg. 7/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Isak Olof Holmer und **Johan Erik Pettersson**, Stockholm, *Einrichtung zum Imprägnieren von Holzwaren* zwecks Verhinderung der B. von Bläue, 1. dad. gek., daß in einem Behälter eine oder mehrere mit geeigneten Greifvorr. versehene Wellen angebracht sind, deren Greifer das zugeführte Holz bei der Umdrehung der Welle erfassen, in die Imprägnierungsfl. tauchen u. unter derselben fortbewegen. — Die Patentschrift enthält weitere 30 Ansprüche. — Mit Hilfe dieser Einrichtung wird eine gleichmäßige u. allseitige Benetzung des Holzes mit den Imprägniermitteln, wie $HgCl_2$, komplexen Hg-Verbb. oder Carbolsäure, ermöglicht u. eine erhebliche Ersparnis an letzteren, sowie eine wirksame Imprägnierung der Hölzer gegen die Blaufäule erzielt. Die einzelnen Teile der Vorr. müssen aus Holz, Ebonit oder anderen, von der Imprägnierfl. nicht angreifbaren Stoffen hergestellt oder damit bekleidet sein. (**D. R. P. 433 838** Kl. 38h vom 21/2. 1924, ausg. 14/9. 1926. Schwed. Priorr. 21/2., 23/3. u. 14/4. 1923. Finnländ. Prior. 28/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Richard von Dallwitz-Wegner, Heidelberg, *Ölprüfung mittels einer rotierenden Schmierfläche*, dad. gek., daß das Lagerstück der rotierenden Schmierfläche durch eine relativ geringe Kraft so genähert wird, daß sich ein von der rotierenden Fläche hervorgerufener Ölstrom dazwischen befindet, der das Lagerstück durch seine Benetzungskräfte von der Schmierfläche zu entfernen sucht, u. aus dem Grade der Entfernung auf die Größe der Benetzungskräfte geschlossen wird. — Aus der Dicke der Schmierschicht kann bei gegebener Viscosität u. Belastung auf die Schmiereigenschaften eines Schmiermittels geschlossen werden. (**D. R. P. 433 374** Kl. 42l vom 5/2. 1925, ausg. 10/9. 1926.) KÜHLING.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 18. Oktober 1926.